

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE FARMACIA**

**COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV)  
CON  
ARILHIDRAZIDAS Y AROILHIDRAZONAS.**

**MEMORIA**

que presenta para optar al grado de  
**Doctor en Farmacia**

**M<sup>a</sup> LUISA CUENCA CAÑAS**

Bajo la dirección de :  
**Prof<sup>a</sup>. Dra. Dña. AFRICA MARTINEZ ALONSO**

**Madrid, 1994**



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
INORGÁNICA Y BIOINORGÁNICA  
FACULTAD DE FARMACIA  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE  
28040 - MADRID - (ESPAÑA)

TELS. 34 - 1 - 394 18 61 / 18 43  
FAX: 34 - 1 - 394 17 86  
TELEX: 41806 - UCFAR

Dña. África Martínez Alonso, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICA: Que la licenciada Dña. M<sup>a</sup> Luisa Cuenca Cañas ha realizado, en el Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia y bajo mi dirección, el trabajo que presenta para optar al Grado de Doctor en Farmacia con el título: "Complejos de oxovanadio (IV) con arilhidrazidas y aroilhidrazonas".

Y para que así conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado.

Madrid, mayo 1994.

Deseo expresar mi agradecimiento a:

- Dra. Doña María Vallet Regí, Catedrática y Directora del Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid.
- Dr. Don Antonio Doadrio López, Profesor Emérito y Catedrático de Química Inorgánica y Bioinorgánica, Director del Departamento cuando se inició este trabajo.
- Dra. Doña Africa Martínez Alonso, Directora de esta Tesis Doctoral
- A todos los compañeros del Departamento, en especial al Dr. Don José Martínez, Dra. Doña Victoria Ragel, Doña María Teresa Méndez y Don Mariano Rodríguez.

A mis padres y hermano  
por apoyarme constantemente

# INDICE

## INTRODUCCION ..... I

### PARTE GENERAL

I.	COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV) .....	2
II.	CARACTERISTICAS BIOINORGANICAS DEL VANADIO .....	17
III.	COMPLEJOS DE ARILHIDRAZIDAS Y AROILHIDRAZONAS CON METALES DE TRANSICION .....	22

### PARTE EXPERIMENTAL

-	MATERIALES Y METODOS ANALITICOS UTILIZADOS .....	33
I.	COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV) CON ISONICOTILHIDRAZIDA E HIDRAZONAS DERIVADAS	
I.A.	<u>Complejos de oxovanadio (IV) con isonicotilhidrazida (INH)</u> .....	37
	<i>I.A.1.- Síntesis</i> .....	37
	<i>I.A.2.- Solubilidad</i> .....	38
	<i>I.A.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar</i> .....	38
	<i>I.A.4.- Espectros infrarrojos</i> .....	38
	<i>I.A.5.- Espectros electrónicos</i> .....	39
	<i>I.A.6.- Resultados</i> .....	47
I.B.	<u>Complejos de oxovanadio (IV) con isonicotinoilhidrazonas</u> .....	51
I.B.1.-	Síntesis y caracterización de los ligandos .....	51
I.B.2.-	Complejos de fórmula $[VO(LH)SO_4] \cdot nH_2O$ .....	66
	<i>I.B.2.1.- Síntesis</i> .....	66
	<i>I.B.2.2.- Solubilidad</i> .....	69
	<i>I.B.2.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar</i> .....	69
	<i>I.B.2.4.- Espectros infrarrojos</i> .....	69

<i>I.B.2.5.- Espectros electrónicos</i>	69
<i>I.B.2.6.- Resultados</i>	87
<b>I.B.3.- Complejos de fórmula <math>[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2].n\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>89</b>
<i>I.B.3.1.- Síntesis</i>	89
<i>I.B.3.2.- Solubilidad</i>	89
<i>I.B.3.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar</i>	90
<i>I.B.3.4.- Espectros infrarrojos</i>	90
<i>I.B.3.5.- Espectros electrónicos</i>	90
<i>I.B.3.6.- Resultados</i>	99
<b>I.B.4.- Complejos de fórmula <math>\text{VOL}_2</math></b>	<b>101</b>
<i>I.B.4.1.- Síntesis</i>	101
<i>I.B.4.2.- Solubilidad</i>	102
<i>I.B.4.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar.</i>	102
<i>I.B.4.4.- Espectros infrarrojos</i>	102
<i>I.B.4.5.- Espectros electrónicos</i>	102
<i>I.B.4.6.- Resultados</i>	110
<b>II. COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV) CON BENZOILHIDRAZIDA E HIDRAZONAS DERIVADAS</b>	
<b>II.A. <u>Complejos de oxovanadio (IV) con benzoilhidrazida (BH)</u></b>	<b>113</b>
<i>II.A.1.- Síntesis</i>	113
<i>II.A.2.- Solubilidad</i>	114
<i>II.A.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar</i>	114
<i>II.A.4.- Espectros infrarrojos</i>	115
<i>II.A.5.- Espectros electrónicos</i>	115
<i>II.A.6.- Resultados</i>	123
<b>II.B. <u>Complejos de oxovanadio (IV) con benzoilhidrazonas</u></b>	<b>127</b>
<b>II.B.1.- Síntesis y caracterización de los ligandos</b>	<b>127</b>
<b>II.B.2.- Complejos de fórmula <math>[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4].n\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>141</b>
<i>II.B.2.1.- Síntesis</i>	141

II.B.2.2.- Solubilidad . . . . .	142
II.B.2.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar . . . . .	142
II.B.2.4.- Espectros infrarrojos . . . . .	142
II.B.2.5.- Espectros electrónicos . . . . .	143
II.B.2.6.- Resultados . . . . .	153
II.B.3.- Complejos de fórmula $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	155
II.B.3.1.- Síntesis . . . . .	155
II.B.3.2.- Solubilidad . . . . .	155
II.B.3.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar . . . . .	156
II.B.3.4.- Espectros infrarrojos . . . . .	156
II.B.3.5.- Espectros electrónicos . . . . .	156
II.B.3.6.- Resultados . . . . .	166
II.B.4.- Complejos de fórmula $\text{VOL}_2$ . . . . .	169
II.B.4.1.- Síntesis . . . . .	169
II.B.4.2.- Solubilidad . . . . .	170
II.B.4.3.- Análisis, momentos magnéticos y conductividad molar . . . . .	170
II.B.4.4.- Espectros infrarrojos . . . . .	170
II.B.4.5.- Espectros electrónicos . . . . .	170
II.B.4.6.- Resultados . . . . .	178
<b>DISCUSION DE RESULTADOS . . . . .</b>	<b>180</b>
<b>CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>218</b>
<b>BIBLIOGRAFIA . . . . .</b>	<b>224</b>

## INTRODUCCION

*El objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio sobre complejos de oxovanadio (IV) con ligandos oxígeno-nitrógeno dadores.*

*Para ello se han sintetizado y caracterizado los compuestos de coordinación resultantes de la reacción entre el cloruro ó sulfato de vanadilo con isonicotilhidrazida y benzoilhidrazida, así como con las aroilhidrazonas derivadas de la condensación de las dos aroilhidrazidas anteriores con aldehidos lineales o cíclicos.*

*Esto nos ha permitido obtener una serie de datos sobre la estequiometría de los complejos en función del tipo de ligando utilizado y de las condiciones de reacción.*

*Los ligandos y los compuestos de coordinación obtenidos se han caracterizado mediante:*

- Análisis elemental, determinación de cloro y vanadio.*
- Características y propiedades físicas: color, solubilidad, conductividad molar y susceptibilidad magnética.*
- Espectroscopía infrarroja.*
- Espectroscopía electrónica.*

*En la **Parte General** de esta memoria se hace referencia a las características de compuestos de coordinación similares a los estudiados así como un resumen de la importancia biológica del vanadio.*

*La **Parte Experimental** detalla la síntesis y caracterización de los ligandos y complejos obtenidos, así como las técnicas de análisis empleadas y los resultados de cada una de las series.*

*Por último en la **Discusión de Resultados** se recoge un estudio global de todos los complejos en función de los datos obtenidos para llegar a las **Conclusiones** que se indican posteriormente.*

*Las referencias **Bibliográficas** utilizadas se incluyen al final de esta memoria.*



## **PARTE GENERAL**

## I.- COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV)

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ) de configuración electrónica externa  $d^1$ . En solución acuosa el catión  $(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$  es característico de este estado de oxidación existiendo un gran número de complejos derivados del mismo, los cuales se pueden aislar, encontrándose entre las más estables e importantes especies de vanadio manteniendo la unidad VO a través de una amplia serie de reacciones.

No obstante, se han aislado una serie de compuestos a partir de oxocomplejos de vanadio en los cuales la unidad  $\text{VO}^{2+}$  ha sido sustituida por los agrupamientos  $\text{VCl}_2^{2+}$  (1),  $\text{VBr}_2^{2+}$  (2) o  $\text{VS}^{2+}$  (3), lo que permite suponer que la reactividad del grupo  $\text{VO}^{2+}$  no es tan baja como se ha considerado.

Los complejos de oxovanadio (IV) son usualmente azul-verdosos y pueden presentar estructura de pirámide cuadrada pentacoordinada u octaédrica distorsionada con índice de coordinación seis. Los compuestos pentacoordinados se unen con facilidad a un sexto ligando convirtiéndose en octaédricos (Fig. 1) (4,5).

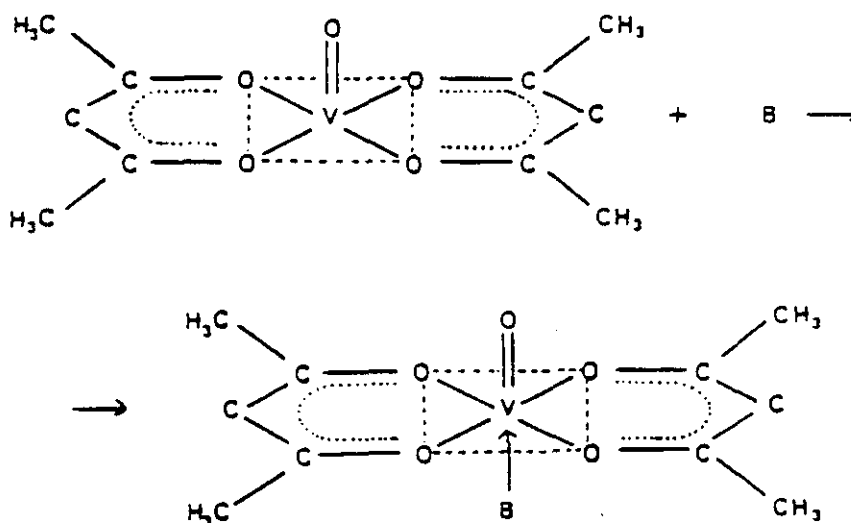


Fig. 1

No obstante se han obtenido complejos de vanadilo con bases de Schiff que presentan coloraciones marrón-verdosas y grises (6,7).

También se han aislado compuestos pentacoordinados cuya estructura ha sido asignada a bipirámide trigonal (8,9), presentando el grupo vanadilo en el plano ecuatorial de la bipirámide. Esta estructura podría justificar, en parte, la dificultad para obtener aductos de dichos complejos.

Los compuestos de oxovanadio (IV) pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, lo que depende en parte de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones de reacción.

El enlace del grupo VO puede considerarse como un enlace múltiple, en el que el enlace  $\pi$  se produce por una donación electrónica  $O \rightarrow V$  del tipo  $p\pi \rightarrow d\pi$ . El carácter aceptor de electrones del vanadio frente al oxígeno del grupo VO se ve afectado frente a ligandos dadores, que aumentan la densidad electrónica sobre el metal y disminuyen sus propiedades aceptoras frente al oxígeno. Este hecho produce una disminución en el carácter de doble enlace  $V=O$ , que puede ser detectado por espectroscopía infrarroja, por el desplazamiento de la banda  $V=O$ , que deberá ser de diferente magnitud según el carácter dador del ligando utilizado.

Por la misma razón los espectros rse y electrónicos del  $VO^{2+}$ , son sensibles a la naturaleza del solvente.

Los compuestos de oxovanadio (IV) son paramagnéticos, presentando, a temperatura ambiente, valores de  $\mu = 1,7-1,8$  M.B., como corresponde a un electrón desapareado ( $d^1$ ).

No obstante, se han aislado complejos de vanadilo con bases de Schiff, ácidos carboxílicos, porfirinas, oximas,... que presentan valores de  $\mu$  anómalos (10). Este hecho ha

sido atribuido a efectos producidos por los ligandos o bien a fenómenos de acoplamiento de spin, como ocurre en los complejos de Cu (II), en el caso de los compuestos dímeros (11).

Las interacciones de tipo ferromagnético son, en general, escasas en complejos de vanadilo, presentandose en algunos compuestos de tipo  $(VO(S_2PX_2)_2)$  ( $X=F$  o  $CF_3$ ), para los cuales Cavell y cols. indican valores de  $\mu=2,25$  y  $2,13$  M.B.

Los compuestos con antiferromagnetismo tienen valores de  $\mu$  a temperatura ambiente inferiores a  $1,68-1,78$  M.B., los cuales disminuyen al descender la temperatura presentando esta característica fundamental los compuestos dímeros de V (IV). En este último caso los datos aportados por los distintos autores permiten considerar que el acoplamiento de spin tiene lugar por dos vías, a través de los átomos puente o bien por interacción directa V-V a través de los orbitales  $d_{xy}$  de átomos adyacentes (12).

En complejos de oxovanadio con oximas (13) se han registrado valores de  $\mu$  anómalos a temperatura ambiente, inferiores al correspondiente a un electrón desapareado. En este caso, aunque los autores no dan datos referidos a la influencia de la temperatura, consideran, en base a datos espectroscópicos, una estructura monómera y atribuyen los bajos valores de  $\mu$  a una deslocalización de la densidad electrónica "d" en la estructura conjugada de los ligandos.

El aducto que forma el  $VO(hfac)_2$ , ( $hfac = \text{hexafluoracetilacetona}$ ), con un radical nitróxido como base, presenta una intensa interacción antiferromagnética, por acoplamiento de spines entre los electrones desapareados del vanadio y la base (14), con un valor de  $\mu$  de  $0,91$  M.B. a temperatura ambiente, disminuyendo a menores temperaturas, mientras que en ausencia de interacción el valor de  $\mu$  es  $1,7$  M.B.

Estos valores de  $\mu$  anómalos tienen ciertas semejanzas con los presentados por compuestos de Cu (II),  $d^9$ , ya que en ambos existe un electrón desapareado. Sin embargo, aun tratándose de complejos con el mismo ligando, las comparaciones son razonables cuando

ambos presentan estructuras similares. En ausencia de suficientes datos cristalográficos, en muchos compuestos de oxovanadio (IV) y Cu (II) con idéntico ligando, no es posible establecer una comparación significativa del grado de interacción magnética.

No obstante, en algunos aspectos pueden establecerse relaciones entre los complejos magnéticamente condensados de estos dos iones metálicos. Mientras que la interacción magnética fuera del plano es bastante significativa en los complejos de Cu (II), no es importante en los de oxovanadio (IV), probablemente debido a la no participación del oxígeno puente del grupo vanadilo en la interacción antiferromagnética. Por otra parte, en la mayoría de los complejos de Cu (II) la interacción se produce a través de los átomos puente, a diferencia del oxovanadio (IV) en cuyos compuestos se pueden presentar dos modos de acoplamiento de spin a través de átomos puente o bien por interacción directa V-V (15), ambos tipos se presentan simultáneamente en ciertos carboxilatos (16).

Desde el punto de vista de la **espectroscopía infrarroja**, las características de los complejos de vanadilo han sido ampliamente estudiadas.

Selbin, Holmes y Mc Glywn (17) realizan un estudio sobre cincuenta y un complejos de oxovanadio (IV), registrando sus espectros infrarrojos en la región de  $5.000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ , tanto en estado sólido como en disolución. De los resultados obtenidos deducen que la frecuencia de tensión del grupo  $\text{V}=\text{O}$  oscila en un margen de  $985 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ , observando además que el efecto de las fuerzas reticulares resulta prácticamente despreciable en el desplazamiento de las frecuencias, ya que esta variación no es superior a  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$  entre un producto sólido y su disolución. Sin embargo, los ligandos unidos al  $\text{VO}^{2+}$  van a ejercer un marcado efecto en las frecuencias de tensión del enlace  $\text{V}=\text{O}$  y las modificaciones que ocasionan permiten deducir las características estructurales y de enlace del compuesto.

El enlace  $\text{V}=\text{O}$  es un enlace múltiple que consta de un enlace  $\sigma$  superpuesto a otro de donación  $p\pi \rightarrow d\pi$  de oxígeno a vanadio. El grado de donación depende de la tendencia que presente el átomo de oxígeno a ceder electrones y el átomo de vanadio a aceptarlos. El oxígeno cede electrones a consecuencia de su elevada densidad electrónica por tener la capa

de valencia llena y ser un átomo de escaso volumen. Esta tendencia a ceder electrones del oxígeno no se modifica por los ligandos coordinados al grupo  $\text{VO}^{2+}$ , mientras que las propiedades aceptoras del átomo de vanadio sí resultan afectadas por los ligandos, ya que al coordinarse estos por intermedio de enlaces  $\sigma$ , aumenta la densidad electrónica en el átomo de vanadio, por lo que presentará menor tendencia a aceptar electrones, resultando menor la donación  $p\pi \rightarrow d\pi$ . Con ello se produce una disminución en la fuerza del enlace, desplazándose a menores frecuencias la vibración de tensión  $\text{V}=\text{O}$ . Por lo tanto, cuanto mayor es la capacidad dadora  $\sigma$  de los ligandos menor será el orden de enlace  $\text{V}=\text{O}$ .

Sathayanaraya y Patel (18) establecen una serie de ligandos por el desplazamiento que estos ejercen en las frecuencias  $\text{V}=\text{O}$ , que resulta análoga a la serie nefelauxética de Jörgensen (Tabla I).

TABLA I

<u>Complejo</u>	<u><math>\nu(\text{V}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}</math></u>
$(\text{VO}(\text{ox}).2\text{H}_2\text{O})$	986
$(\text{VO}(\text{malon}).2\text{H}_2\text{O}).2\text{H}_2\text{O}$	990
$(\text{VO}(\text{mal}).2\text{H}_2\text{O})$	1000
$(\text{NH}_4)_2(\text{VO}(\text{ox})_2).2\text{H}_2\text{O}$	986
$(\text{NH}_4)_2(\text{VO}(\text{malon})_2).3\text{H}_2\text{O}$	988
$(\text{NH}_4)_2(\text{VO}(\text{mal})_2).3\text{H}_2\text{O}$	1003
$(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5)(\text{ClO}_4)_2$	1005
$(\text{VO}(\text{apy})_4)(\text{ClO}_4)_2$	980
$(\text{VO}(\text{DMSO})_5)(\text{ClO}_4)_2$	998
$(\text{NH}_4)_2(\text{VOF}_5)$	940
$\text{K}_2(\text{VOF}_4)$	958

(ox = oxalato; malon = malonato; mal = maleato; apy = antipirina  
y DMSO = dimetilsulfóxido).

En todos los complejos la banda V=O aparece a frecuencias entre 980 y 1005 cm<sup>-1</sup> excepto en los fluorados en los que aparece a menores frecuencias. Este hecho lo atribuyen a la formación de una cadena polímera del tipo V=O...V=O...V=O..., como consecuencia de los efectos inductivos del fluor (19).

También se han caracterizado derivados con bases de Schiff que presentan esta naturaleza polímera (20), con valores bajos de frecuencia para la vibración de tensión del enlace V=O (900-870 cm<sup>-1</sup>). Distintos autores han relacionado este desplazamiento así como el ensanchamiento de las bandas (21, 22), con la naturaleza dímera de los complejos, con puentes V-O-V a través de átomos de oxígeno del ligando.

Para los complejos de vanadilo con ligandos con átomos de O y N dadores se observan en el espectro una serie de bandas características que se asignan a las frecuencias:

---

$\nu_a(\text{V-O})$	580-640 cm <sup>-1</sup>
$\nu_s(\text{V-O})$	350-380 cm <sup>-1</sup>
$\delta(\text{O-V-O})$	400-540 cm <sup>-1</sup>
$\nu(\text{C-O-V})$	1350-1450 cm <sup>-1</sup>
$\nu(\text{V-N})$	310-400 cm <sup>-1</sup>

---

Se ha observado además, que la posición de las bandas asignadas al enlace V=O no solo va a estar relacionada con las características de los ligandos coordinados al vanadio, sino también con la estructura del compuesto. Los complejos de oxovanadio (IV) suelen presentar índices de coordinación cinco y seis. Con el primero, la estructura preferente es pirámide de base cuadrada, aunque el ángulo O-V-X suele ser mayor de 90° ya que el átomo de vanadio no se sitúa en el mismo plano que los cuatro átomos ecuatoriales (23, 24). En este tipo de compuestos, la introducción de un sexto ligando da lugar a la formación de complejos octaédricos, en los cuales se debilita la fuerza y el orden de enlace V=O produciéndose desplazamientos a menores frecuencias de la banda asignada a dicho enlace, siendo más

intenso el desplazamiento a mayor carácter básico de Lewis del sexto ligando, influyendo también factores de impedimento estérico (25).

Caire y col. (4) relacionan en un estudio sobre aductos de bis-acetilacetato de vanadilo con piridinas sustituidas, la cuantía del desplazamiento de la banda asignada al enlace V=O terminal con la posibilidad estructural "cis" o "trans" (Fig. 2), referida a los anillos de acetilacetona. En el isómero trans o axial, que presenta mayor simetría, las bandas asignadas al enlace V-O ligando no están desdobladas, como ocurre en la posibilidad cis o basal, y el desplazamiento a menores frecuencias, con respecto al complejo, es menos acusado. Con respecto a la banda asignada al enlace V=O terminal el desplazamiento a menor número de onda se produce en un margen de  $29 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  para los isómeros axiales, en los basales es del orden de  $41 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados contrastados por los mismos autores con datos cristalográficos, se han observado también en otros aductos (26-28) obtenidos con oximatos, aunque en base exclusivamente a datos espectroscópicos.

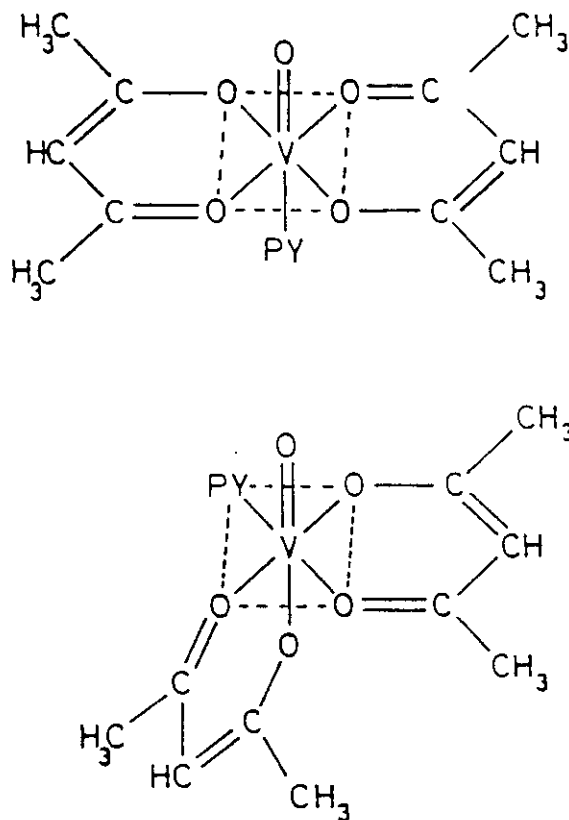
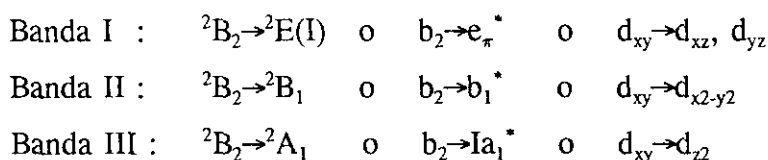


Fig. 2



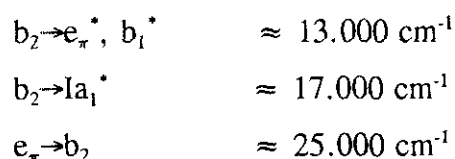
En lo referente a los **espectros electrónicos**, la mayoría de los oxocomplejos de vanadio (IV) estudiados presentan tres bandas de baja intensidad ( $\epsilon \approx 5-100$ ) cuando se registra su espectro, a temperatura ambiente, en la región de  $7.500-30.000 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas comunmente se localizan en unos márgenes de  $11.000-16.000 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $14.500-19.000 \text{ cm}^{-1}$  (II),  $20.000-30.000 \text{ cm}^{-1}$  (III), esta última con frecuencia es enmascarada por bandas de transferencia de carga que son más intensas.

En base al esquema de niveles moleculares propuesto por Ballhausen y Gray (29) para el ión  $(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$  con simetría  $C_{4v}$ , dichas bandas se pueden asignar a las siguientes transiciones (se consideran las distintas notaciones):



Aunque este modelo permite explicar de forma satisfactoria los datos experimentales presentados por muchos complejos de vanadilo, ha sido parcialmente cuestionado en algunos aspectos, pero continua siendo ampliamente aceptado y utilizado (30-32).

Selbin y col. (33), en base a los datos obtenidos con  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , utilizando disolventes con diferente capacidad donadora y operando a temperaturas de  $77 \text{ K}$  establecen un esquema semiempírico según el cual todas las transiciones d-d tienen lugar por debajo de  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ . Considerando que los tres primeros estados excitados se encuentran muy próximos entre sí, proponen el siguiente orden de transiciones:



Estas asignaciones han sido aceptadas por algunos autores para explicar las propiedades espectroscópicas de aductos de oximatos de vanadilo (27), considerando que la

banda I localizada aproximadamente a 12.000-14.000  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la transición  $b_2 (d_{xy}) \rightarrow e_g^* (d_{xz}, d_{yz}), b_1^* (d_{x^2-y^2})$ , siendo la transición al nivel  $e_g^*$  la que más contribuye.

Otros aspectos del modelo de Ballhausen y Gray, cuestionados por Selbin y col. (24), en base a los datos obtenidos con  $\beta$ -dicetonatos de oxovanadio (IV) cuyos espectros electrónicos se registraron a diferentes temperaturas (298 K - 77 K), se refieren a la transición  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  y a la inversión en el orden de energía de los niveles  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xz}, d_{yz}$  con respecto al citado modelo.

Selbin, Maus y Johnson realizan un estudio sobre  $\beta$ -dicetonatos de oxovanadio (IV) (24), registrando los espectros electrónicos en la región 8.000 a 30.000  $\text{cm}^{-1}$ , de los productos disueltos en disolventes no polares ( $\text{CCl}_4, \text{CS}_2, \text{C}_6\text{H}_6$ , etc.) y polares (alcoholes, piridina, etc), así como de los productos en estado sólido por reflectancia o en pastilla de KBr. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla II junto con el tipo de transición a que corresponde cada banda observada. (Fig. 3)

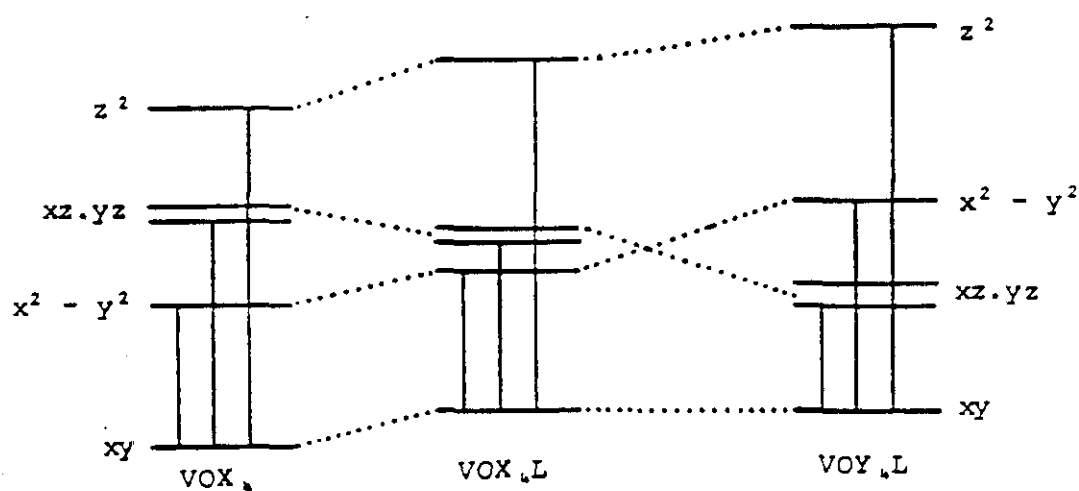


Fig. 3

TABLA II

Espectros electrónicos de  $\beta$  - dicetonatos de  $\text{VO}^{2+}$ .

COMPLEJO		TRANSICIONES (kK)			
		$b_2 \rightarrow b_1$ $xy \rightarrow x^2 - y^2$	$b_2 \rightarrow e^*$ $xy \rightarrow xz, yz$	$b_2 \rightarrow Ia_1^*$ $xy \rightarrow z^2$	Transf. carga $\pi \rightarrow \pi^*$
VO(aca) <sub>2</sub>	1	11,5h	14,6	16,8	25,0
	2	11,5h	15,0	16,8	25,4
	3	---	13,0	17,3	25,0
VO(dpm) <sub>2</sub>	1	11,7h	15,1	16,7	25,0
	2	11,7h	15,0	16,7	25,0
	3	---	12,9	17,0	24,1
VO(bza) <sub>2</sub>	1	12,0h	14,6	16,1	22,0
	2	12,0h	15,1	16,6	22,0
	3	---	13,0	17,1	22,0
VO(dbm) <sub>2</sub>	1	11,5h	14,8	16,4	21,0
	2	11,6h	14,9	16,5	20,8
	3	---	12,9	17,1	20,3
VO(tfa) <sub>2</sub>	2	11,7	14,0	16,9	22,8
	3	---	13,4	16,4	22,4
VO(hfa) <sub>2</sub>	1	10,6	13,2	16,7	21,3
	2	11,0	13,8	16,6	21,0
	3	---	13,5	16,3	20,8

(1 Espectro de reflectancia; 2 espectro en disolvente no polar;  
3 espectro en disolvente coordinante)

El desdoblamiento de los orbitales d del átomo central en coordinación 5 ( $\text{VOX}_4$ ) y en coordinación 6 ( $\text{VOX}_4\text{L}$ ) se indica en la figura 3 en la cual se muestran las transiciones de campo cristalino (transiciones d-d) posibles en cada caso.

Para los casos  $\text{VOX}_4\text{L}$  y  $\text{VOY}_4\text{L}$ , el ligando Y es de campo más fuerte que el X. En presencia de disolventes coordinantes, la banda que corresponde a la transición  $b_2 \rightarrow e_\pi^*$  ( $xy \rightarrow xz, yz$ ) se presenta aproximadamente a 2kK menos que con disolventes no polares, mientras que la banda de transición  $b_2 \rightarrow I a_1^*$  ( $xy \rightarrow z^2$ ) se desplaza a  $\approx 0,5\text{kK}$  más.

Esta inversión de los niveles  $e_\pi^*$  y  $b_1^*$  también se ha considerado en complejos de oxovanadio (IV) con bases de Schiff (34), produciéndose un desdoblamiento de la banda asignada a la transición  $b_2 \rightarrow e_\pi^*$  ( $\approx 15.000\text{-}17.000 \text{ cm}^{-1}$ ) en aquellos compuestos con mayor grado de desviación de la simetría  $C_{4v}$ , como consecuencia de la pérdida de la degeneración entre los dos niveles  $e_\pi^*$ .

Es evidente, por tanto, que no hay razón para considerar que sólo un esquema sea totalmente satisfactorio para todos los casos ya que en función de la naturaleza de los ligandos y las desviaciones de la simetría regular los niveles pueden cruzarse entre sí en los diferentes complejos.

Pievesana y Selbin (35) registran los espectros electrónicos e infrarrojos de complejos de oxovanadio (IV) y oxovanadio (V) de elevada simetría operando a las temperaturas del  $\text{N}_2$  líquido y del He líquido. Los complejos de oxovanadio (IV) estudiados son:  $(\text{NH}_4)_3\text{VOF}_5$ ;  $(\text{TMA})_3\text{VO}(\text{SCN})_5$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{TEA})_2\text{VOCl}_4$  y  $(\text{TEA})_3\text{VOCl}_3(\text{OSO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . De oxovanadio (V) preparan los complejos  $\text{K}_2\text{VOF}_5$  y sales de  $\text{VOF}_5^{2-}$  con los cationes orgánicos (TMA = trimetilamonio; TEA = trietilamonio).

En todos los compuestos se manifiestan varias bandas en el espectro, atribuyendo todas aquellas cuyas frecuencias son inferiores a  $20.000 \text{ cm}^{-1}$  a transiciones d-d, aunque alguna transición de este tipo, y concretamente la  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ , que produce bandas entre  $35.000$  y

50.000  $\text{cm}^{-1}$ , queda encubierta por otras transiciones de transferencia de carga o intraligando las cuales son mucho más intensas.

La interpretación de estos autores para las diferentes bandas es la siguiente:

### **Banda I** ( $\approx 13.800 \text{ cm}^{-1}$ )

Se debe a transiciones  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  o  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ . Esta banda se desdobla en algún complejo en dos componentes lo que atribuyen a dos causas:

- De origen electrónico, ya que el nivel superior es doblemente degenerado en simetría  $C_{4v}$ , pero se desdobla en dos niveles en el caso de las simetrías  $C_{2v}$  o inferiores.
- De origen vibracional, ya que el movimiento vibracional de la tensión  $V=O$  a lo largo del eje  $z$ , afecta a los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  desdoblándose en dos para la simetría  $C_{4v}$ .

### **Banda II** ( $\approx 14.800 \text{ cm}^{-1}$ )

Se atribuye a transiciones  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  o  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  y en simetría  $C_{2v}$   $a_2 \rightarrow a_1$ .

Comparando las frecuencias que presenta esta banda para diversos complejos  $VOX_4$ , se aprecia que el campo axial es igual en todos ellos (a consecuencia del fuerte enlace  $V-O$ ) y sólo varía el campo ecuatorial con el ligando  $X$ . Pero al introducir un sexto ligando en posición trans al oxígeno oxo, se producen cuatro efectos:

- Se rebajan las energías de enlace individuales de los restantes enlaces por repulsiones de los ligandos y de los pares electrónicos.
- Se debilita específicamente el enlace  $V=O$ , ya que el ligando en trans utiliza una fracción de los orbitales que se usan para el enlace con el oxígeno en los complejos pentacoordinantes ( $d_{z^2}$ ,  $p_z$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ).

c) Refuerza el enlace  $\sigma$  ecuatorial con el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , y es posible un mayor solapamiento  $\sigma$  de orbitales de los ligandos ecuatoriales con ese orbital, cuando aquellos ligandos se fuerzan, por efecto del ligando en trans, a desplazarse hacia arriba y quedan más próximos al plano normal al enlace  $V=O$ , aproximándose más a  $90^\circ$  el ángulo  $O=V-L$ .

d) Debilita los enlaces  $\pi$  entre los orbitales  $p_x$  de los ligandos ecuatoriales y los orbitales  $d_x$  del vanadio.

De acuerdo con los desplazamientos de las frecuencias de esta banda constituye una serie de ligandos que sigue el orden  $Cl^- < DMSO < N_3^- < F^- < H_2O < SCN^- < CN^-$ .

Esta banda no se desdobra ya que se trata de una transición entre un nivel no enlazante y no degenerado ( $d_{xy}$ ) y un orbital antienlazante no degenerado ( $d_{x^2-y^2}$ ), ninguno de los cuales participa en el enlace  $V=O$ .

#### **Bandas de transferencia de carga ( $> 20.000\text{ cm}^{-1}$ )**

Deben ser de ligando a metal para bajas energías y de metal a ligando en energías elevadas (para ligandos con orbitales  $d$  vacíos) junto con transferencias de carga del oxígeno oxo al metal. En el caso de ligandos poliatómicos ( $N_3^-$ ,  $SCN^-$ , etc.) se producen además transiciones intraligando en el ultravioleta lejano. En el caso de complejos fluorados no se producen transiciones metal-ligando, ya que el fluor no tiene orbitales vacíos.

Sathyanarayana y Patel (31) registran los espectros electrónicos de los oxalatos complejos de oxovanadio (IV)  $VO.C_2O_4.2H_2O$  y  $VO.C_2O_4.4H_2O$ .

En la región del visible se aprecia una banda a  $780\text{ m}\mu$  ( $\epsilon=27,5$ ) y un hombro a  $600\text{ m}\mu$  ( $\epsilon=7,2$ ). Si se acepta el modelo de Ballhausen-Gray (29) y simetría  $C_{4v}$ , los orbitales  $d$  del vanadio se desdoblan en la forma que se indica en la figura 4.

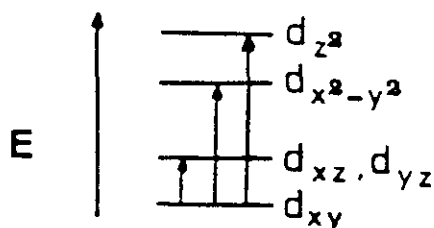


Fig. 4

Cabe esperar que se produzcan tres bandas correspondientes a transiciones d-d desde el orbital  $d_{xy}$ , ocupado con un electrón, a los restantes vacíos. La banda de  $780 \text{ m}\mu$  debe corresponder a una transición  $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$  y la de  $600 \text{ m}\mu$  a una transición  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . No se aprecia la banda correspondiente a la transición  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ , pues se solapa con espectros de transferencia de carga en la zona ultravioleta. En esta región se manifiestan bandas a  $< 220 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon > 10.000$ ) y hombro a  $240 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 3.000$ ), que atribuyen a transferencias de carga del grupo  $V=O$ . La banda a  $< 220 \text{ m}\mu$  debe corresponder a una transición de un electrón de orbitales  $p_x$  del oxígeno a orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  del vanadio y el hombro a  $240 \text{ m}\mu$  a transferencia al orbital  $d_{xy}$ .

Se han efectuado por varios autores espectros electrónicos de complejos de  $VO^{2+}$  con  $\beta$ -cetoiminas. Ramaiah y Martin (36) obtienen complejos de vanadilo con benzoilacetona-propilendiimina y acetilacetona-propilendiimina; en sus espectros electrónicos aprecian bandas intensas a  $294\text{-}347 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 17.000\text{-}25.000$ ) que atribuyen a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Wasson y col. (37) han revisado los resultados de varios modelos de niveles para oxocomplejos de V (IV) de baja simetría, estableciendo un esquema de clasificación de niveles,  $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$ , que solo modifica el propuesto por Ballhausen y Gray para complejos de simetría  $C_{4v}$  en el desdoblamiento de los niveles  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ . En base a dicho esquema se han interpretado los espectros electrónicos de compuestos dímeros de oxovanadio (IV) con benzoilhidrazonas (15) y con ligandos macrocíclicos (38).

En  $\alpha$ -hidroxicarboxilatos de oxovanadio (IV), con disposición trans de los ligandos y estructura de bipirámide trigonal distorsionada según se deduce de los datos cristalográficos (39), se observan cuatro bandas en los espectros electrónicos entre 12.000 y 25.000  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que solo tres se registran en un margen de frecuencias semejante, para el  $\alpha$ -hidroxicarboxilato en disposición cis cuyos datos cristalográficos, similares a los de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  y  $\text{VO}(\text{bzac})_2$ , permiten suponer una disposición estructural de pirámide de base cuadrada. En base a estos datos los autores suponen un desdoblamiento de los niveles  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  para las estructuras de bipirámide trigonal o intermedias entre esta y la pirámide cuadrada.



## II.- CARACTERISTICAS BIOINORGANICAS DEL VANADIO

La importancia del vanadio a nivel biológico ha aumentado en estos últimos años al haberse determinado la presencia de este elemento en varios tipos de vida marina y también en formas de vida superiores. Puede considerarse un nutriente esencial por estar implicado en diferentes procesos bioquímicos, tales como oxidación de fosfolípidos, metabolismo del azufre o biosíntesis del colesterol (40, 41).

El vanadio es un elemento traza que está presente en casi todos los organismos vivos (40). El hombre ingiere de 1 a 2 mg al día. La carga corporal se ha cuantificado en 100 - 200 mcg. La mayoría de los tejidos contienen trazas de vanadio. El riñón es el tejido que lo contiene en mayores proporciones. Se encuentra en cantidades importantes en hígado y hueso (42). El vanadio penetra también por pulmón y se excreta por orina en su mayor parte, y en menor proporción por heces. También se ha visto que se excreta en la leche y pasa al recién nacido (40).

Los tunicados de la clase Ascidia concentran el vanadio del agua del mar y lo almacenan en células especializadas denominadas vanadocitos, en las que el vanadio se encuentra dentro de vacuolas denominadas vanadóforos donde se mantiene principalmente en estado trivalente (V-III) sensible al aire. La utilidad del vanadio (III) para estos organismos no se ha determinado, aunque se ha sugerido que puede producir especies parecidas a los peróxidos tras exposición al medio aerobio, en el que viven estos organismos. Tales reactivos producidos tras la lisis del vanadocito como consecuencia de una pequeña herida, podrían impedir la invasión bacteriana así como cerrar heridas por esclerotización de tejido circundante (43).

El vanadio, tanto vanadio (IV) como vanadio (V), se une a la apotransferrina sérica de la rata formando complejos 2:1 metal-proteína en las que el vanadio se encuentra en estado de oxidación (IV) En muestras de tejido de hígado, bazo y riñón se obtuvieron señales similares, lo que sugiere la existencia de un complejo  $\text{VO}^{2+}$  intracelular con la ferritina (44).

La mayor parte de los estudios apoyan la idea de que el vanadio en la dieta es esencial para el crecimiento de varios organismos. La alimentación de pollos con una dieta conteniendo menos de  $10 \mu\text{g}$  de vanadio/g. llevó a un menor crecimiento de las plumas de las alas y la cola. Igualmente la deficiencia de vanadio puede llevar a anomalías en el desarrollo óseo, ya que promueve la mineralización de los huesos y dientes durante el desarrollo de los animales (40). Se supone que este elemento contribuye al proceso de biomineralización reemplazando los aniones  $\text{VO}_4^{3-}$  a los aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  (ambos tetraédricos) en determinados sitios específicos (45).

Su déficit provoca aumento del colesterol plasmático y un descenso de triglicéridos, jugando por tanto un papel importante en el metabolismo lipídico (40).

El vanadato ( $\text{H}_2\text{VO}_4^- / \text{HVO}_4^{2-}$ ) ha sido usado para inhibir un gran número de ATP-*asas* y enzimas que hidrolizan ésteres fosfato. Las similitudes de vanadato y fosfato en términos de geometría, carga, longitud de enlace y capacidad para adoptar una coordinación de bipirámide trigonal, probablemente explican la eficacia del vanadato como un inhibidor de muchas enzimas ligadoras de fosfato (46).

Parece que el vanadato inhibe específicamente aquellas ATP-*asas* que forman un intermediario enzimático fosforilado covalente durante el ciclo de reacción enzimática. El vanadato inhibe la (Na,K) ATP-*asa*, las fosfatasas ácida y alcalina, etc (47,48).

El vanadato necesita Mg y K para producir la inhibición de la (Na, K) ATP-*asa* (49).

El vanadato se reduce en los glóbulos rojos a ión vanadilo por el glutatión intracelular. El vanadilo libre es normalmente inestable con respecto a la oxidación, pero parece ser

estable cuando se compleja con proteínas intracelulares o moléculas más pequeñas. El vanadilo inhibe la (Na, K) ATP-asa y la fosfatasa alcalina, esta última de manera más efectiva de lo que lo hace el vanadato.

Parece que en algunos casos el vanadato activa enzimas. Sin embargo, es probable que este sea un efecto indirecto que resulte de la inhibición por el vanadato de procesos reguladores (48).

El vanadato tiene otras acciones como:

- Inhibe la glucosa-6-fosfatasa, así como otros sistemas enzimáticos del metabolismo de carbohidratos.
- Aumenta la contractilidad miocárdica en ciertas especies.
- Presenta un potente efecto vasoconstrictor in vitro.
- Produce diuresis y natriuresis en ratas.
- En enfermos maniaco-depresivos se vieron niveles altos de vanadio en períodos de crisis que volvían a ser normales cuando el paciente se recuperaba.

En cuanto a los efectos tóxicos del vanadio se ha visto que en trabajadores expuestos a altos niveles de vanadio se produce irritación del tracto respiratorio, catarro nasal y hemorragia de la mucosa nasal así como irritación de garganta. También se producen rinitis, bronquitis, asma bronquial y neumonía. La rápida instauración y amplitud de los síntomas respiratorios podrían deberse a reacciones de sensibilidad de los trabajadores.

También se han descrito lesiones cutáneas eczematosas, síntomas de irritación del tracto gastrointestinal y conjuntivitis.

Además los niveles tóxicos del vanadio pueden afectar a distintos procesos metabólicos:

- Inhibición de la fosforilación oxidativa.
- Reducción del colesterol plasmático.
- Aumento en los triglicéridos plasmáticos.

- Estimulación de la MAO.

El vanadio se acumula en los testículos, produciendo alteraciones en los espermatozoides y alterando la función reproductora (40).

Algunas bacterias fijadoras de  $N_2$  atmosférico tienen una nitrogenasa que contiene vanadio en lugar de molibdeno. La forma de la enzima que contiene vanadio es similar a la que contiene molibdeno, pero es codificada por genes diferentes (50).

*El vanadio es acumulado por la Amanita muscaria y ha sido aislado de un alga (50).*

El vanadio aparece en otro enzima: la vanadio bromoperoxidasa (V-BrPO). Esta enzima fue aislada del alga marina *Ascophyllum nodosum* y cataliza la brominación de monoclorodimedona (MCD) usando peróxido de hidrógeno como oxidante. Se caracteriza por tener un ión sencillo de V (V) por subunidad, que puede ser separado por diálisis a bajo pH frente a EDTA, obteniéndose enzima inactivo.

La V-BrPO solo cataliza la desprotonación de  $H_2O_2$  en presencia de  $Br^-$  o  $I^-$ . El  $I^-$  favorece la reacción catalasa más eficientemente que el  $Br^-$ , reflejando el mayor potencial de oxidación del  $I^-$  (51).

En algunos vegetales se han desarrollado una serie de sistemas a fin de evitar los posibles efectos tóxicos del vanadio. Así las unidades finales de ácido poligalacturónico (componente poliurónico de las paredes celulares), son oxidadas por metavanadato (V) para dar ácido fórmico e iones de oxovanadio (IV) coordinados con la matriz polimérica. Esta reacción permite la obtención de vanadio en una forma catiónica y/o previene la acumulación de vanadio (V) que es responsable de efectos inhibitorios (52).

El oxovanadio (IV) se acumula en raíces de plantas y da complejos con componentes de peso molecular alto o bajo. En general, parece que al principio el oxovanadio está asociado con componentes de bajo peso molecular que tienen lugares de unión metálicos o-

difenolato, que forman complejos quelatos bastante estables con este ión. Sin embargo, en presencia de elevada ingesta del ión, la concentración del ligando en las raíces no sería suficientemente alta como para permitir la completa complejación de  $VO^{2+}$ . En este caso están implicados también componentes macromoleculares tales como macromoléculas de poligalacturonato o similares en la unión metálica e inmovilización de los iones (53).

El vanadio está muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela, y se puede separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV) (50). Las porfirinas de vanadio, que contienen el ión  $VO^{2+}$ , se piensa que son productos secundarios formados durante la fosilización de porfirinas metálicas y compuestos de vanadio inespecíficos o sus precursores (41). Trazas de este metal contaminante afectan críticamente algunos de los procesos en refinería, por lo que debe ser eliminado de los crudos (54).

### III.- COMPLEJOS DE ARILHIDRAZIDAS Y AROILHIDRAZONAS CON METALES DE TRANSICION

La química de coordinación de hidrazidas e hidrazonas está siendo ampliamente investigada en los últimos años debido a su actividad farmacológica, su uso en química analítica como agente de extracción de metales (55), o su actividad biológica, especialmente como inhibidores de la acción catalítica de diferentes enzimas (56).

Desde el punto de vista bioinorgánico han sido empleadas en la preparación de varios heterociclos (57), siendo utilizadas como ligandos N y O dadores (N-imino y O-fenólico y/o enólico-cetónico) a fin de obtener posibles modelos moleculares que reflejen la unión de los metales a las proteínas (58).

La actividad tuberculostática de las arilhidrazidas  $R-CO-NH-NH_2$  y aroilhidrazonas  $R_3-CO-NH-N=CR_1R_2$  se atribuye a su capacidad de formar quelatos estables con iones de metales de transición presentes en el interior de la célula, o en líquidos biológicos, inhibiendo de ese modo las reacciones enzimáticas catalizadas por los mismos (59). Su actividad tuberculostática depende fundamentalmente de su estructura, presentando en general menores efectos tóxicos las hidrazonas respecto a las hidrazidas de partida debido al bloqueo del grupo  $-NH_2$ .

Tanto las arilhidrazidas como las aroilhidrazonas, derivadas de la condensación de arilhidrazidas con compuestos orgánicos con grupos carbonilo, son capaces de dar lugar a un tautomerismo ceto-enólico (figura 5), coordinándose a los metales de transición en ambas formas a través de los átomos oxígeno-acilo y/o N-imino (figura 6).

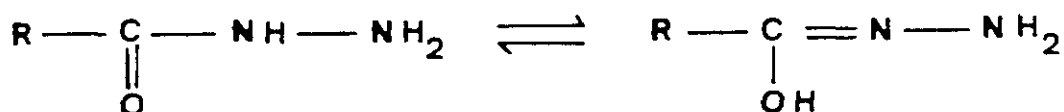


Fig. 5

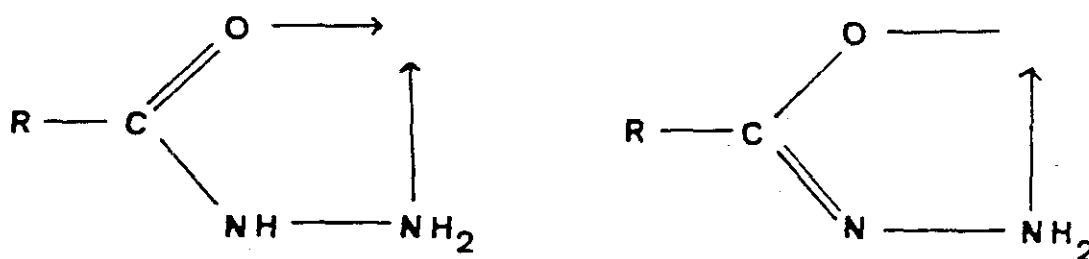


Fig. 6

En función del pH del medio, estos ligandos pueden actuar como ligandos neutros o aniónicos, produciéndose la pérdida de un protón en el grupo amido (-CO-NH-) del ligando coordinado (60). Esta pérdida de protón parece en principio más favorable en aroilhidrazonas que en arilhidrazidas ya que la condensación de -NH<sub>2</sub> terminal de estas últimas con aldehidos o cetonas, debería hacer más lábil el protón del grupo -CO-NH- favoreciendo la unión del ligando en su forma enólica (61).

Aroilhidrazonas del tipo R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=N-NH-COR<sub>3</sub> reaccionan con metales de transición divalentes formando quelatos metálicos de carácter neutro (figura 7.a) o catiónico (figura 7.b) (62).

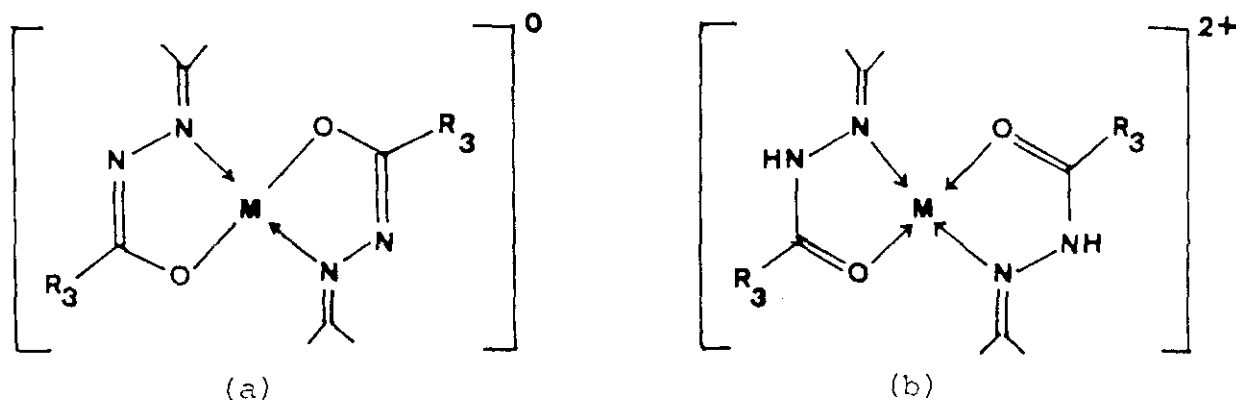
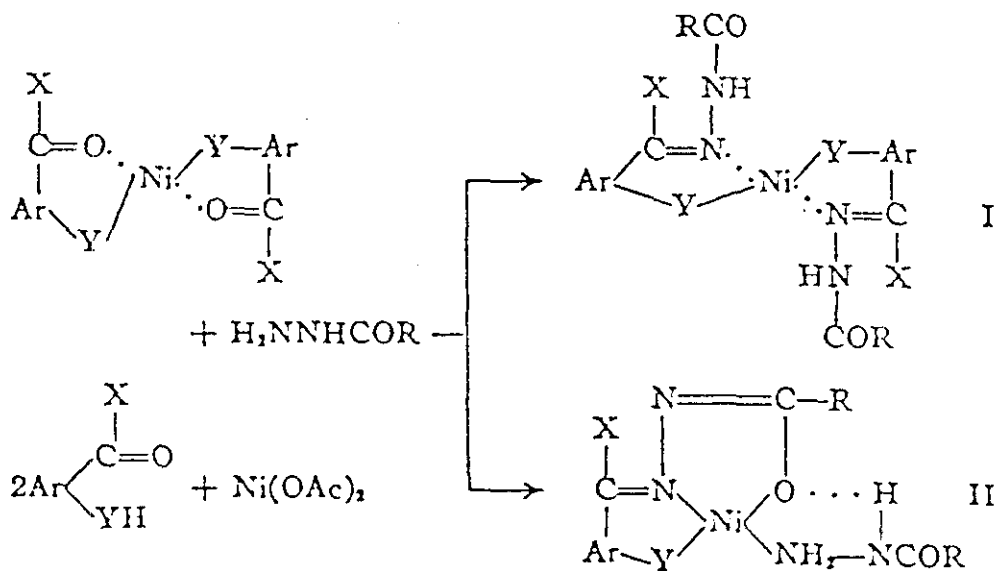


Fig. 7

Sacconi (63) estudió la reacción de hidrazidas y o-oxi y o-aminoaldehidos y cetonas aromáticas con acetato de Ni (fig. 8) ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{X}=\text{H}$ ;  $\text{Y}=\text{O}$ ;  $\text{R}=\text{alquil, fenil, fenilalquil}$ ), observando que de acuerdo con la naturaleza del grupo R, se formaban complejos simétricos paramagnéticos iónicos (I) o complejos diamagnéticos bicíclicos planares (II).



$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{X}=\text{H}$ ;  $\text{Y}=\text{O}$ ;  $\text{R}=\text{alquil, fenil y fenil-alquil}$

Fig. 8

La tendencia a formar complejos bicíclicos tipo II aumentaba con la aromaticidad del grupo R. Por otro lado, la aromaticidad de los grupos R es paralela con la tendencia a la enolización de los grupos  $\text{R}-\text{CO}-$ , i.e., con la tendencia del átomo de oxígeno carbonilo a asumir una carga negativa extra de acuerdo con el esquema  $=\text{RC}-\text{O}^-$ . Si se trata de o-aminoaldehidos ( $\text{Y}=\text{NH}$ ), se forman complejos tipo II (figura 8) o III (fig. 9).

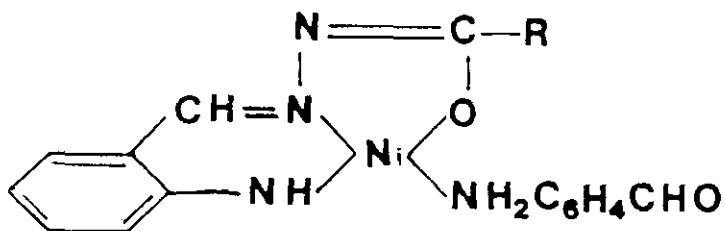


Fig. 9



El estudio sobre los espectros infrarrojos de complejos de hidrazidas con metales de transición proporciona una importante información sobre la naturaleza de la unión del ligando al átomo central. Las asignaciones más importantes se centran en el agrupamiento amido: amida I (C=O), amida II (C-N + NH) y NH<sub>2</sub>. Las vibraciones de estos enlaces van a sufrir desplazamientos de su frecuencia cuando se produce la unión del ligando al metal.

Bellamy (64) atribuye las bandas producidas por el agrupamiento amido secundario a las siguientes frecuencias:

---

NH libre (trans)	3480-3440 cm <sup>-1</sup> (m)
NH libre (cis)	3435-3395 cm <sup>-1</sup> (m)
NH unido (trans)	3320-3270 cm <sup>-1</sup> (m)
NH unido (cis)	3180-3140 cm <sup>-1</sup> (m)
NH unido (cis-trans)	3100-3070 cm <sup>-1</sup> (d)
C=O (Amida I)	1680-1630 cm <sup>-1</sup> (f)
C-N + NH (Amida II)	1570-1515 cm <sup>-1</sup> (f)
Amida III	aprox. 1270 cm <sup>-1</sup> (m)
NH (Amida V)	aprox. 720 cm <sup>-1</sup> (m)
Amida IV y VI	aprox 620 cm <sup>-1</sup> y 600 cm <sup>-1</sup> (m)

---

El hecho de que la banda C=O se presente a menores frecuencias con respecto a este agrupamiento en cetonas, es atribuido por Bellamy al efecto tautómero que se produce con la forma enólica.

Las hidrazidas presentan dos centros posibles de coordinación, el oxígeno del grupo carbonilo y el nitrógeno del grupo amino terminal. La actuación de la hidrazida como ligando monofuncional tendría lugar preferentemente a través del oxígeno carbonílico, debido a la mayor densidad electrónica del átomo de oxígeno (65). Por otra parte es improbable la

coordinación a través del nitrógeno aislado, ya que la naturaleza básica del nitrógeno se encuentra disminuida por el grupo carbonilo.

La coordinación al metal por el átomo de oxígeno, tiende a disminuir el carácter de doble enlace del grupo carbonilo, produciendo en el infrarrojo un desplazamiento de esta banda a frecuencias más bajas. Al mismo tiempo se incrementa el carácter de doble enlace C=N, por lo que esta frecuencia se desplaza a mayores valores.

Si la coordinación del ligando al metal se produce a través del NH<sub>2</sub> terminal, los desplazamientos de las frecuencias en el infrarrojo son inversos a las anteriores.

Cuando el ligando actúa como bidentado en su unión al metal, se observa una disminución de ambas frecuencias (C=O y N-H) en el espectro en relación a los valores que presenta el ligando libre.

Yongxiang y col. (66) sintetizan una serie de complejos de acetilferroceno-benzoilhidrazona con lantánidos de fórmula general M(HL)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O. En ellos, el residuo hidrazona actúa como ligando neutro bidentado coordinándose al ión metálico a través del átomo de oxígeno carbonilo y el átomo de N azometano. El espectro I.R. de estos complejos es similar al del ligando libre, registrándose como bandas características las de los agrupamientos amida I (C=O), azometano (C=N) y amida II. Por lo general las bandas (C=O) y (C=N) se desplazan 30-50 y 15-25 cm<sup>-1</sup> respectivamente, a menores frecuencias comparado con el ligando libre.

Gang y col. (67) obtienen complejos de una hidrazona derivada del acetilferroceno con metales de transición, de fórmula general M(H<sub>2</sub>L)Cl<sub>2</sub> en los que el ligando se coordina en forma ceto a iones de metales de transición utilizando como sales de partida sus cloruros.

Las bandas debido a  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{C=O})$  (amida I) no desaparecen y las bandas que proceden de  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C=N})$  se desplazan a menores frecuencias en 30-45 y 50-70 cm<sup>-1</sup> respectivamente, mientras la banda  $\nu(\text{N-N})$  se desplazó 1-7 cm<sup>-1</sup> a mayores frecuencias.

Obtienen también complejos de fórmula general ML cuyos espectros I.R. muestran cambios significativos comparados con los del ligando libre. Las bandas debido a vibraciones de los enlaces NH y C=O (amida I) desaparecen, pero se observan dos nuevas bandas alrededor de 1590 y 1275  $\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a los modos de vibración de los grupos C=N-N=C conjugado y C-O. Estos autores suponen que el ligando experimenta enolización en solución, reaccionando entonces con el ión metálico, y desplazándose la banda (C=N) a menores frecuencias (45-64  $\text{cm}^{-1}$ ) mientras que la banda (N-N) se desplazó a mayores frecuencias aproximadamente 5  $\text{cm}^{-1}$ . Los cambios de frecuencia de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{N}-\text{N})$  apoyan la coordinación del átomo de N azometano.

Gang y col. (68) obtienen otra serie de complejos de acetilferroceno-m-nitrobenzoilhidrazona con lantanidos de fórmula general  $\text{LnL}_3$  en los que el ligando se une en forma enol. Como en el caso anterior, las bandas correspondientes a las vibraciones de enlace N-H y C=O no aparecen en los complejos. En su lugar aparecen nuevas bandas alrededor de 1607 y 1246  $\text{cm}^{-1}$  que se pueden asignar a los modos de vibración de los grupos -C=N-N=C- y C-O. La banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplaza a menores frecuencias (aprox. 20  $\text{cm}^{-1}$ ) mientras la banda  $\nu(\text{N}-\text{N})$  se desplaza a mayores frecuencias (aprox. 27  $\text{cm}^{-1}$ ).

Iskander y col (69, 70) obtienen complejos de fórmula general  $\text{M}(\text{HL})_2\text{X}_2$  y  $\text{ML}_2$  con resultados similares al anterior. Así, en complejos de fórmula  $\text{M}(\text{HL})_2\text{X}_2$ , las bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplazan  $20 \pm 5$   $\text{cm}^{-1}$  a menores frecuencias con respecto a los valores de los ligandos libres si  $\text{M}=\text{Co}$  y de 20-30  $\text{cm}^{-1}$  si  $\text{M}=\text{Ni}$ .

En los complejos de fórmula  $\text{ML}_2$  se registra una banda intensa a 1620  $\text{cm}^{-1}$  si  $\text{M}=\text{Co}$  o a 1610  $\text{cm}^{-1}$  si  $\text{M}=\text{Ni}$  que atribuyen al agrupamiento  $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ .

La aparición en el espectro de los complejos de la banda  $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$  confirma según algunos autores (58, 71) la participación del oxígeno enólico en la coordinación.

Por otro lado, parece que la banda  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , que en los ligandos libres aparece alrededor de 900  $\text{cm}^{-1}$ , se desplaza hacia mayores frecuencias con la formación del complejo.

Este cambio sugiere la implicación de al menos uno de los átomos de N en la unión con el ión metálico (72). Según Radecka-Paryzek y col. la coordinación de uno de los átomos de N del enlace N-N al ión metálico produce la reducción de las fuerzas de repulsión de los pares de electrones en los átomos de N adyacentes (73).

Nonoyama y col. (60) indican que en el espectro I.R. de los complejos (PdXL) se registra una banda  $\nu(\text{NH})$  entre  $3150$  y  $3450 \text{ cm}^{-1}$  lo que sugiere que el átomo de H del grupo amida ácida (-CONH-) no se ha perdido.

Jain y col. (57) utilizan la 5,5-dimetilciclohexano-2-(2-hidroxifenil)hidrazona-1,3-diona para sintetizar complejos con distintos metales. De la estructura del ligando (Fig. 10), parece que puede actuar como donador tridentado usando un oxígeno fenólico, un N del grupo hidrazona (-NH-N=C<) y un oxígeno del agrupamiento cíclico C=O como lugares de interacción.

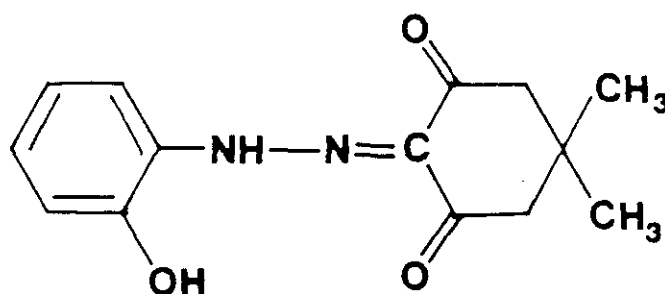


Fig. 10

Dichos autores sintetizaron complejos de estequiometría 1:1 y 2:1 en los que el ligando se coordinaba de distintas formas, según se deduce de sus espectros infrarrojos:

a) El I.R. de los quelatos de todos los metales excepto el Cu muestra características similares.

La banda  $\nu(\text{NH})$  permanece intacta, mientras que la banda  $\nu(\text{OH})$  desaparece al formarse el quelato indicando coordinación del oxígeno fenólico al átomo metálico. Esto se confirma por el desplazamiento de la banda C-O fenólico ( $1270\text{ cm}^{-1}$ ) a mayores frecuencias ( $1275\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ ). Las fuertes bandas a  $1620$  y  $1680\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las frecuencias  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , respectivamente, se desplazan a menores frecuencias ( $10\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ ), indicando la participación de estos grupos en la coordinación.

b) En el espectro de los quelatos 1:1 de Cu (II), las bandas correspondientes a las frecuencias  $\nu(\text{NH})$  y  $\nu(\text{OH})$  fenólico no aparecen lo que sugiere que los dos protones se liberan en la quelación. La banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  se desplaza a menor frecuencia ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ), lo que muestra que el oxígeno del grupo carbonilo se coordina al cobre mientras la banda debida a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  permanece intacta.

c) El espectro 1:2 del quelato de Cu (II) muestra que la banda  $\nu(\text{OH})$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$  permanece intacta mientras la banda  $\nu(\text{NH})$  desaparece y la banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  se desplaza a menores frecuencias, lo que indica el comportamiento bidentado del ligando.

Biradar y col. (74) sintetizaron complejos de dioxouranio (VI) con aroilhidrazonas en los que estas se comportaban como ligandos tridentados, produciéndose la coordinación al metal a través del O y el N de los grupos C=O, C=N y del grupo o-hidroxi de los ligandos (Figura 11).

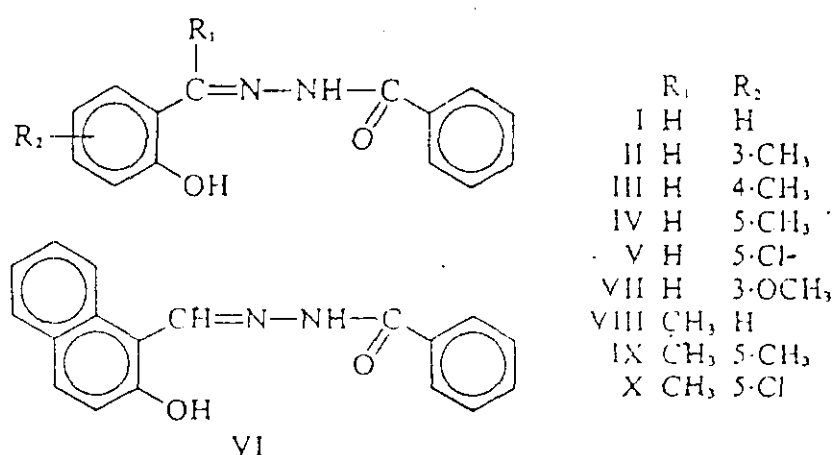


Fig. 11

Del estudio de los espectros I.R. de estos complejos dichos autores deducen:

- a) La vibración del enlace NH permanece en los complejos y aparece en la región de 3280-3200  $\text{cm}^{-1}$ .
- b) Las vibraciones de los enlaces C=O y C=N aparecen en la región de baja frecuencia alrededor de 1630  $\text{cm}^{-1}$  y en la región de 1615-1590  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que en los ligandos aparecen a 1675-1650  $\text{cm}^{-1}$  la banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y a 1625-1610  $\text{cm}^{-1}$  la  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .
- c) La banda alrededor de 2700  $\text{cm}^{-1}$ , que en los ligandos se atribuye a vibraciones del H unido al OH, no se observa en los complejos y el C-O fenólico en la región 1290-1275  $\text{cm}^{-1}$  aparece en la región 1310-1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Patil y col. (59) sugieren que la presencia de la banda alrededor de  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  debida posiblemente al H unido al OH intramolecular, en dos de los complejos por ellos sintetizados, se debe a que el OH fenólico no está implicado en la quelación.

La biacetilmonoxima isonicotinilhidrazona (Figura 12) utilizada por Ibrahim y col. (75) en la síntesis de complejos se comporta como bidentada o tridentada, interviniendo distintos átomos coordinantes: N del grupo azometano, N del grupo oxima, O carbonilo (en forma ceto y enol), O oxima y grupo NOH desprotonado.

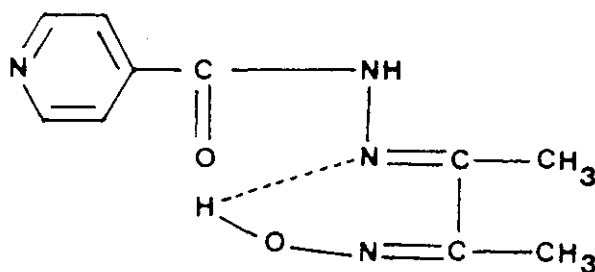


Fig. 12

El-Dissouky y col. (76) observan una fuerte banda en la región 1580-1575  $\text{cm}^{-1}$  característica del grupo piridina  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que con la formación del complejo se desplaza a menor frecuencia con una reducción en su intensidad. Además  $\delta\text{p}$ , apareció a 640-643  $\text{cm}^{-1}$  en los ligandos libres, exhibiendo un cambio negativo en los complejos. Esto indica que el anillo piridina está implicado en la coordinación a través de sus donantes  $\text{C}=\text{N}$ .

Radecka-Paryzeck y col. (73) indican que la unión por el N de la piridina se observa por el aumento en la frecuencia de las vibraciones de alta y baja energía del anillo de piridina en 20-65  $\text{cm}^{-1}$  en los complejos en relación al ligando.

Las bandas M-N y M-O se registran por debajo de 600  $\text{cm}^{-1}$  a causa de la relativamente pesada masa del metal y bajo orden de enlace. La banda M-O (fenólico) puede esperarse a mayores frecuencias que la banda M-O (carbonilo) por diferencias en el orden de unión. La banda M-N puede aparecer cerca de ésta última. Al examinar el espectro de salicilaldehído salicilhidrazona y sus complejos por debajo de 600  $\text{cm}^{-1}$ , las nuevas bandas a 590-580, 500-490 y 330-310  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a  $\nu\text{M-O}$  (fenólico),  $\nu\text{M-O}$  (carbonilo) y  $\nu\text{M-N}$  respectivamente (61).

Rastogi y col. (58) asignan las bandas que aparecen a  $\approx 485$ , 460 y 370  $\text{cm}^{-1}$  a vibraciones  $\nu\text{Mn-O}$  (fenólico),  $\nu\text{Mn-N}$  y  $\nu\text{Mn-O}$  (enólico) respectivamente. Vibraciones similares en los complejos de Co se observan a  $\approx 495$ , 475 y 380  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Patil y col. (59) asignan dos bandas alrededor de 425 y 280  $\text{cm}^{-1}$  a los enlaces Cu-N y Cu-O.

Yongxiang y col. (66) observan dos nuevas bandas en la región del I.R. lejano a 548 y 380  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden ser atribuidas a  $\text{N}\rightarrow\text{Ln}$  y  $\text{O}\rightarrow\text{Ln}$  respectivamente.

## **PARTE EXPERIMENTAL**



## MATERIALES Y METODOS ANALITICOS

Como productos de partida se han utilizado:

- Benzoilhidrazida (BH) (Merck)
- Isonicotilhidrazida (isoniazida) (INH) (Merck)
- Etanal (Merck)
- Propanal (Merck)
- Benzaldehido (Scharlau - F.E.R.O.S.A.)
- 4 - Hidroxibenzaldehido (Merck)
- 4 - Metoxibenzaldehido (aldehido anísico) (Scharlau - F.E.R.O.S.A.)
- 2 - Feniletanal (Janssen)
- 3 - Fenil - 2 - eno - propanal (aldehido cinámico) (Scharlau - F.E.R.O.S.A.)
- 3 - Fenilpropanal (Merck)
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- $\text{V}_2\text{O}_5$  (Merck)

Todos los solventes utilizados para la obtención y purificación de los complejos son de calidad analítica o de síntesis.

### 1.- ANALISIS

#### A) Vanadio

Se ha determinado por el método gravimétrico. Se pesan 150 - 200 mg de la muestra en una cápsula de platino previamente tarada, se añaden unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se calienta hasta calcinación total de la muestra. Se pesa el  $\text{V}_2\text{O}_5$  obtenido. Factor de transformación: 0,56.

### **B) Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno.**

Se ha realizado en un analizador elemental Perkin - Elmer modelo 2400 CHN.

### **C) Cloro.**

La determinación de cloro se ha llevado a cabo por el método de Volhard. Se pesa una cantidad exacta del producto, equivalente a 25 mg de cloro, se disuelve en 100 ml de agua destilada añadiendo 10 ml de ácido nítrico concentrado y después 20 ml de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M y 1 ml de nitrobenceno para la total coagulación del  $\text{AgCl}$ .

Posteriormente se valora el exceso de  $\text{AgNO}_3$  con  $\text{KSCN}$  0,1 N en presencia de alumbre férrico como indicador hasta que vire a un tono rosado.

## **2.- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD**

Se han llevado a cabo a temperatura ambiente en un conductímetro Metrohm 660 con un electrodo Metrohm 6.0901.110 ( $c = 0,81$ ) y sonda térmica 6.1103.000, sobre disolución de los complejos en diferentes disolventes.

## **3. MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADES MAGNETICAS**

Las medidas se han realizado a temperatura ambiente por el método de Gouy (77), en una balanza Mettler H-51 AR con un electroimán Oxford tipo C, empleando como patrón  $\text{Ni(en)}_3\text{S}_2\text{O}_3$  preparado según Curtis (78). Los cálculos de los momentos magnéticos se han efectuado teniendo en cuenta las correcciones de Pascal (79) y según la fórmula:

$$\mu = 2,84 (\chi_M' \cdot T)^{1/2} \text{ M.B.}$$

siendo  $\chi_M'$  la susceptibilidad molar corregida:

$$\chi_M' = \chi_M + \chi_{\text{correc}}$$

#### **4.- ESPECTROS INFRARROJOS**

Se han registrado en estado solido sobre KBr en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **5.-ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros de absorción en zona visible y ultravioleta se han registrado en un espectrofotómetro Beckman DU-7 en un rango de 200 a 800 nm.

Se han realizado sobre disolucion de los complejos a diferentes concentraciones. El disolvente utilizado en cada caso está directamente relacionado con la solubilidad del complejo.

**I.-COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV)  
CON ISONICOTILHIDRAZIDA  
E HIDRAZONAS DERIVADAS**

## I.A.- COMPLEJOS DE VANADIO (IV) CON ISONICOTILHIDRAZIDA (INH)

A partir de INH por reacción con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{VOCl}_2$  se han obtenido los siguientes compuestos:

- $[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4]$
- $[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{VO}(\text{INH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{VO}(\text{INH})_2$

En ellos el ligando actúa en sus dos formas tautómeras, encontrándose una relación 1:1 ligando-metal, para los compuestos obtenidos en medio ácido (quelatos iónicos) y una relación 2:1 para el complejo obtenido a  $\text{pH}=6$  (quelato neutro).

### I.A.1.- SINTESIS

#### a) $[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4]$

Se disuelven 2 g (7,9 mmoles) de sulfato de vanadilo en 5 ml de agua. 1,083 g (7,9 mmoles) de isoniazida se disuelven en 200 ml de etanol. Se mezclan ambas disoluciones y se pone a reflujo 3 horas a 70-80°C. Pasado este tiempo se deja enfriar y se filtra a vacío. Se recoge un precipitado verde claro. Se lava con etanol y se deseca a vacío en presencia de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### b) $[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 2 g (7,9 mmoles) de sulfato de vanadilo en 5 ml de agua y se añaden 1,083 g (7,9 mmoles) de isonicotilhidrazida disuelta en 10 ml de etanol. Se forma un precipitado verde claro. Se filtra a vacío y se lava con acetona y etanol, y se deseca a vacío sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . El producto obtenido se purifica con etanol absoluto.

### c) $[\text{VO}(\text{INH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 1,5 g (10,98 mmoles) de isoniazida en etanol y se añade sobre una solución alcohólica de cloruro de vanadilo. La mezcla se lleva al baño de agua 30 minutos. Se lleva a la nevera a enfriar. Se recoge un precipitado verde oleoso que se recristaliza con éter etílico, alcohol y éter de petróleo. Se obtiene un compuesto verde claro.

### d) $\text{VO}(\text{INH})_2$

Se disuelven 4 g (15,8 mmoles) de sulfato de vanadilo en 200 ml de etanol agitando y calentado ligeramente. Por otra parte se disuelven 4,332 g (31,6 mmoles) de isoniazida en 200 ml de acetona calentado y agitando y se añade lentamente sobre la solución de sulfato de vanadilo. La mezcla se lleva a  $\text{pH}=6$  con  $\text{NaOH}$  2N. Se obtiene un precipitado marrón. Se filtra a vacío, se lava con agua caliente y con etanol en caliente. El producto obtenido se deseca a vacío sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

## I.A.2.- SOLUBILIDAD

Los complejos de estequiometría 1:1 son solubles en agua pero insoluble en solventes orgánicos. El complejo de fórmula  $\text{VO}(\text{INH})_2$  es insoluble en agua y muy soluble en disolventes orgánicos ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMS, DMF, dioxano y piridina).

## I.A.3.- ANALISIS , MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar determinados en disolución acuosa para los compuestos de estequiometría 1:1 y en acetona o DMF para el complejo 2:1 se reflejan en la Tabla I.1.

## I.A.4.- ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos se muestran en las Fig.I.1 y I.2. En la Tabla I.2 se indican las frecuencias de las bandas principales.

#### **I.A.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los compuestos se han realizado sobre disolución de los productos en agua, en el caso de los complejos iónicos, a concentraciones de 1 mg/ml y 0,1 mg/ml. Para el complejo  $\text{VO}(\text{INH})_2$  se ha determinado su espectro electrónico sobre la disolución del mismo en diclorometano a concentraciones de 0,1 mg/ml y 2 mg/ml, para zona ultravioleta y visible respectivamente.

En la Tabla I.3 se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta y en las Figuras I.3 y I.4 se muestran los espectros obtenidos.

TABLA I.1: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)					$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	Cl	V		
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ] (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>6</sub> V)	Verde	23,80 (24,00)	2,10 (2,33)	13,85 (14,00)	----- -----	17,23 (16,98)	1,73	144
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>8</sub> V)	Verde	21,20 (21,41)	2,97 (3,27)	12,39 (12,50)	----- -----	15,19 (15,15)	1,58	256
[VO(INH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> V)	Verde	22,78 (23,15)	3,35 (3,53)	13,06 (13,50)	22,47 (22,79)	16,48 (16,39)	1,62	217
VO(INH) <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> V)	Marrón	42,22 (42,48)	3,48 (3,54)	24,53 (24,78)	----- -----	14,58 (15,02)	1,55	<2



TABLA I.2: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu$ C=O	$\nu$ C-N + $\delta$ NH	AMIDA III	$\nu$ N-N	$\nu$ N->V	$\nu$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\nu$ V=O
INH	1670-1640	1560	1338	990	---	----	---
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ]	1660-1605	1550	1360	900	320	835 1040 1130 1190	978
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1659-1600	1540	1360	905	380	835 1005 1130 1200	985
[VO(INH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1655-1600	1550	1350	905	315	----	980

---

COMPLEJO	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O	$\nu$ C-O-V	$\nu$ N-N	$\nu$ N->V	$\nu_2$ V-O	$\nu_3$ V-O	$\nu$ V=O
VO(INH) <sub>2</sub>	1625-1580	1275	1415	915	370	610	485	990

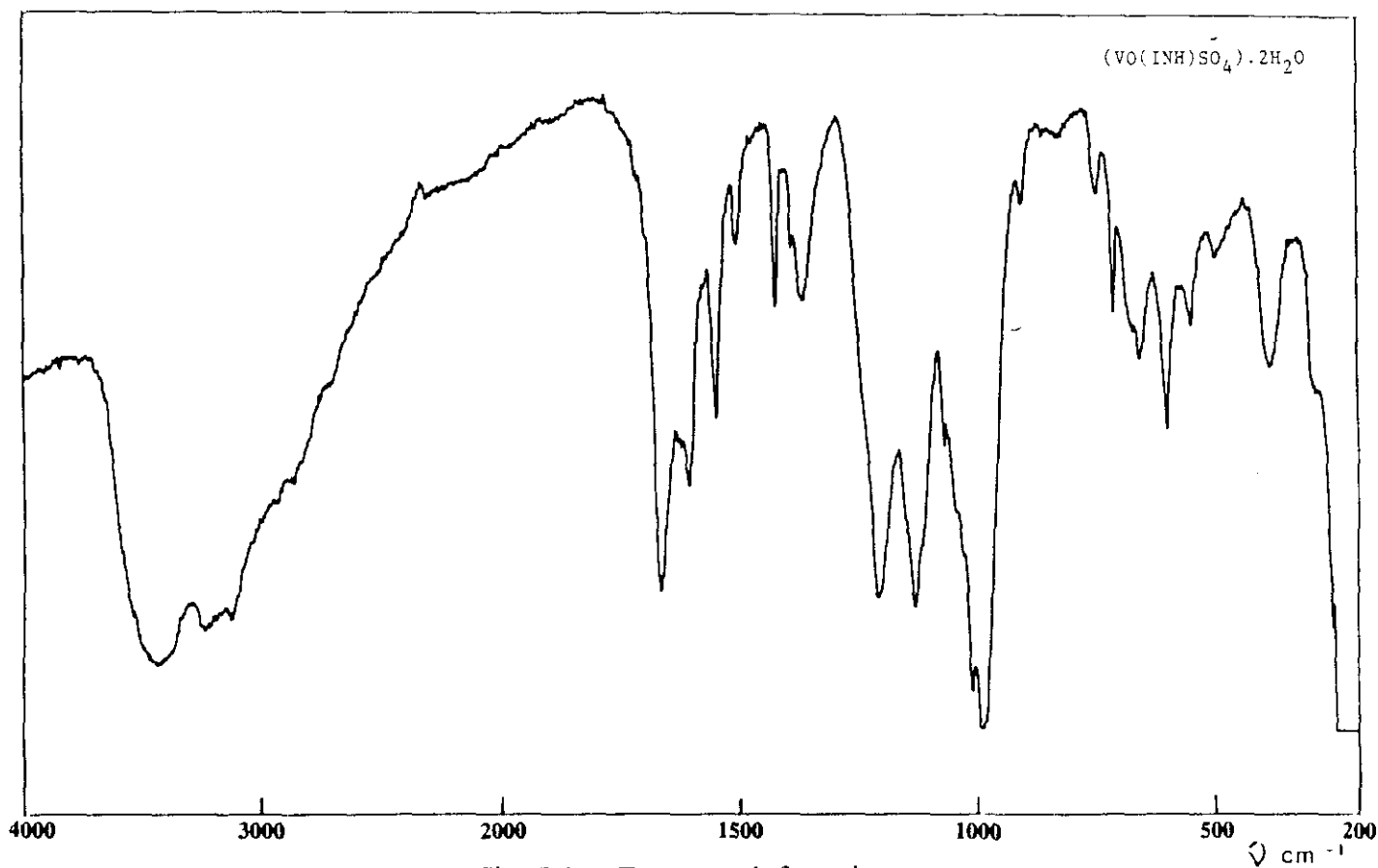
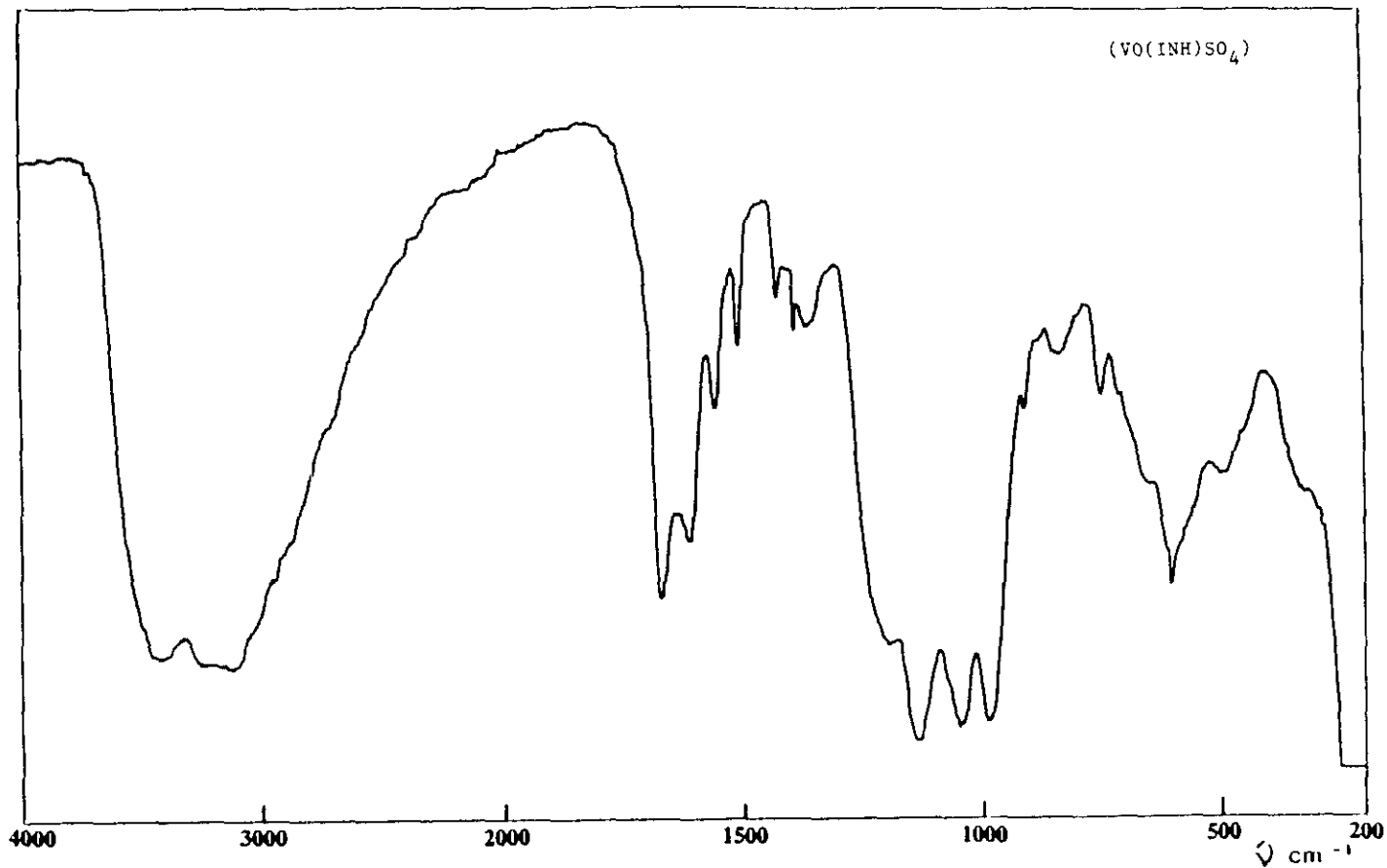


Fig. I.1 .- Espectros infrarrojos

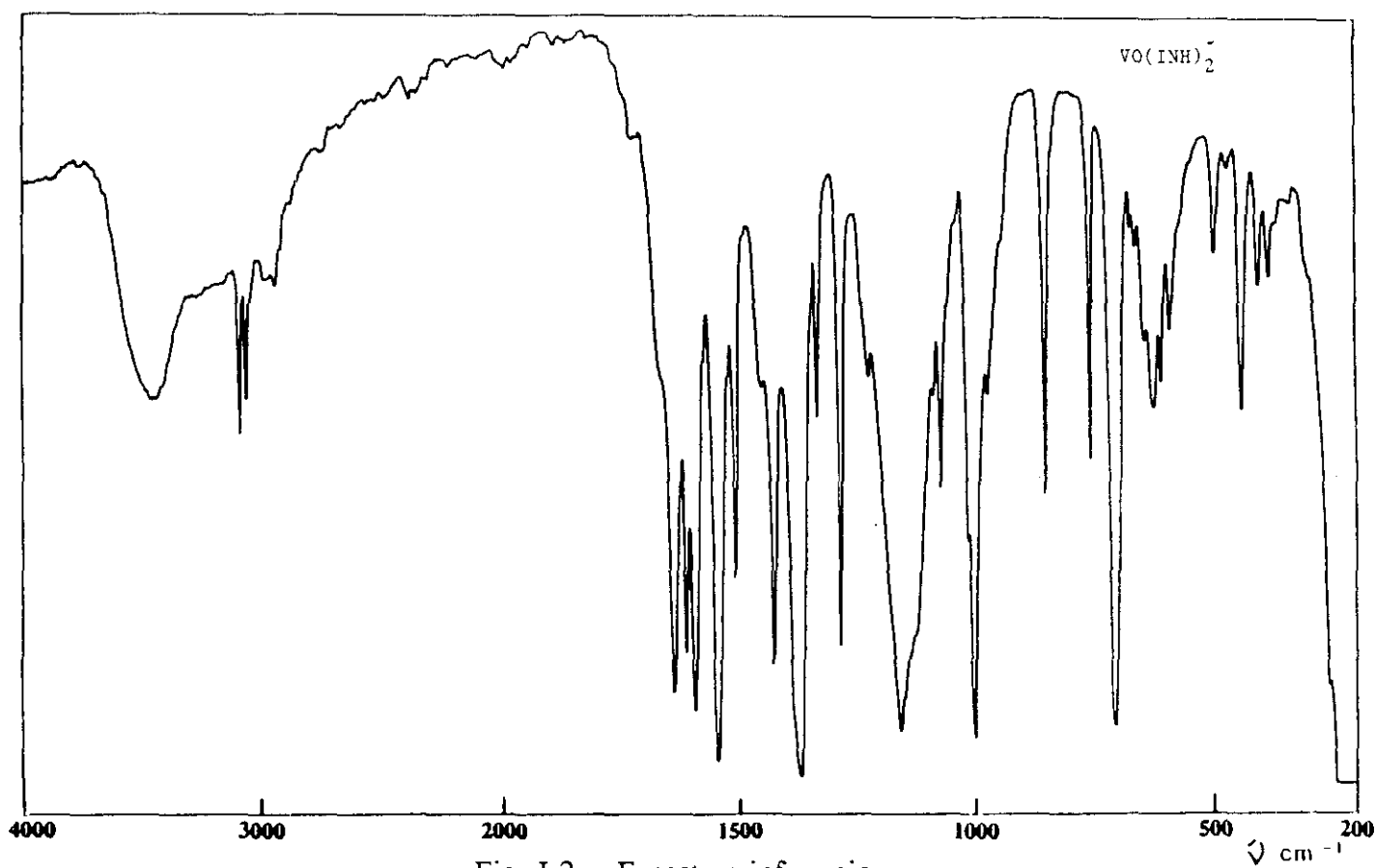
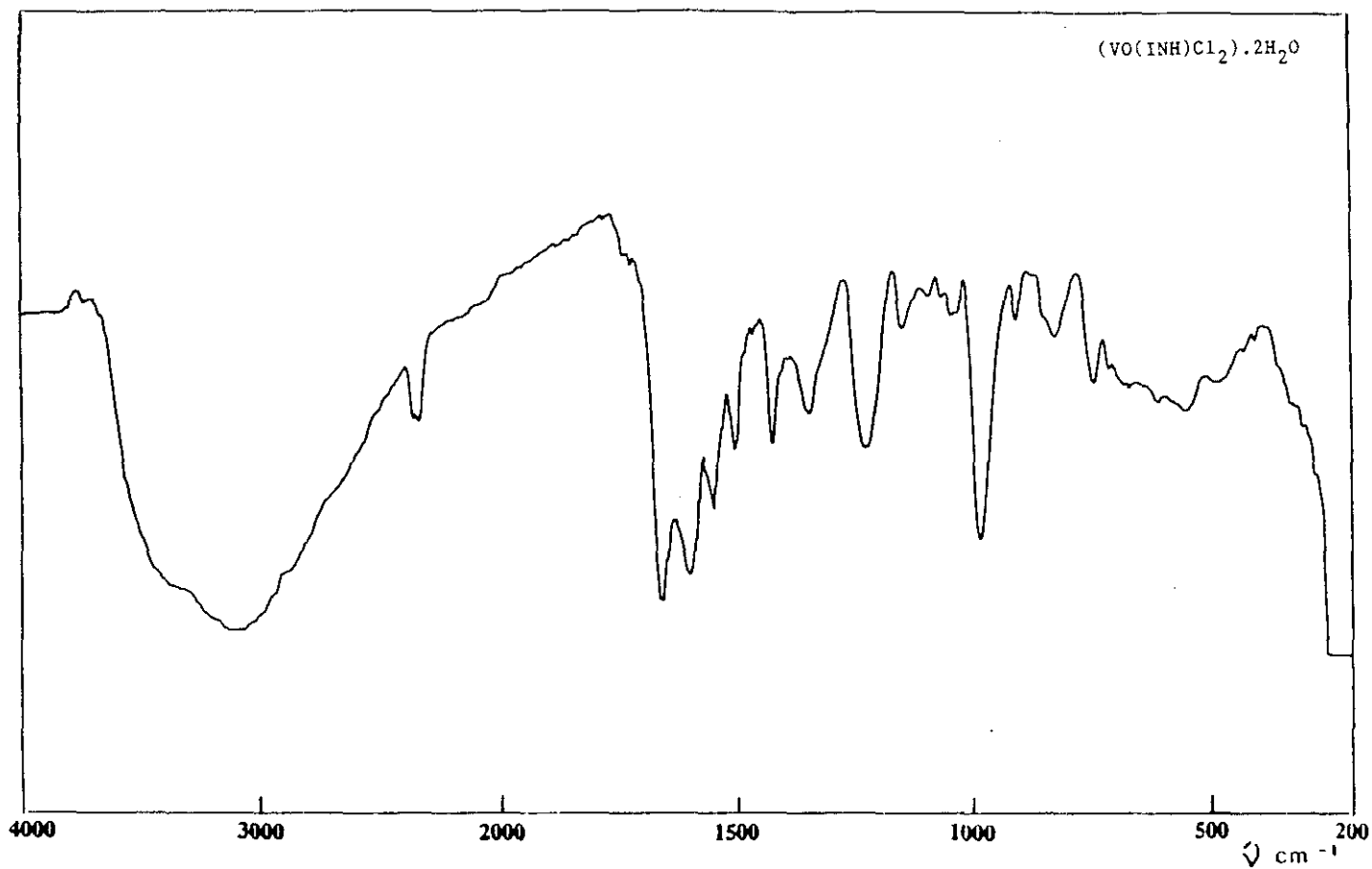


Fig. I.2 .- Espectros infrarrojos.

TABLA I.3: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )				
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	TRANSF. DE CARGA	INTRALIGANDO
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ]	H <sub>2</sub> O	13,26 (24)	19,49 (141)	24,42 (366)	----	38,09 (4003) 45,87 (7319)
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,23 (64)	19,26 (203)	24,50 (363)	----	38,09 (4421) 46,51 (9071)
[VO(INH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	12,99 (12)	----	----	23,92 (1747) h	37,87 (5612)
VO(INH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14,95 (41)	17,96 (58)	20,59 (79) h	----	32,89 (10064) 35,33 (10711) 42,73 (9602)

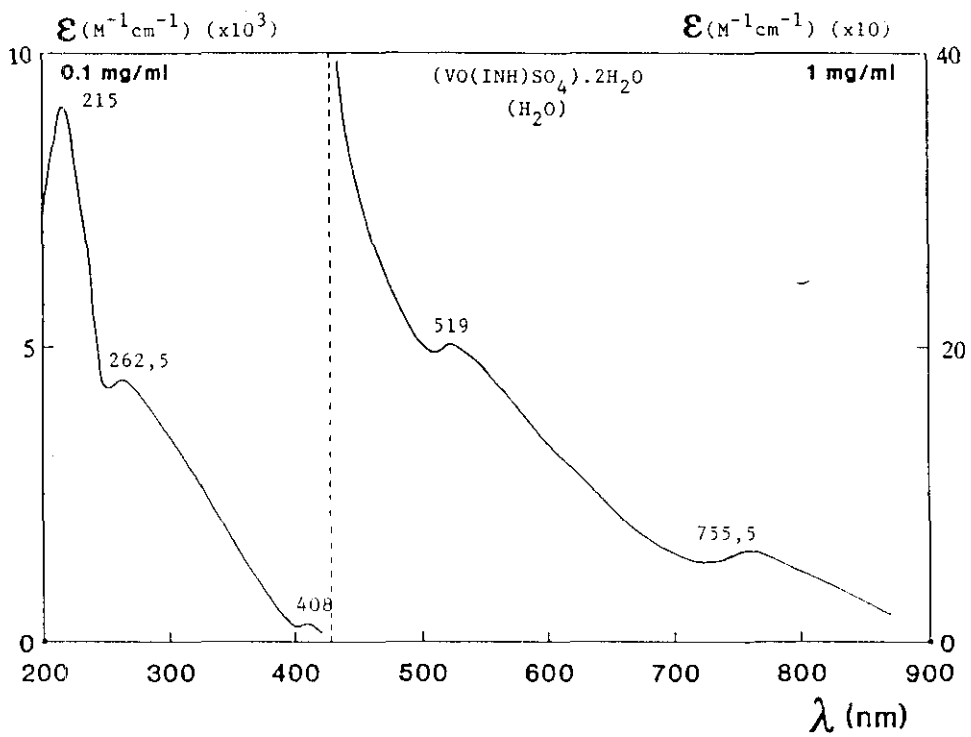
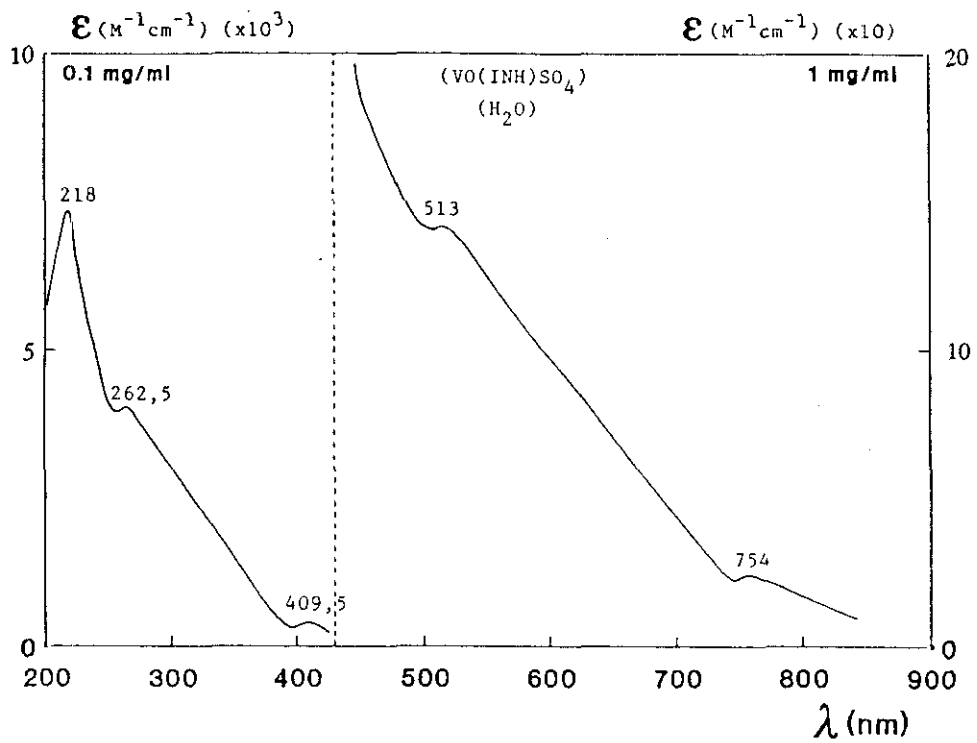


Fig. I.3 .- Espectros electrónicos

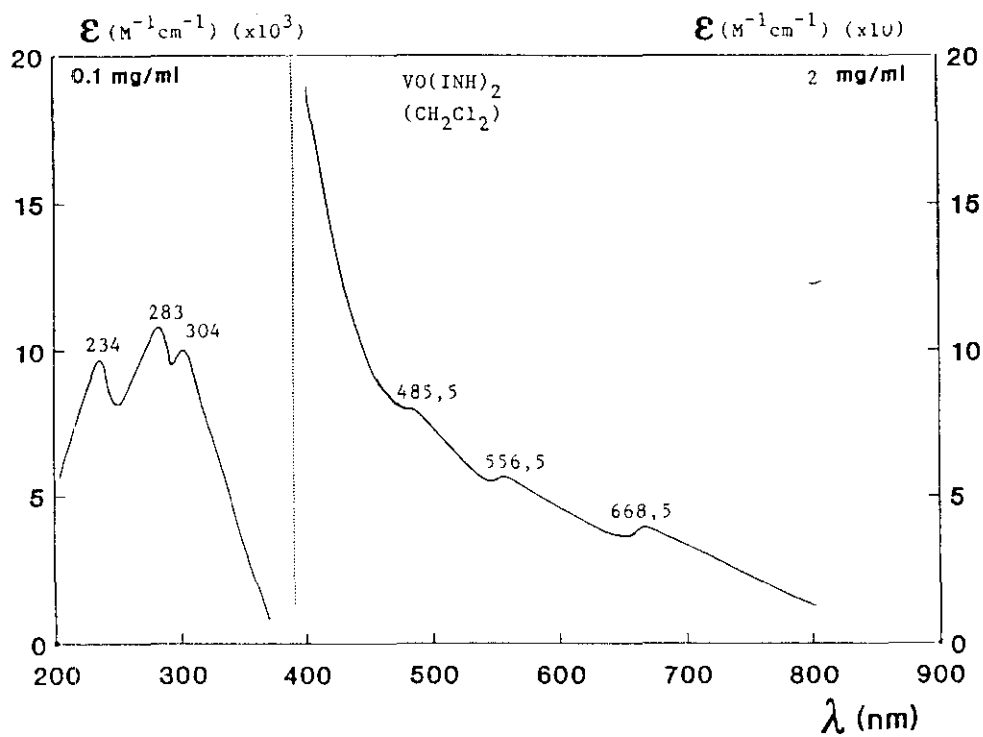
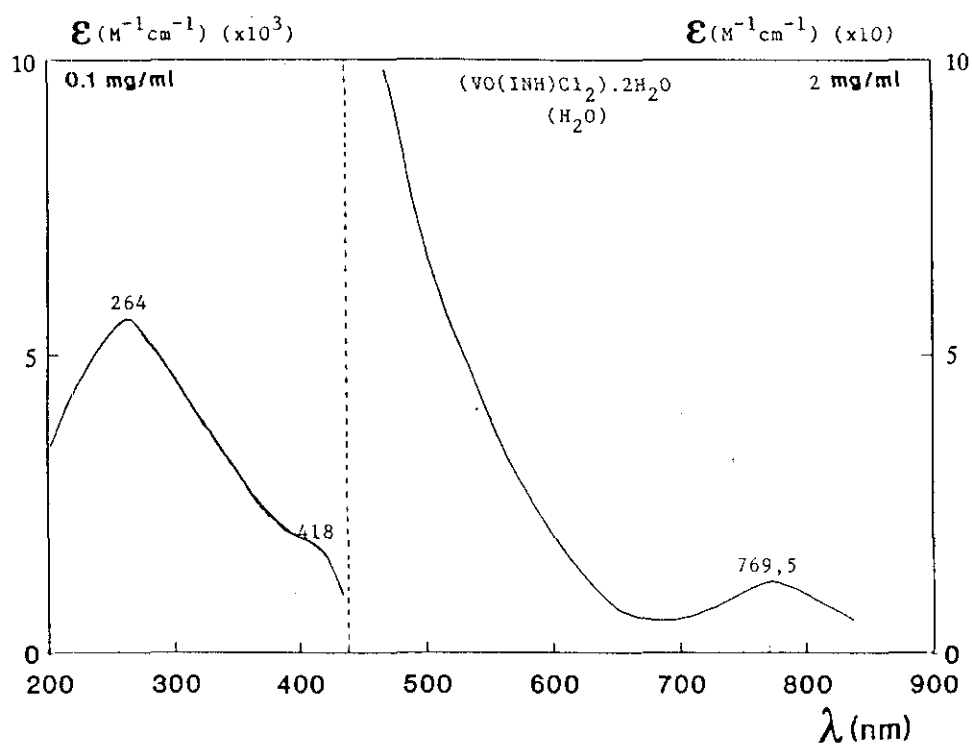
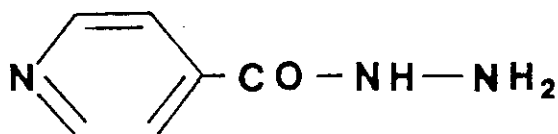


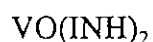
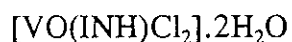
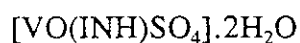
Fig. I.4 .- Espectros electrónicos

## I.A.6.- RESULTADOS

Se ha utilizado la isonicotilhidrazida o isoniazida (INH) como ligando. Su fórmula es:

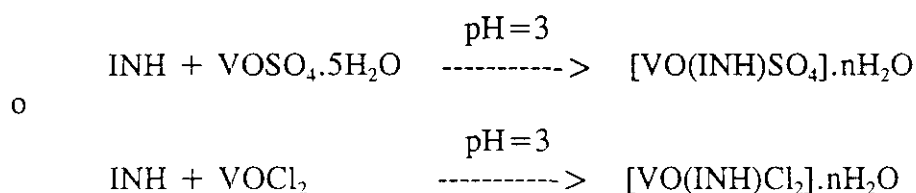


El análisis elemental y la determinación de vanadio realizado en los complejos sintetizados indican que éstos son de estequiometría 1:1 y 2:1 ligando - metal, de fórmulas:



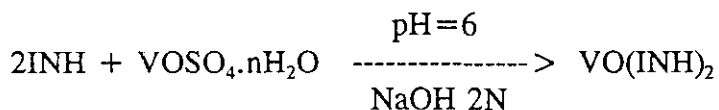
Todos ellos son estables en condiciones normales.

Los complejos 1:1 han sido obtenidos por reacción del ligando con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{VOCl}_2$ , en medio ácido y posterior precipitación. El proceso puede esquematizarse :



Estos complejos son muy solubles en agua pero insolubles en disolventes orgánicos.

El complejo de estequiometría 2:1, de fórmula VO(INH)<sub>2</sub>, ha sido obtenido por precipitación a pH=6 mediante la reacción del ligando con VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en la relación correspondiente, según:



El mismo compuesto, pero con inferior rendimiento, puede aislarse si se utiliza como sal inorgánica la solución etanólica de VOCl<sub>2</sub>, y llevando la mezcla a pH = 6.

Este complejo es insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, DMS, CCl<sub>4</sub>, dioxano o piridina).

Todos los complejos presentan valores positivos de la **susceptibilidad molar**, con valores de  $\mu$  entre 1,55 y 1,73 M.B. a temperatura ambiente (20°C). Estos valores se corresponden con un electrón desapareado y por lo tanto confirman la presencia de especies monómeras de vanadio (IV).

Las **medidas de conductividad** para los complejos 1:1 en agua a 25°C y concentración 5 · 10<sup>-4</sup>M, dan valores de  $\Lambda_M$  entre 256 - 144  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . Sin embargo para el complejo VO(INH)<sub>2</sub>, la medida realizada en acetona a 25°C es de  $\Lambda_M < 2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que revela la naturaleza no electrolítica del complejo.

Los **espectros infrarrojos** de los complejos muestran el diferente modo de coordinación del ligando en su forma ceto o enólica.

El espectro de la INH muestra tres bandas entre 1640 - 1670 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup> y 1338 cm<sup>-1</sup> que asignamos a los modos de vibración Amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , Amida II ( $\nu\text{C-N} + \delta\text{N-H}$ ) y Amida III  $\nu(\text{NH})$  del grupo hidrazida -CO-NH-NH<sub>2</sub> (81).



En los espectros infrarrojos de los complejos de estequiometría 1:1, todas estas bandas, menos la Amida III, sufren un desplazamiento hacia menores frecuencias de  $\sim 10 - 40 \text{ cm}^{-1}$  para la banda Amida I y de  $10 \text{ a } 20 \text{ cm}^{-1}$  para la Amida II, mientras que la banda correspondiente a Amida III se desplaza hacia mayores frecuencias  $\approx 12 - 22 \text{ cm}^{-1}$ . Estos cambios en las frecuencias de vibración del agrupamiento amido indican que el oxígeno cetónico de éste toma parte en la coordinación del ligando al metal (82).

La frecuencia del enlace N-N que en la isoniazida se registra a  $990 \text{ cm}^{-1}$ , se debilita y se desplaza en los complejos a menores frecuencias ( $905 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto puede atribuirse a la donación electrónica del grupo  $-\text{NH}_2$  terminal hacia el átomo de vanadio, lo que produciría un debilitamiento del enlace N-N del grupo hidrazido (83).

En el caso de  $[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4]$  la coordinación del grupo sulfato puede confirmarse por las bandas a  $835$ ,  $1005-1040$ ,  $1130$  y  $1190-1200 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de dicho grupo cuando éste actúa como bidentado (84).

En  $[\text{VO}(\text{INH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la banda V-Cl es muy débil y se registra a frecuencias muy bajas ( $280 \text{ cm}^{-1}$ ).

En los tres complejos de relación 1:1 se observa una banda entre  $978$  y  $985 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración del enlace  $\text{V}=\text{O}$  terminal.

El complejo  $\text{VO}(\text{INH})_2$  presenta una banda intensa a  $1625 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  en su espectro infrarrojo que asignamos a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{N}$ . También se observa una banda a  $1275 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del enlace  $\text{C}-\text{O}$ . El hecho de que ambas bandas no se registren en el espectro del ligando, junto a las bandas a  $1415 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{V})$ , y  $370 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N}->\text{V})$  indica la coordinación del ligando en su forma enólica y la formación del anillo quelato pentagonal. Así mismo la banda a  $485 \text{ cm}^{-1}$  y  $610 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde con los modos

de vibración simétrico y antisimétrico del enlace  $V-O_{\text{Ligando}}$  y la banda a  $990\text{ cm}^{-1}$  con el enlace  $V=O$  terminal.

Igual que en los complejos anteriores, en éste la banda  $\nu(N-N)$  se desplaza a menores frecuencias, en relación con el ligando libre, como consecuencia de la donación electrónica del grupo terminal  $-NH_2$  al átomo de vanadio.

Los **espectros electrónicos** de los complejos estudiados presentan tres bandas en zona visible, menos el complejo  $[VO(INH)Cl_2].2H_2O$ , con bajos valores de  $\epsilon$  (24 - 366) como corresponde a transiciones d-d. Estas bandas se presentan entre 13,23 - 14,95 kK, 17,96 - 19,49 kK, y 20,59 a 24,50 kK, que atribuimos a las transiciones  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ , de acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray para complejos de vanadilo con índice de coordinación cinco y estructura de pirámide de base cuadrada.

En zona ultravioleta aparecen dos bandas a 38 kK y 45,8 - 46,5 kK en los complejos con sulfato, y tres en el complejo  $VO(INH)_2$  a 32,8 , 35,3 y 42,7 kK, que corresponden a transiciones intraligando.

El espectro electrónico del complejo  $[VO(INH)Cl_2].2H_2O$  muestra una sola banda en zona visible a 12,9 kK ( $\epsilon=12$ ), que corresponde a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ . La transición a 23,9 kK ( $\epsilon=1747$ ) la atribuimos a una transferencia de carga ligando metal y la banda a 37,8 kK ( $\epsilon=5612$ ) a una transición intraligando.

Esta estructura podría explicarse por el hecho de que al disolver el complejo en agua éste adoptara una coordinación seis con una estructura octaédrica distorsionada por coordinación a una molécula de agua.

## **I.B.- COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV) CON ISONICOTINOILHIDRAZONAS**

### **I.B.1.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS**

La síntesis de los ligandos se ha llevado a cabo por reacción de la isonicotilhidrazida con los siguientes aldehidos:

- Etanal
- Propanal
- Benzaldehido
- 4 - Hidroxibenzaldehido
- 4 - Metoxibenzaldehido (aldehido anísico)
- 2 - Feniletanal
- 3 - Fenil - 2 - eno - propanal (aldehido cinámico)
- 3 - Fenilpropanal

La obtención de los mismos puede resumirse en dos métodos generales:

**1) Hidrazonas derivadas de etanal (IEH), propanal (IPH), benzaldehido (IBH), 4-metoxibenzaldehido (IAH), 2-feniletanal (IFEH), 3-fenil-2-eno-propanal (ICH) y 3-fenilpropanal (IFPH).**

A una disolución de 4,08 g (0,03 moles) de isonicotilhidrazida en 100 ml de una mezcla etanol/acetona (4:1) se le añade el volumen correspondiente a 0,03 moles del aldehido de que se trate. Se lleva a evaporar hasta que se observa la formación de un precipitado. Se filtra y se deseca sobre  $P_4O_{10}$ .

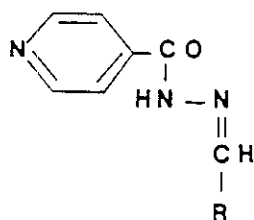
## 2) Hidrazona derivada del 4-hidroxibenzaldehído (IHBH).

3,66 g (0,03 moles) de 4-hidroxibenzaldehído se disuelven en 30 ml de etanol, y se añaden sobre una disolución de 4,08 g (0,03 moles) de isonicotilhidrazida en 100 ml de una mezcla etanol/acetona (4:1). La solución se lleva a evaporar hasta que se observa la formación de un precipitado. Se filtra y se recoge en un crisol y se deseca sobre  $P_4O_{10}$ .

En todos los casos los ligandos se han recristalizado en metanol o en mezcla etanol-acetona. La caracterización de los mismos se ha realizado por análisis elemental así como por espectroscopía infrarroja y electrónica. Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos se indican en las Tablas I.4 a I.6 y los espectros obtenidos en las figuras I.5 a I.12.

Estos ligandos son solubles en metanol, etanol, mezcla etanol-acetona, dimetilsulfoxido y dimetilformamida; parcialmente solubles en acetona y cloroformo e insolubles en agua, eter etílico, hexano y benceno.

En el siguiente cuadro se indica la fórmula general para estos ligandos, así como su denominación abreviada:



R	L
$CH_3$	IEH
$CH_2 - CH_3$	IPH
	IBH
	IHBH
	IAH
$CH_2 - $	IFEH
$CH = CH - $	ICH
$CH_2 - CH_2 - $	IFPH

TABLA I.4: ANALISIS ELEMENTAL

LIGANDO	% TEORICO			% PRACTICO		
	C	H	N	C	H	N
IEH (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O)	58,89	5,55	25,75	58,58	5,86	25,72
IPH (C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O)	61,00	6,25	23,71	60,93	6,09	23,80
IBH (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O)	69,32	4,92	18,65	68,89	5,01	18,52
IHBH (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	64,72	4,59	17,42	64,70	4,78	17,02
IAH (C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	65,87	5,13	16,46	65,72	4,92	16,59
IFEH (C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O)	70,28	5,47	17,56	69,95	5,36	17,35
ICH (C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O)	71,70	5,21	16,72	71,92	5,43	16,45
IFPH (C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O)	71,13	5,96	16,59	70,80	6,10	16,69

TABLA I.5: ESPECTROS INFRARROJOS

LIGANDO	$\nu$ NH	$\nu$ C=N	$\nu$ C=O	$\nu$ C-N+ $\delta$ N-H	AMIDA III	$\nu$ N-N
IEH	3040-3205	1600	1655	1537	1298	987
IPH	3050-3210	1603	1660	1557	1302	990
IBH	3030-3200	1600	1693	1562	1285	995
IHBH	3250	1600	1660	1555	1287	970
IAH	3042	1600	1660	1550	1258	1000
IFEH	3053-3205	1600	1650	1545	1300	970
ICH	3060-3240	1585	1650	1545	1297	975
IFPH	3028-3257	1625	1655	1535	1287	972

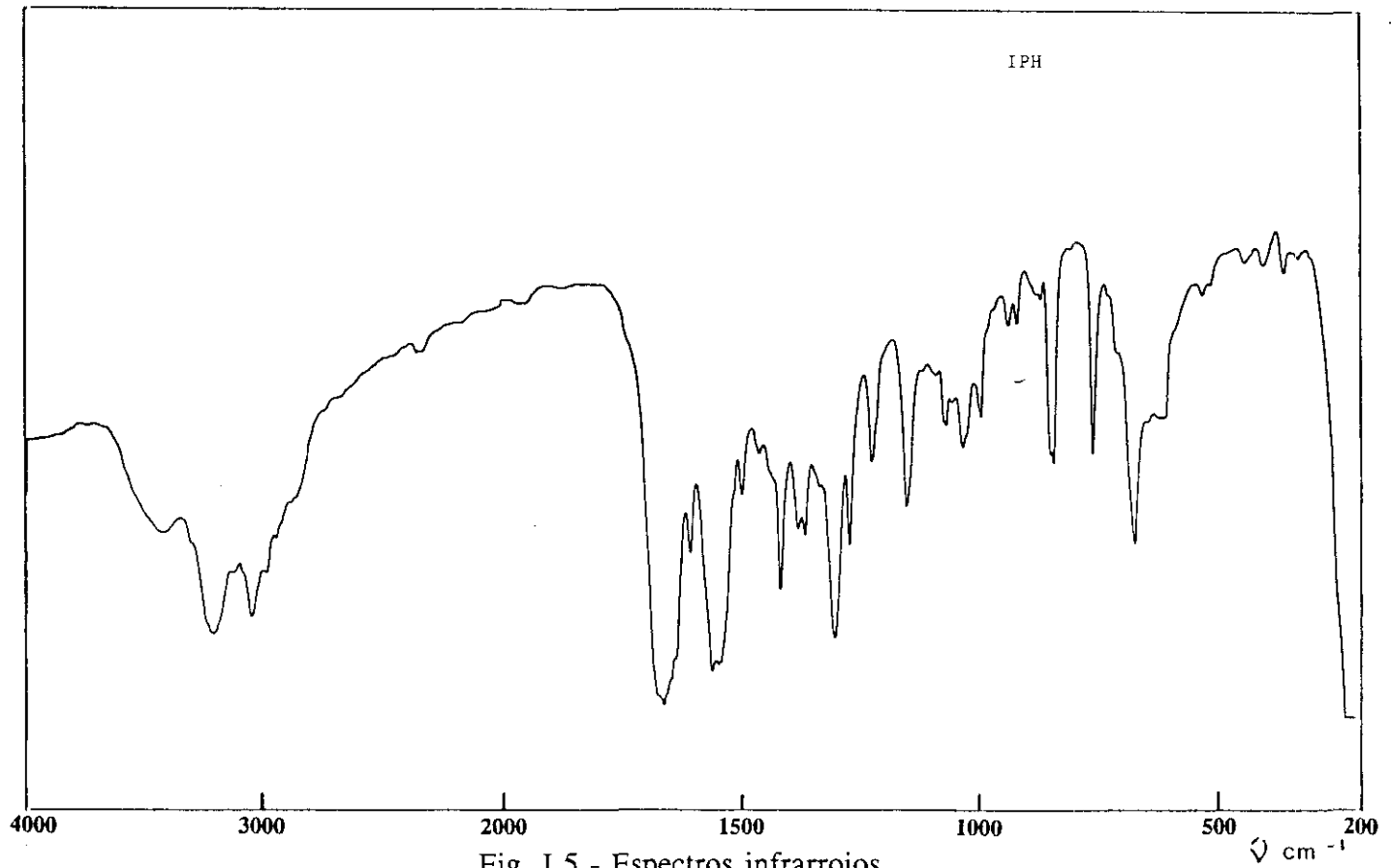
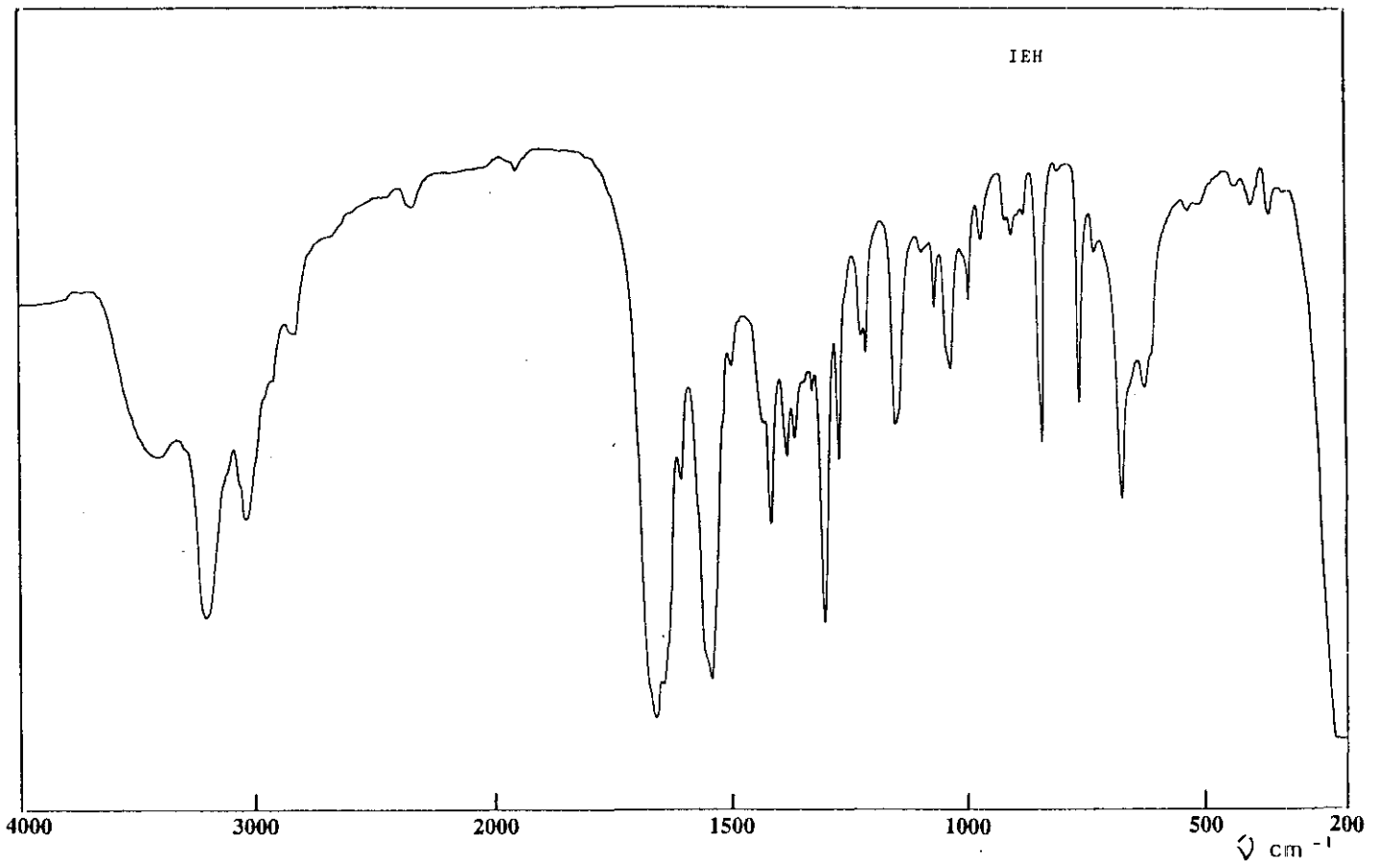


Fig. I.5 - Espectros infrarrojos

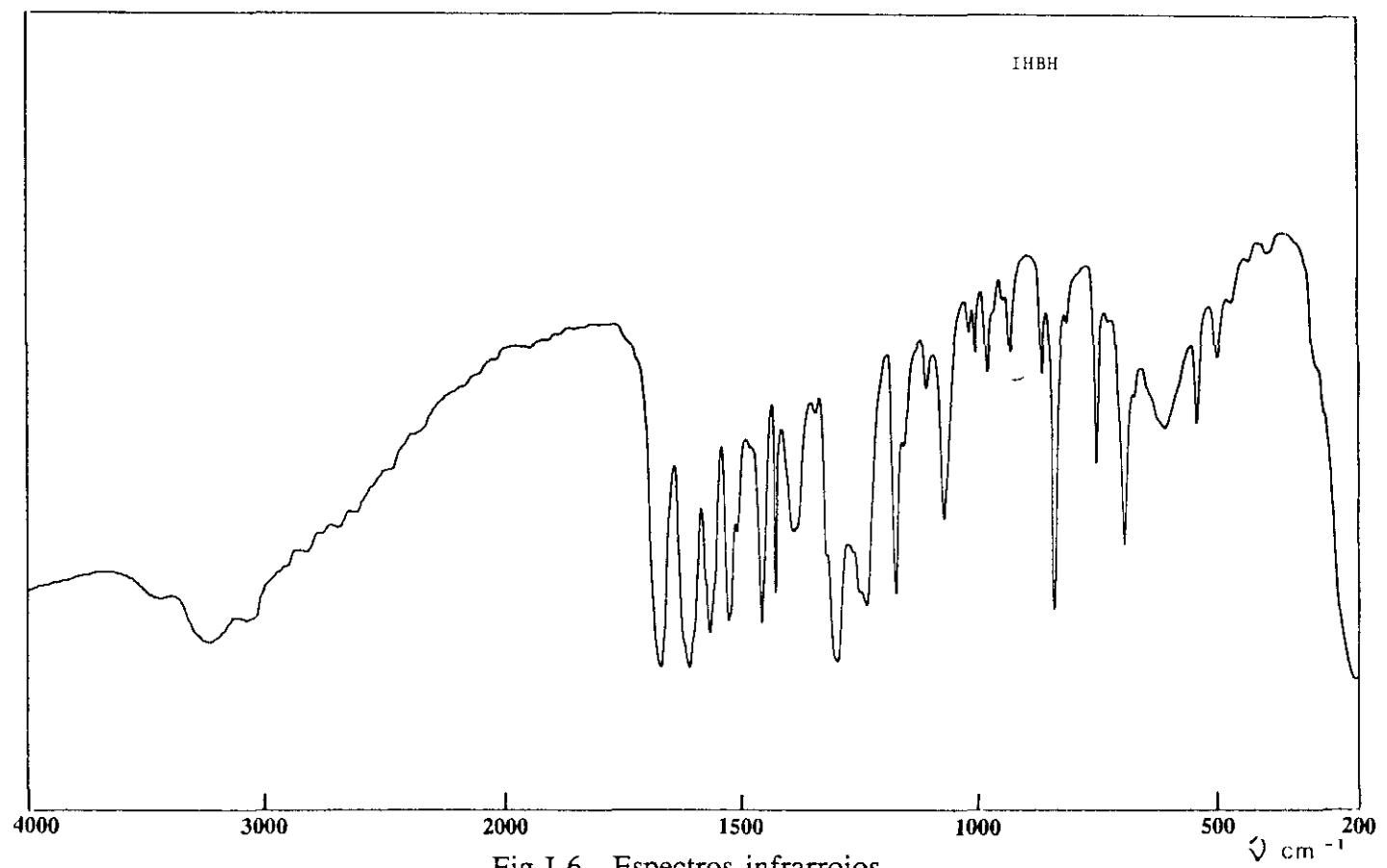
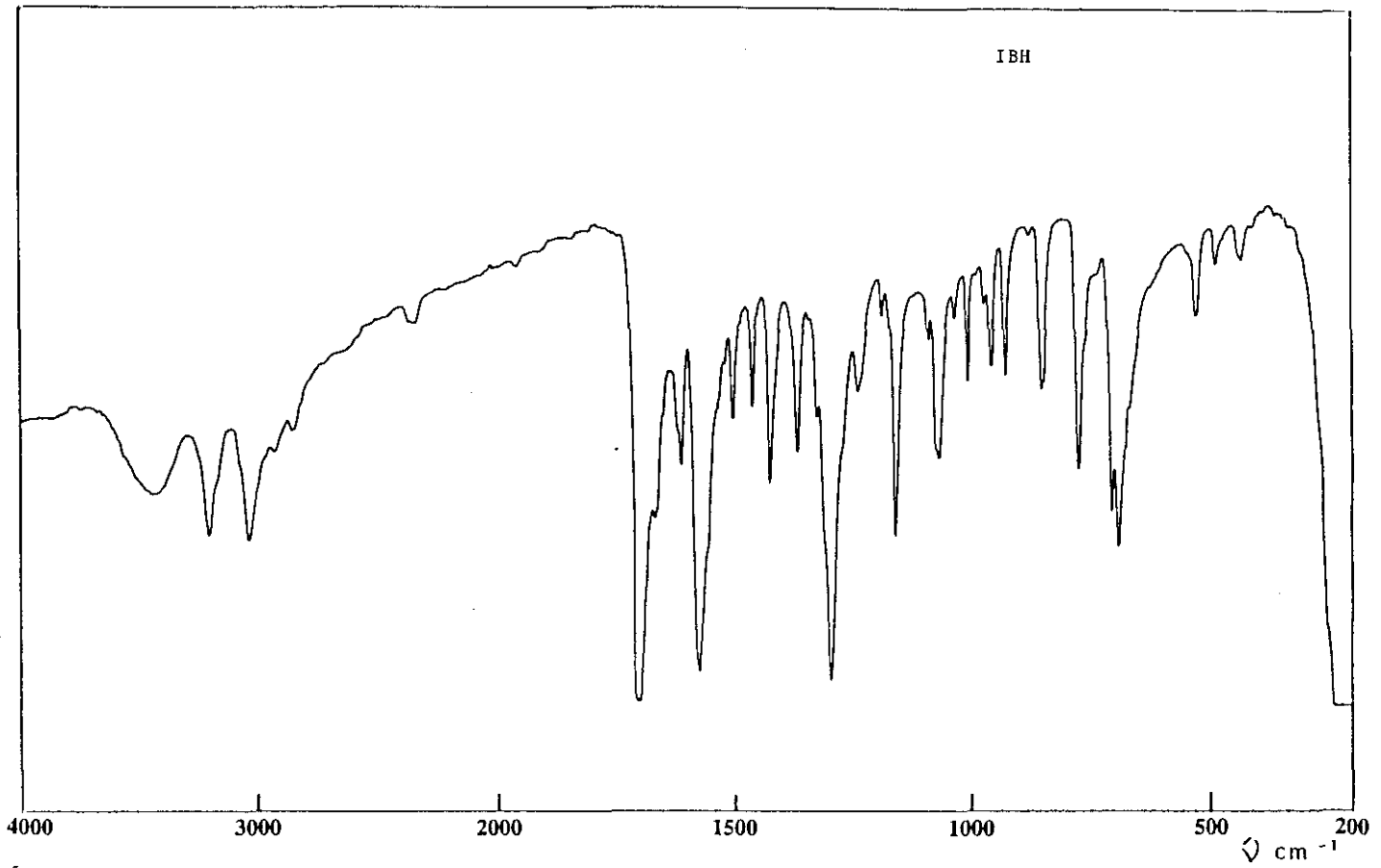


Fig.I.6 - Espectros infrarrojos



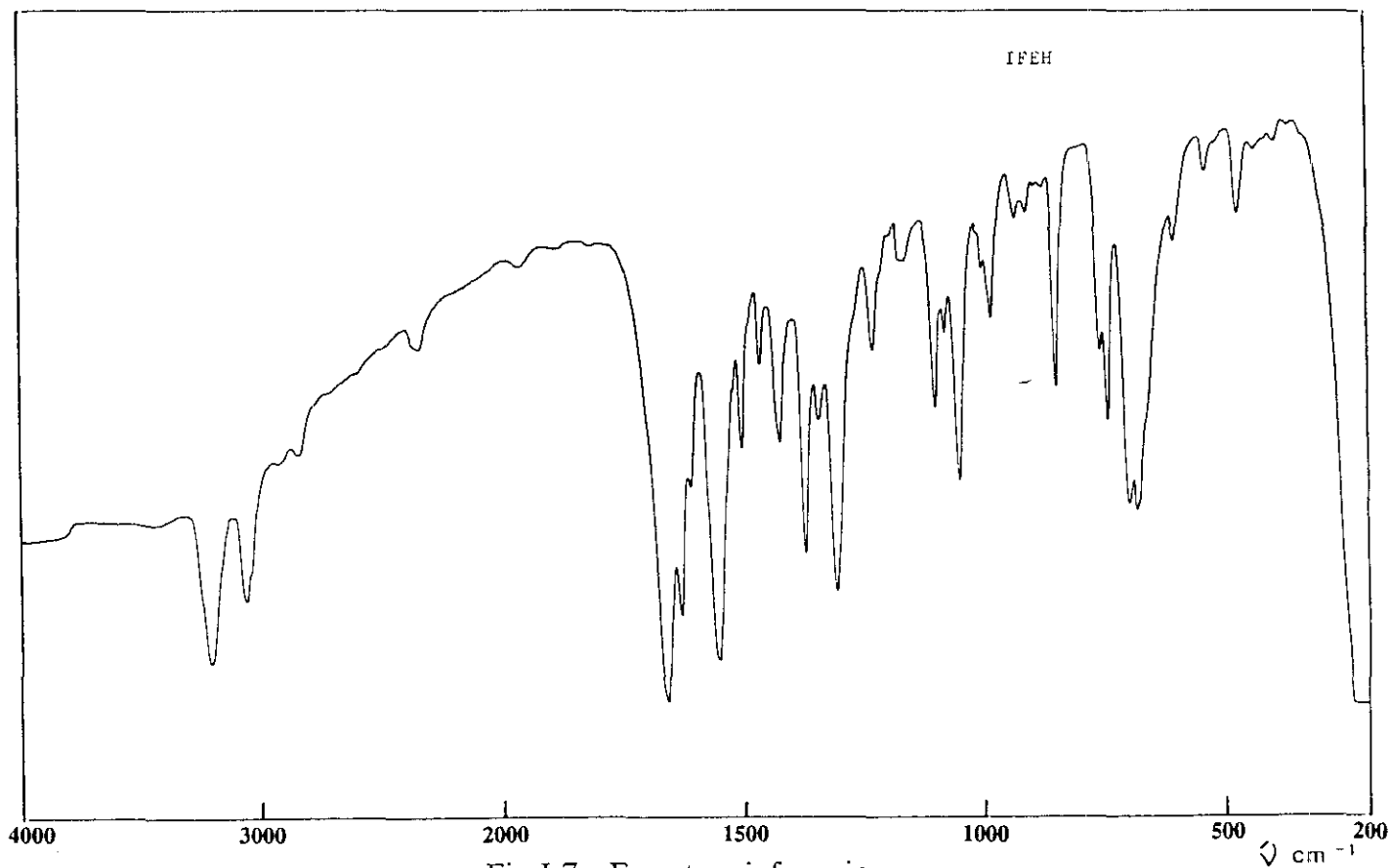
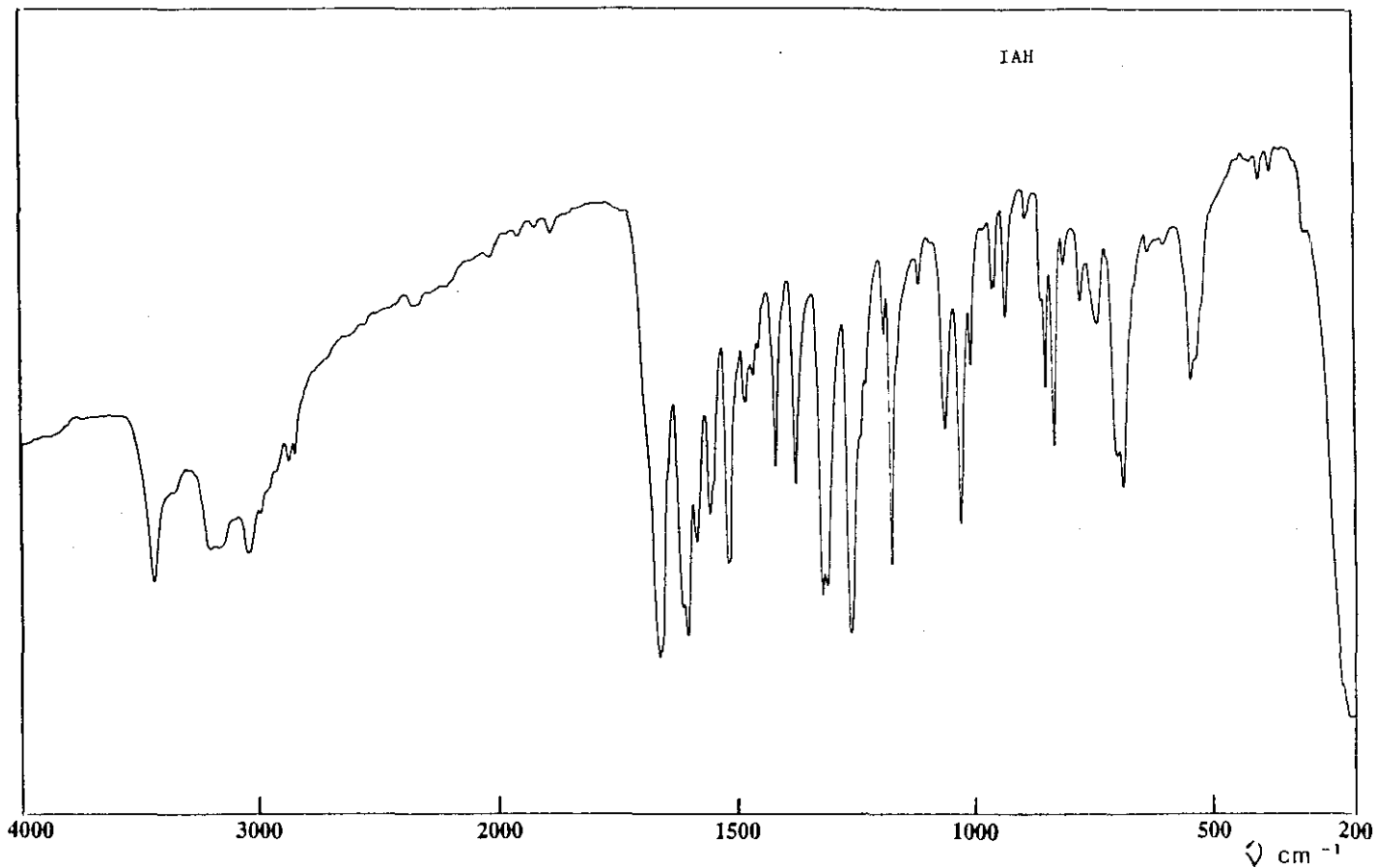


Fig.I.7 - Espectros infrarrojos

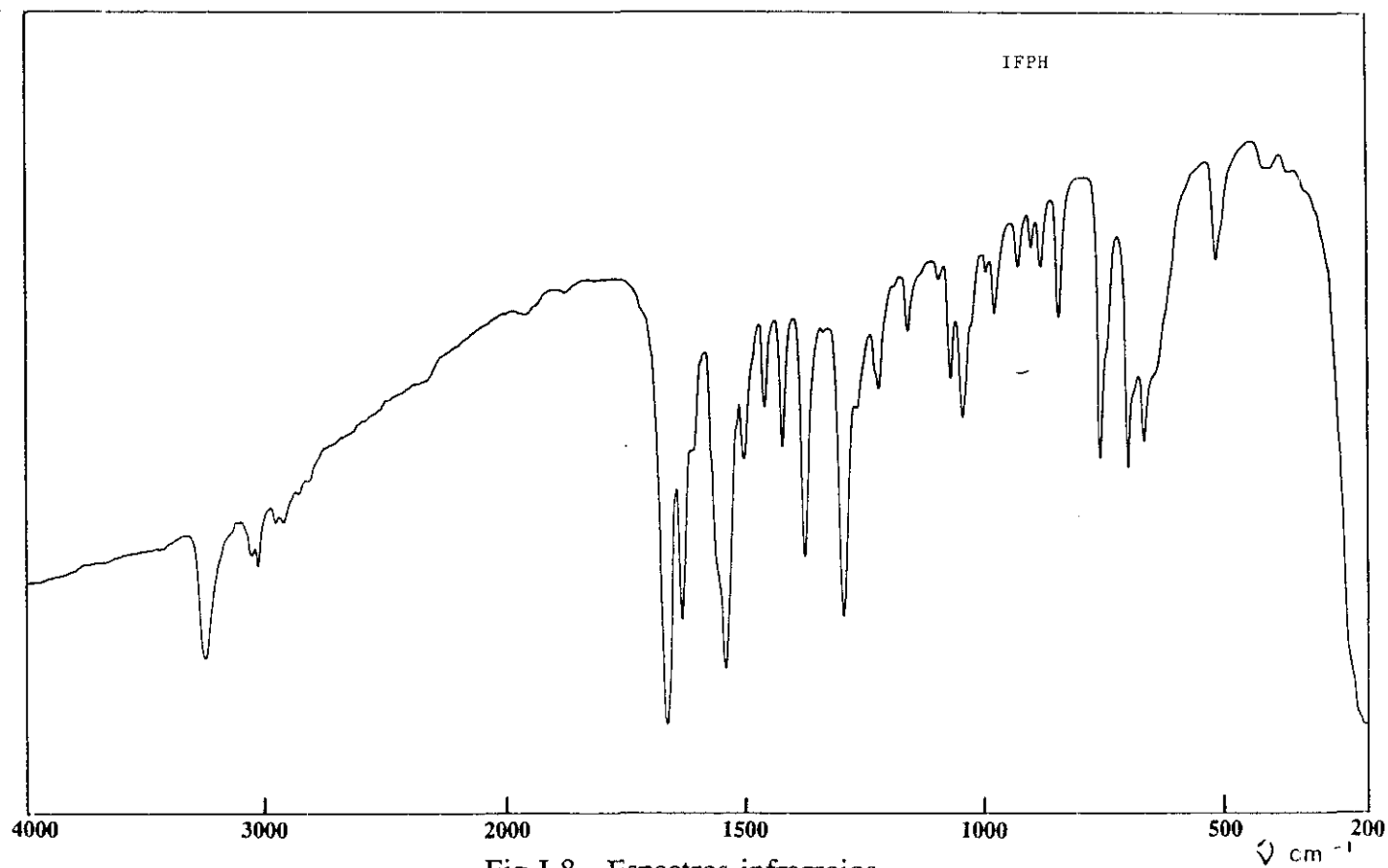
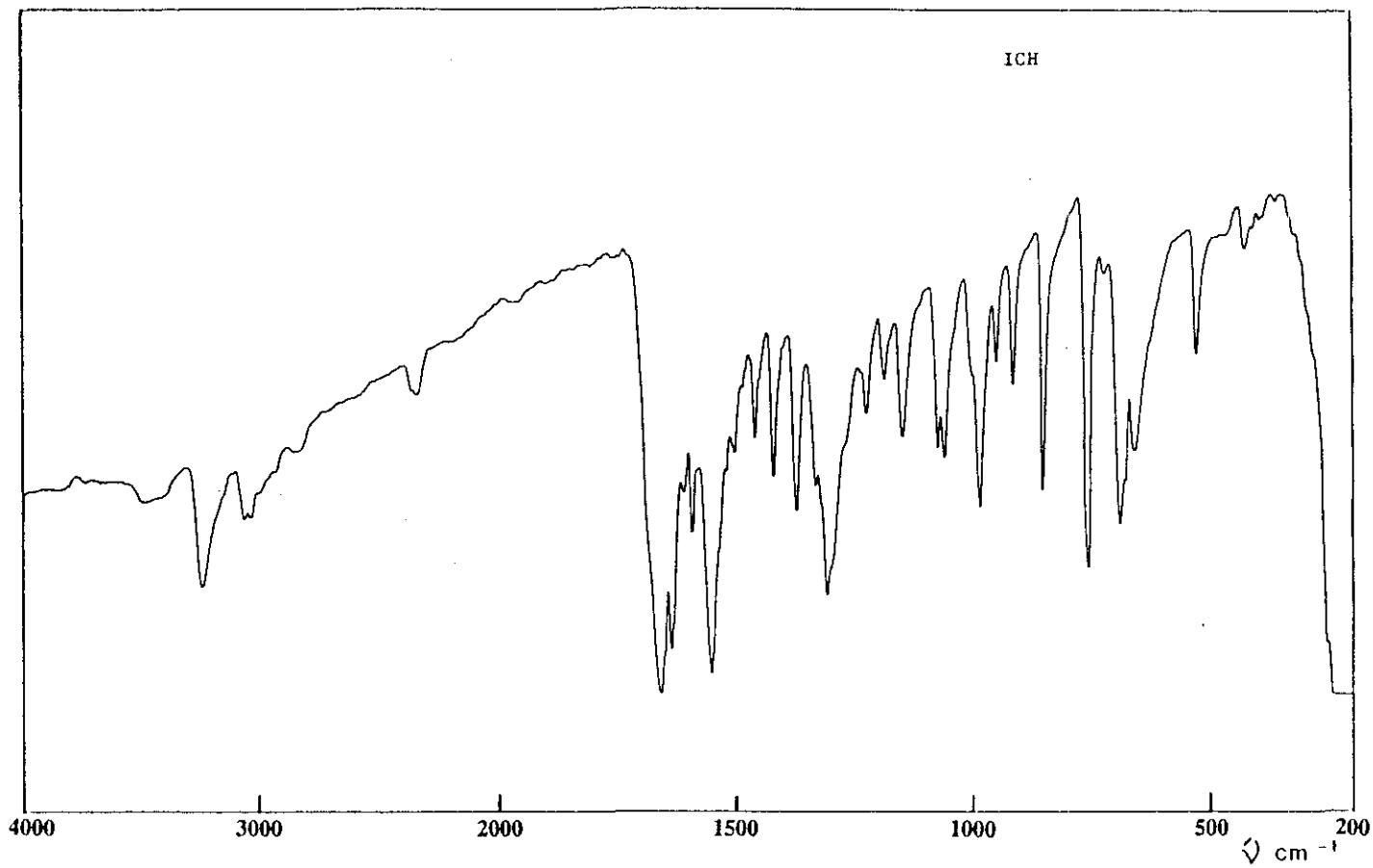


Fig.I.8 - Espectros infrarrojos.

TABLA I.6: ESPECTROS ELECTRONICOS

LIGANDO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )
		INTRALIGANDO
IEH	Metanol	39,14 (6109)
		45,77 (5309)
IPH	Metanol	38,83 (6762)
		45,77 (5887)
IBH	Metanol	33,28 (26698)
		48,54 (25842)
IHBH	Metanol	31,25 (28449)
		36,10 (12019) h
		45,25 (16377) h
		48,78 (19366)
IAH	Metanol	31,40 (30665)
		36,83 (12146) h
		45,87 (17313) h
		49,02 (19652)
IFEH	Metanol	38,99 (8997)
		45,04 (8068)
ICH	Metanol	31,01 (48337)
		35,91 (17158) h
		44,64 (16786) h
		49,14 (20586)
IFPH	Metanol	38,53 (8973)
		45,77 (8129)

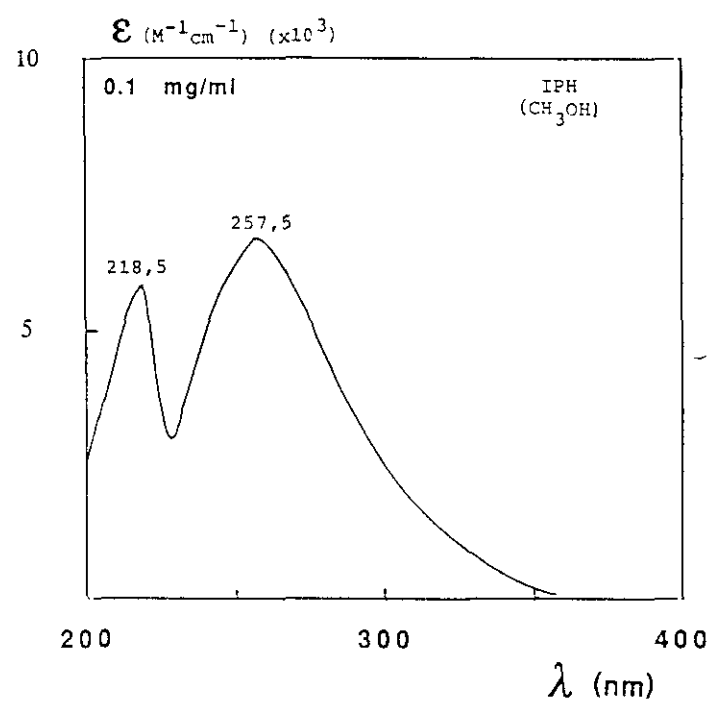
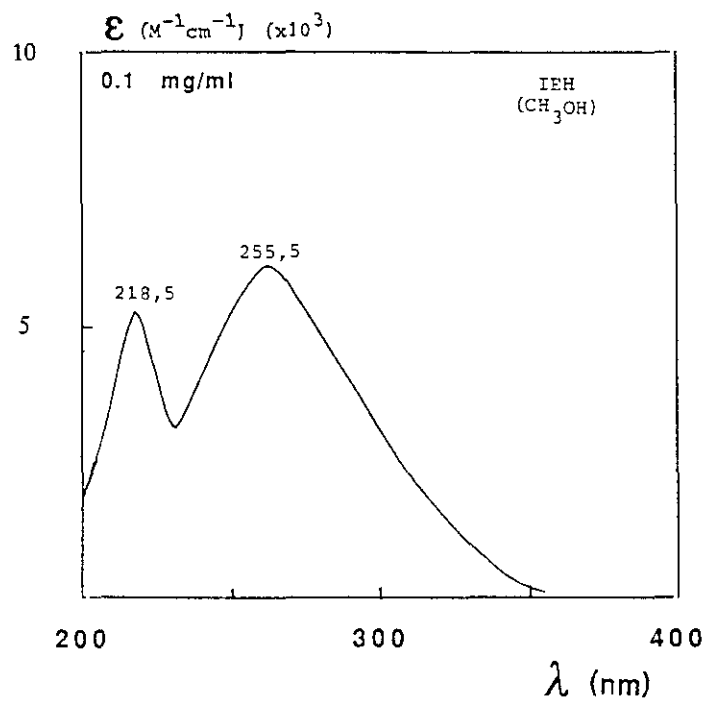


Fig. I.9 - Espectros electrónicos.

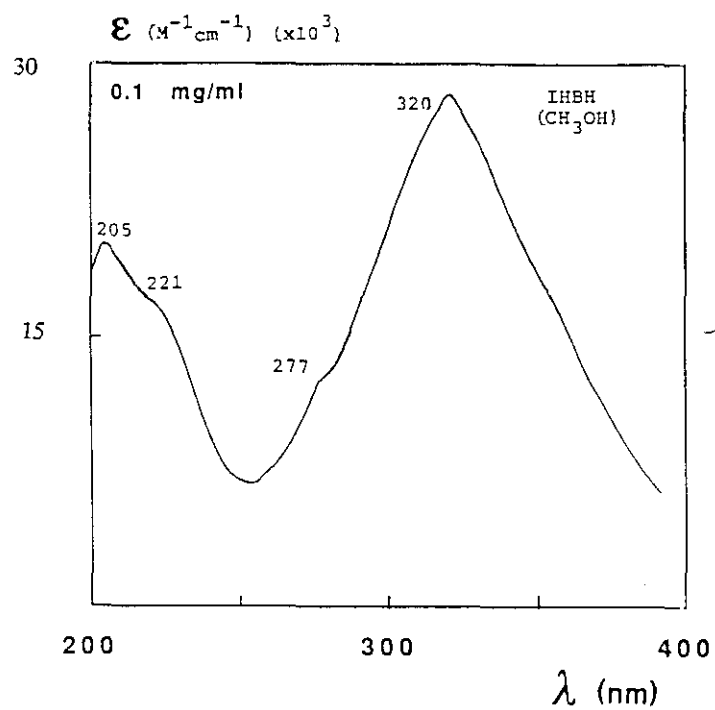
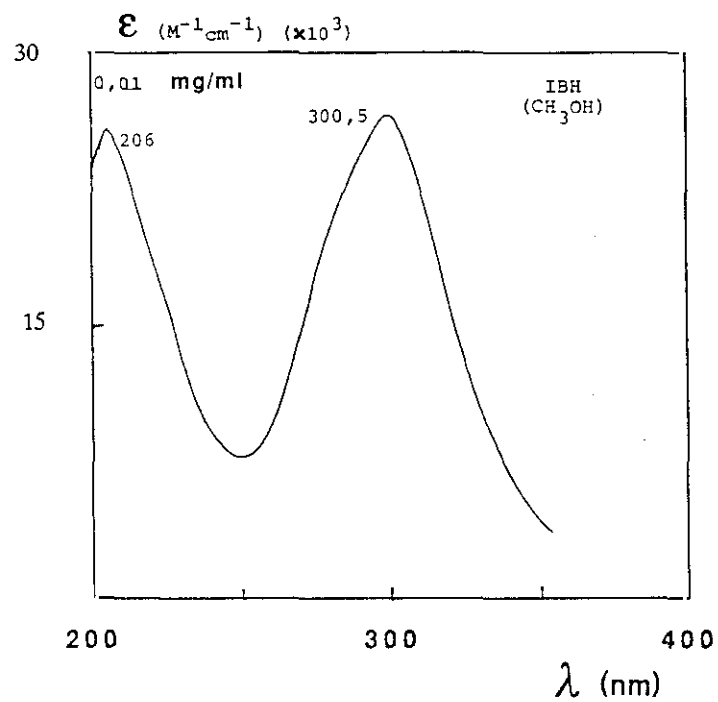


Fig. I.10 - Espectros electrónicos

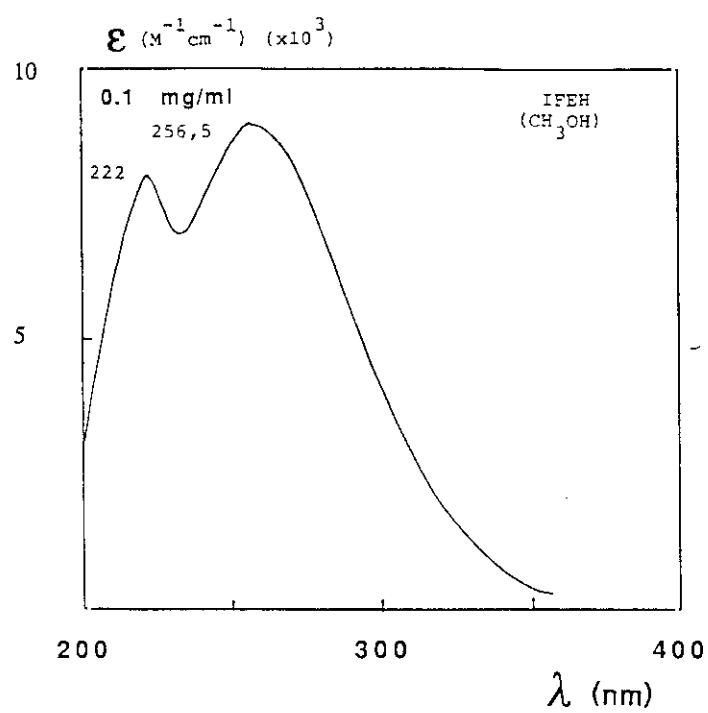
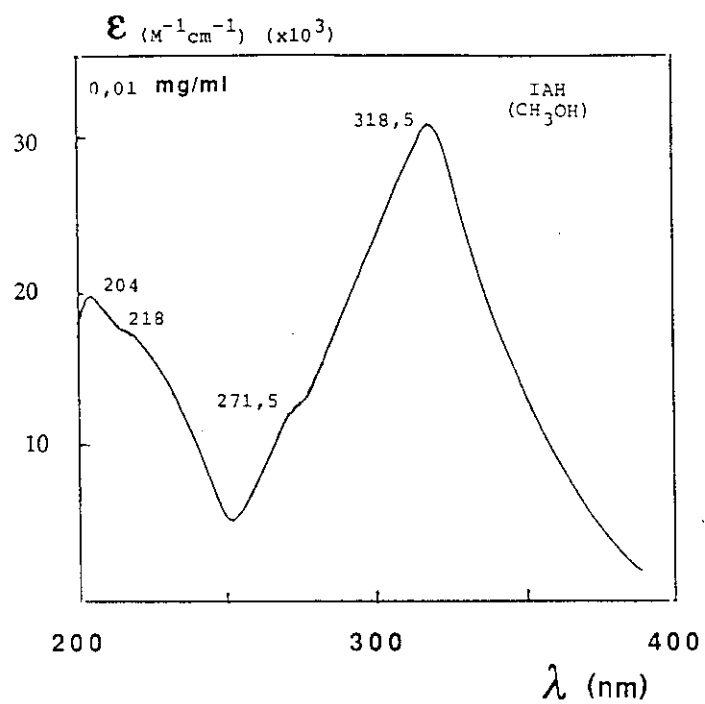


Fig. I.11 - Espectros electrónicos

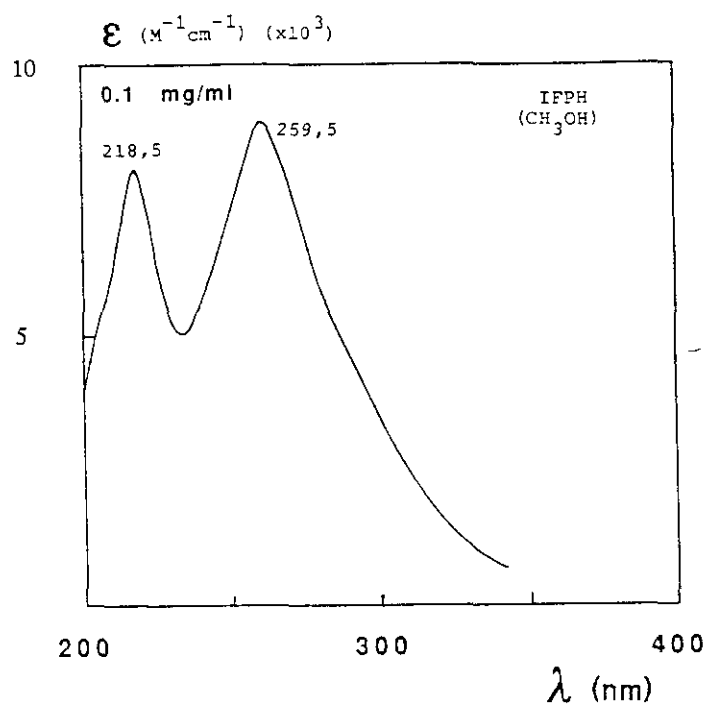
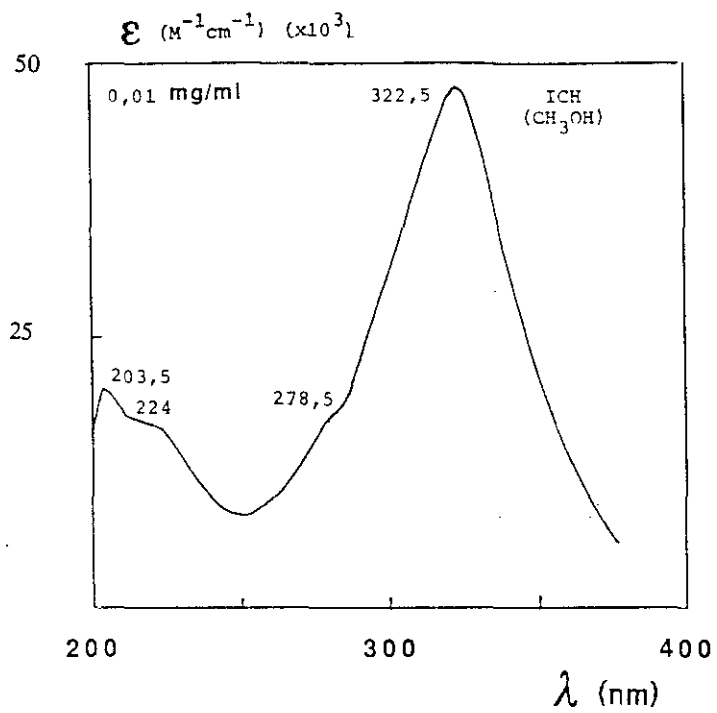


Fig. I.12 - Espectros electrónicos

Las hidrazonas obtenidas derivan de aldehidos con cadena lineal o con sustituyentes cíclicos. La utilización de ambos tipos de radicales se ha relizado con el fin de observar su influencia en la formación y estabilidad del complejo, así como la mayor o menor tendencia de los ligandos a actuar en su forma ceto o enólica.

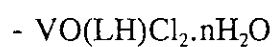
En el estudio por espectroscopía infrarroja de las mismas pueden observarse (Tabla I.5 y Figuras I.5 a I.8) las bandas pertenecientes al agrupamiento R-CO-NH-N=C-R'. Así, las dos bandas entre 1693 - 1650  $\text{cm}^{-1}$  y 1625 - 1585  $\text{cm}^{-1}$  corresponden, respectivamente, a la vibración de los enlaces C=O y C=N (azometano). Entre 1562 - 1535  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda que atribuimos a la frecuencia de vibración del enlace C-N más la de flexión del enlace N-H. La banda Amida III se registra entre 1302 - 1258  $\text{cm}^{-1}$  y la correspondiente al enlace N-N entre 1000 - 970  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros electrónicos realizados en zona ultravioleta sobre la disolución de los ligandos en metanol (Tabla I.6 y Figuras I.9 a I.12) muestran para las hidrazonas IEH, IPH, IBH, IFEH e IFPH dos bandas intensas entre 39,14 - 33,28 kK y 48,54 - 45,04 kK que atribuimos a transiciones intraligando con elevados valores de  $\epsilon$ . Sin embargo en el caso de IHBH, IAH e ICH se observan dos bandas intensas entre 31,40 - 31,01 kK y 49,14 - 48,78 kK y además dos hombros a 36,83 - 35,91 kK y 45,87 - 44,64 kK. En todos los casos dichas transiciones corresponden a transiciones intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  correspondientes principalmente a los enlaces C=N y C=O.



Mediante la reacción de la correspondiente sal de vanadilo con las hidrazonas sintetizadas se han obtenido complejos de diferentes estequiometría ligando-metal y de fórmula general:

- Complejos de estequiometría 1:1



- Complejos de estequiometría 2:1



Sin embargo, no con todos los ligandos se ha conseguido aislar los tres tipos de complejos, por ello se han agrupado para su estudio de acuerdo con la fórmula general asignada.

## I.B.2.- COMPLEJOS DE FORMULA $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Se han obtenido complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con las isonicotinoilhidrazonas derivadas de los siguientes aldehídos:

- etanal  $\rightarrow$ IEH
- propanal  $\rightarrow$ IPH
- benzaldehído  $\rightarrow$ IBH
- 4 hidroxibenzaldehído  $\rightarrow$ IHBH
- 4 metoxibenzaldehído  $\rightarrow$ IAH
- feniletanal  $\rightarrow$ IFEH
- 3-fenil-2-enopropanal  $\rightarrow$ ICH
- fenilpropanal  $\rightarrow$ IFPH

### I.B.2.1.- SINTESIS

#### a) $[\text{VO}(\text{IEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol. Y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,3 g) en 30 ml de metanol. Se forma de manera inmediata un precipitado de color verde que se filtra al vacío y se lava con etanol y metanol. Se seca a vacío sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### b) $[\text{VO}(\text{IPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (1,4 g) del ligando se disuelven en 40 ml de metanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de etanol. Se observa la formación de un precipitado amarillo ocre que se filtra al vacío y se lava con etanol y se seca a vacío sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

**c) [VO(IBH)SO<sub>4</sub>]**

7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,78 g) del ligando en 70 ml de una mezcla de metanol y acetona (3:1). Se obtiene un precipitado marrón rojizo que se filtra y se lava con metanol y se seca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**d) [VO(IBH)SO<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,78 g) del ligando en 70 ml de una mezcla metanol - acetona (3:1). Precipita un producto verde que se filtra y se seca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**e) [VO(IHBH)SO<sub>4</sub>]**

7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y se añade sobre una disolución de 7,9 mmol (1,9 g) de ligando en 200 ml de metanol en caliente. Se lleva a evaporar y se obtiene un producto marrón. Se lava con metanol. Se seca sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**f) [VO(IHBH)SO<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (1,9 g) de ligando se disuelve calentando y agitando en 300 ml de una mezcla etanol - acetona (4:1). Sobre esta solución se añaden 7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O disueltos en 5 ml de agua. Precipita un producto verde que se filtra y se lava con etanol. Se seca en el desecador sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**g) [VO(IAH)SO<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (2 g) de ligando se disuelven en 100 ml de metanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O en 100 ml de etanol. Se obtiene un precipitado marrón que se filtra, se lava con metanol y se seca sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> a vacío.

**h) [VO(IAH)SO<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (2 g) de ligando se disuelven en 100 ml de metanol y se añaden sobre 7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O en 5 ml de agua. Precipita un producto marrón que se filtra y se lava con metanol. Se seca sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**i) [VO(IFEH)SO<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,89 g) del ligando en 60 ml de metanol. Precipita un producto verde de manera inmediata que se filtra a vacío y se lava con metanol. Se seca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**j) [VO(ICH)SO<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O**

4 mmol (1 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 4 mmol (1 g) del ligando en 50 ml de metanol. Precipita de manera inmediata un producto amarillo que se filtra a vacío y se lava con metanol y se seca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**k) [VO(IFPH)SO<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,9 g) del ligando en 60 ml de etanol. Precipita un producto verde que se filtra y se lava con metanol y se seca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

**l) [VO(IFPH)SO<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O**

7,9 mmol (2 g) de VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,9 g) del ligando en 40 ml de metanol. Precipita un producto marrón que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

### **I.B.2.2.- SOLUBILIDAD**

Solubles en metanol y parcialmente en agua, etanol y acetona. Insolubles en ciclohexano y benceno.

### **I.B.2.3.- ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR**

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar realizados en agua o etanol se reflejan en la Tabla I.7

### **I.B.2.4.- ESPECTROS INFRARROJOS**

Los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos se muestran en las Fig. I.13 a I.18.

En la Tabla I.8 se indican las frecuencias de las bandas principales.

### **I.B.2.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los compuestos se han realizado sobre disolución de los productos en agua o metanol, a concentraciones de 1, 0,1, 0.01 y 0.02 mg/ml. El registro de los mismos se indica en las figuras I.19 a I.24

En la Tabla I.9 se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta.

TABLA I.7: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
[VO(IEH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub> SV)	Verde	23,83 (24,12)	4,12 (4,29)	10,10 (10,55)	13,24 (12,79)	1,50	197
[VO(IPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub> SV)	Amarillo	26,30 (26,22)	4,34 (4,64)	10,09 (10,19)	12,42 (12,35)	1,56	203
[VO(IBH)SO <sub>4</sub> ] (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> SV)	Marrón	39,89 (40,21)	2,57 (2,85)	10,52 (10,82)	12,78 (13,12)	1,54	198
[VO(IBH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub> SV)	Verde	33,60 (33,92)	3,85 (4,15)	8,90 (9,13)	10,95 (11,06)	1,52	187
[VO(IHBH)SO <sub>4</sub> ] (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> SV)	Marrón	38,40 (38,62)	3,00 (2,74)	9,98 (10,39)	12,42 (12,60)	1,52	207
[VO(IHBH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> SV)	Verde	35,60 (35,46)	3,48 (3,43)	9,37 (9,54)	11,71 (11,57)	1,51	222
[VO(IAH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> SV)	Marrón	36,68 (37,01)	3,72 (3,77)	9,50 (9,25)	11,54 (11,21)	1,48	195
[VO(IAH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> SV)	Marrón	33,92 (34,29)	3,97 (4,31)	8,56 (8,57)	10,31 (10,39)	1,45	198
[VO(IFEH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> SV)	Verde	38,17 (38,36)	3,67 (3,90)	9,35 (9,58)	11,55 (11,62)	1,56	213
[VO(ICH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub> SV)	Amarillo	36,84 (37,04)	3,96 (4,34)	9,08 (8,64)	10,27 (10,47)	1,47	205
[VO(IFPH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> SV)	Verde	39,65 (39,83)	4,05 (4,23)	9,51 (9,29)	11,43 (11,26)	1,52	207
[VO(IFPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub> SV)	Marrón	36,49 (36,89)	5,05 (4,74)	8,43 (8,60)	10,06 (10,43)	1,59	199

TABLA I.8: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu$ C=O	$\nu$ C=N	$\nu$ C-N+ $\delta$ NH	AMIDA III	$\nu$ N-N	$\nu$ N->V	$\nu$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\nu$ V=O
[VO(IEH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1655	1562	1500	1364	905	345	1025 1120 1180	975
[VO(IPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1635	1560	1520	1377	---	348	1035 1130 1185	967
[VO(IBH)SO <sub>4</sub> ]	1640	1600	1552	1370	---	320	1032 1120 1180	970
[VO(IBH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1672	1600	1554	1367	917	320	1040 1125 1175	965
[VO(IHBH)SO <sub>4</sub> ]	1636	1578	1500	1360	920	320	1027 1110 1167	968
[VO(IHBH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1640	1595	1555	1362	925	317	1035 1119 1169	977

TABLA I. 8 (cont.): ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu$ C=O	$\nu$ C=N	$\nu$ C-N+ $\delta$ NH	AMIDA III	$\nu$ N-N	$\nu$ N->V	$\nu$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\nu$ V=O
[VO(IAH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1635	1588	1550-1500	1363	915	320	1015 1050 1135 1170	957
[VO(IAH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1637	1590	1550-1500	1363	920	345	1020 1125 1170 1255	970
[VO(IFEH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1625	1557	1496	1375	---	350	1027 1115 1180	975
[VO(ICH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1610	1580	1500	1382	925	345	1035 1140 1167	980
[VO(IFPH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1628	1568	1498	1375	---	322	1028 1118 1185	975
[VO(IFPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1625	1560	1522	1378	---	350	1030 1125 1180	965



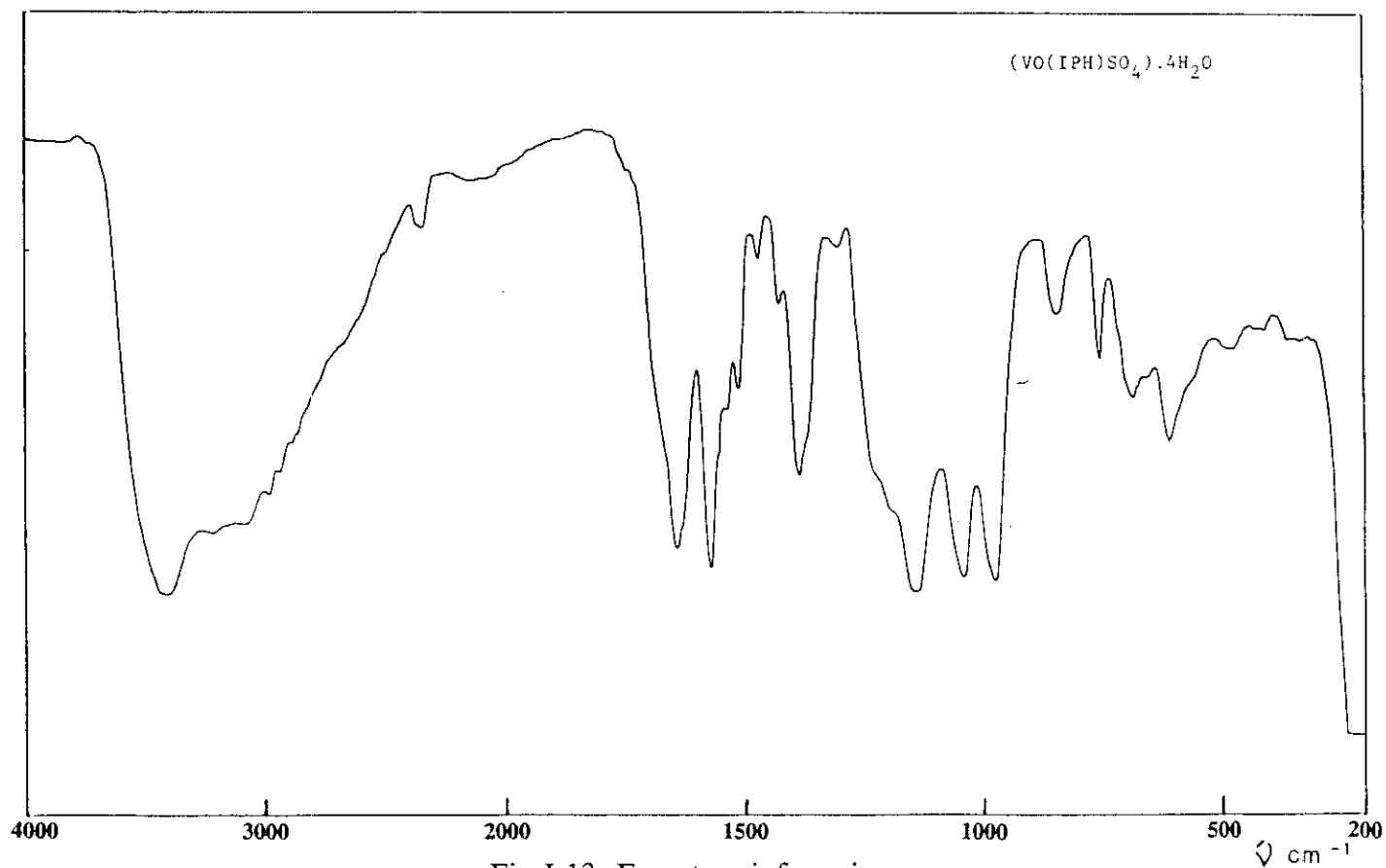
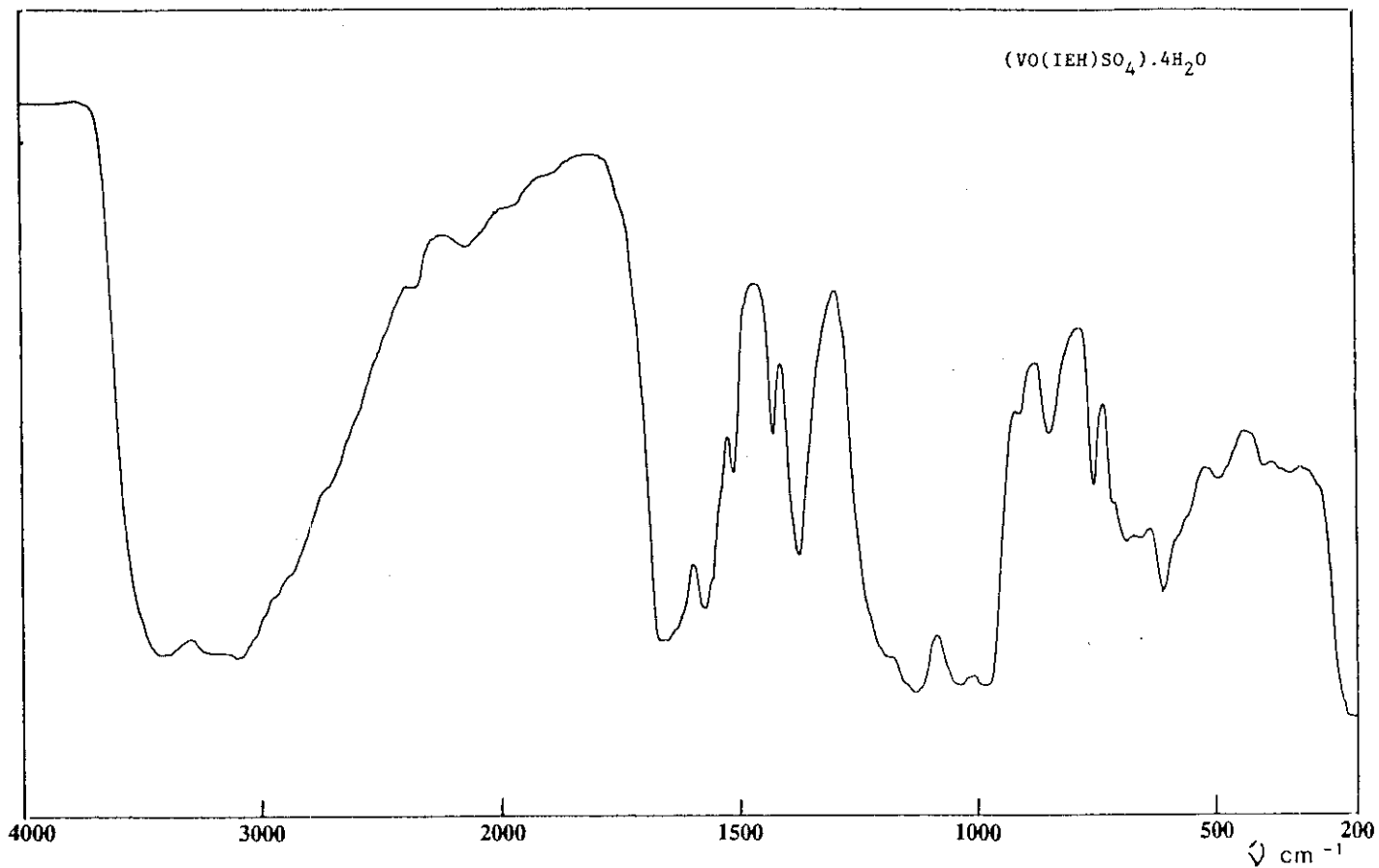


Fig.I.13: Espectros infrarrojos

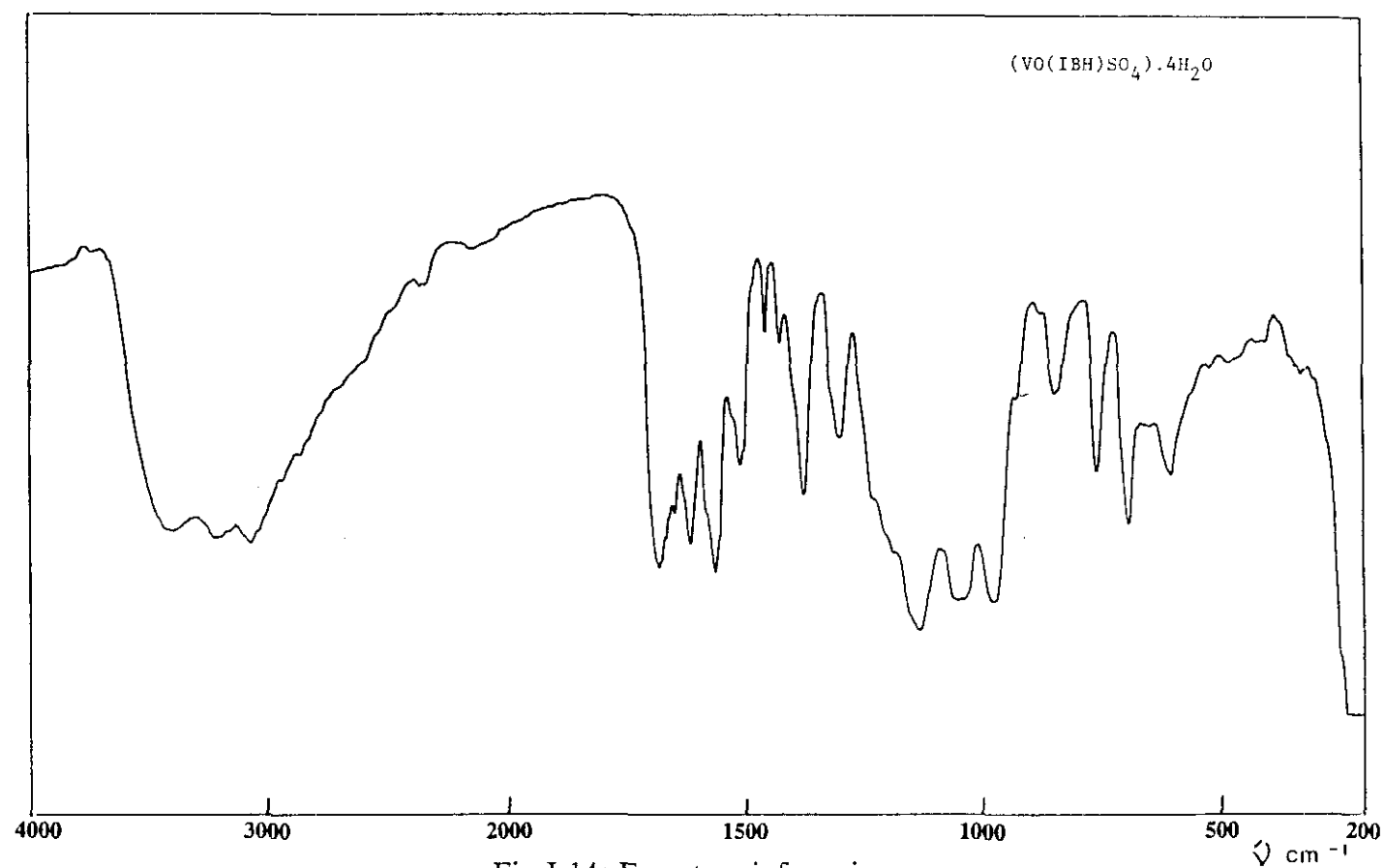
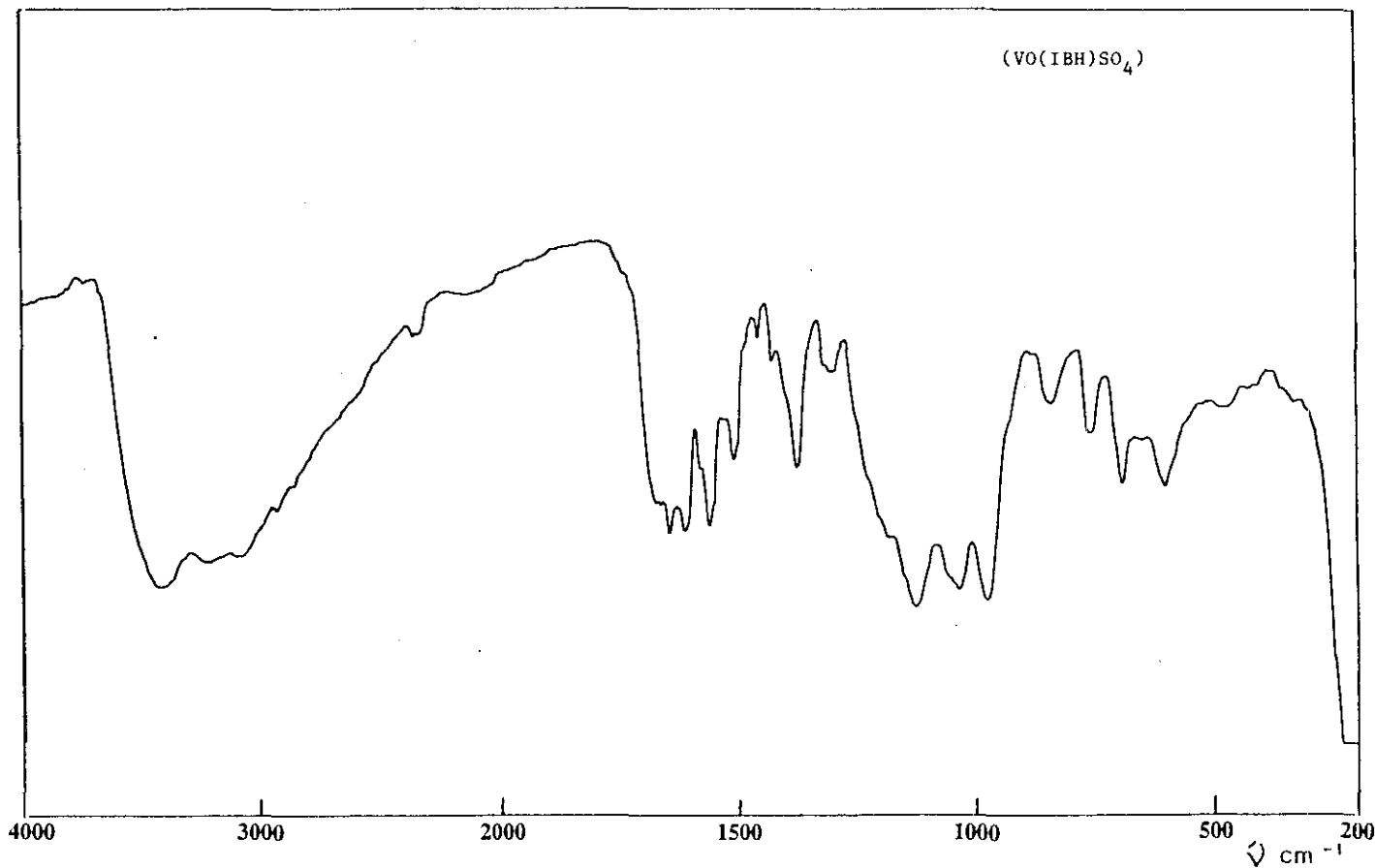


Fig.I.14: Espectros infrarrojos

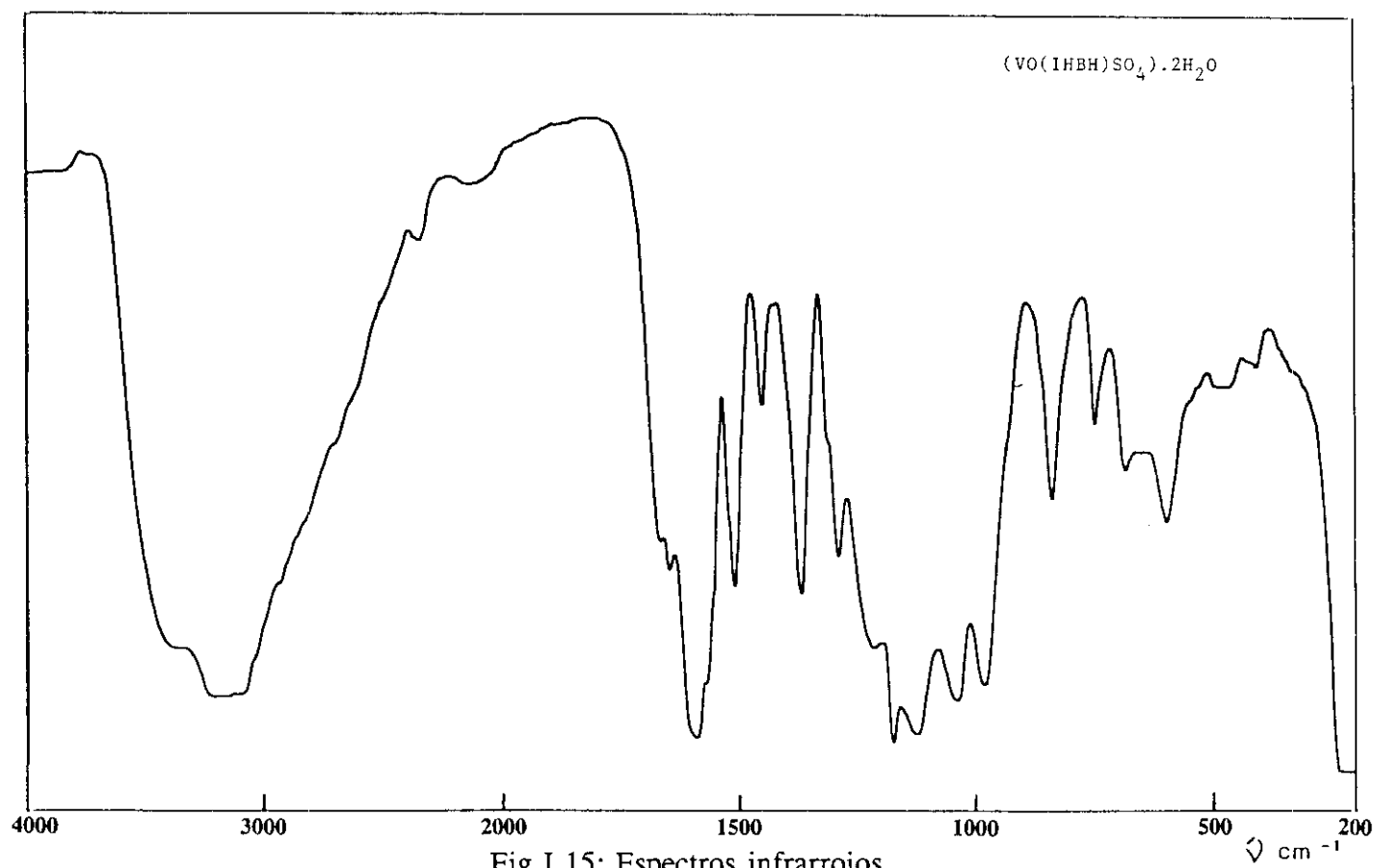
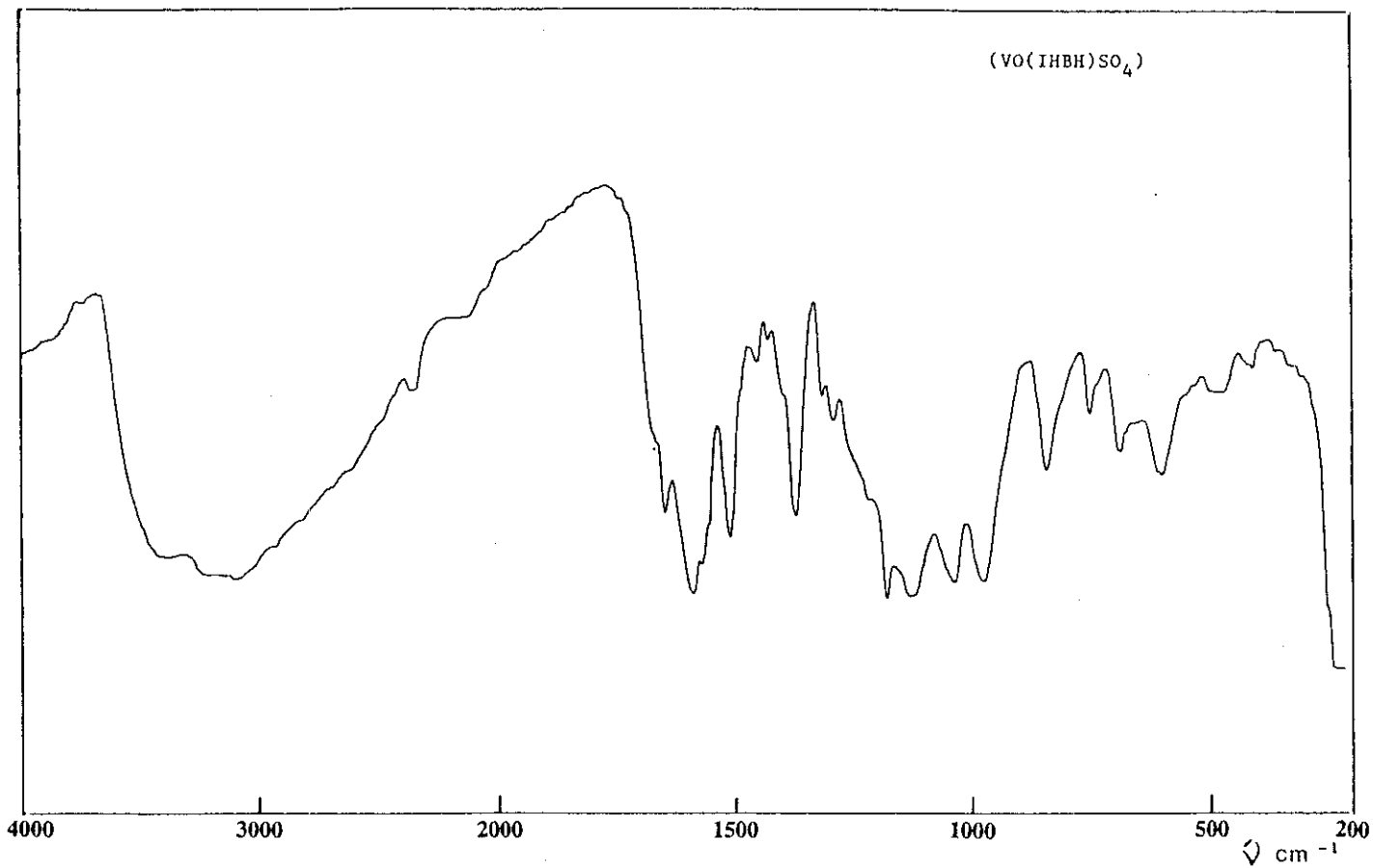


Fig.I.15: Espectros infrarrojos

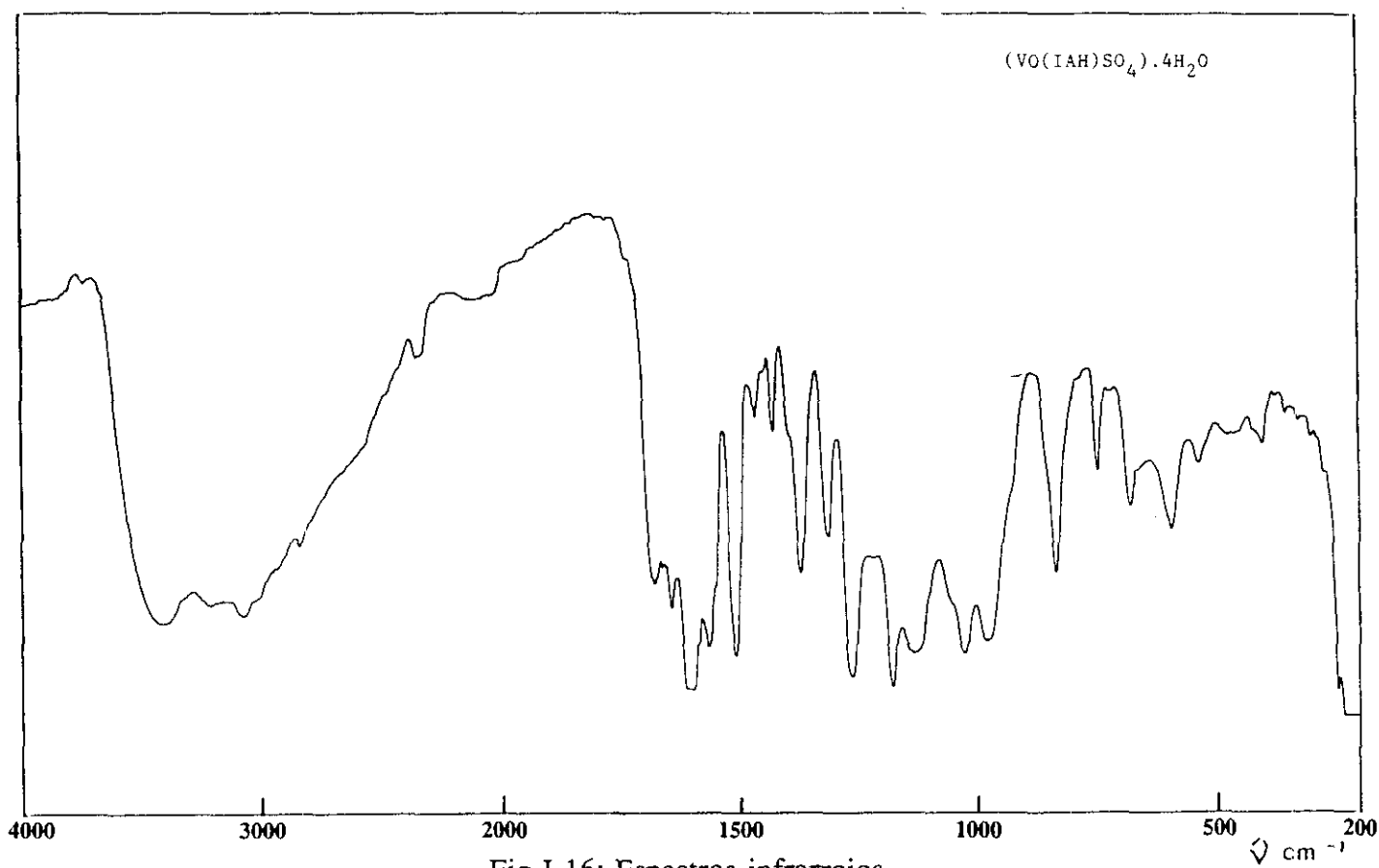
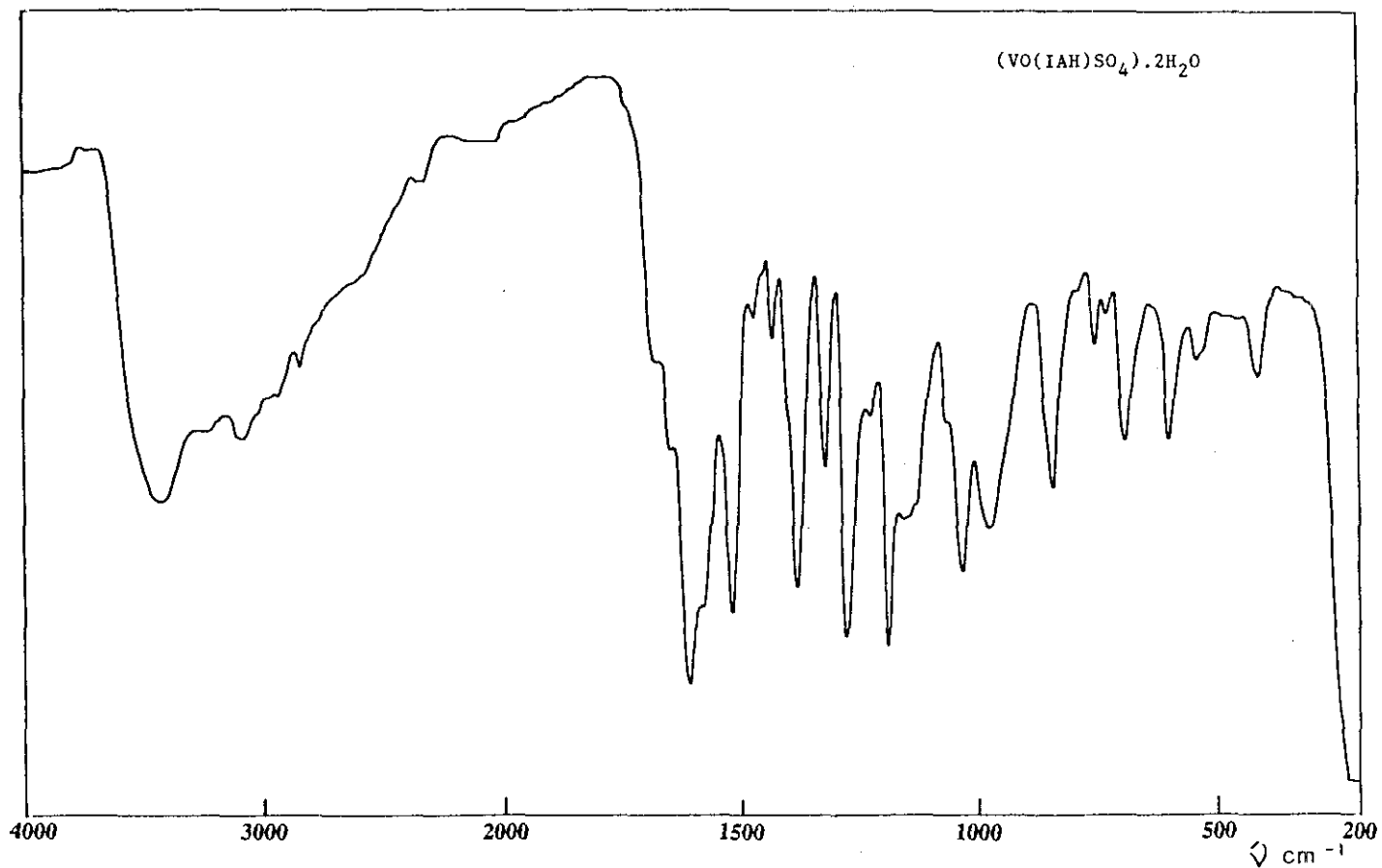


Fig.I.16: Espectros infrarrojos

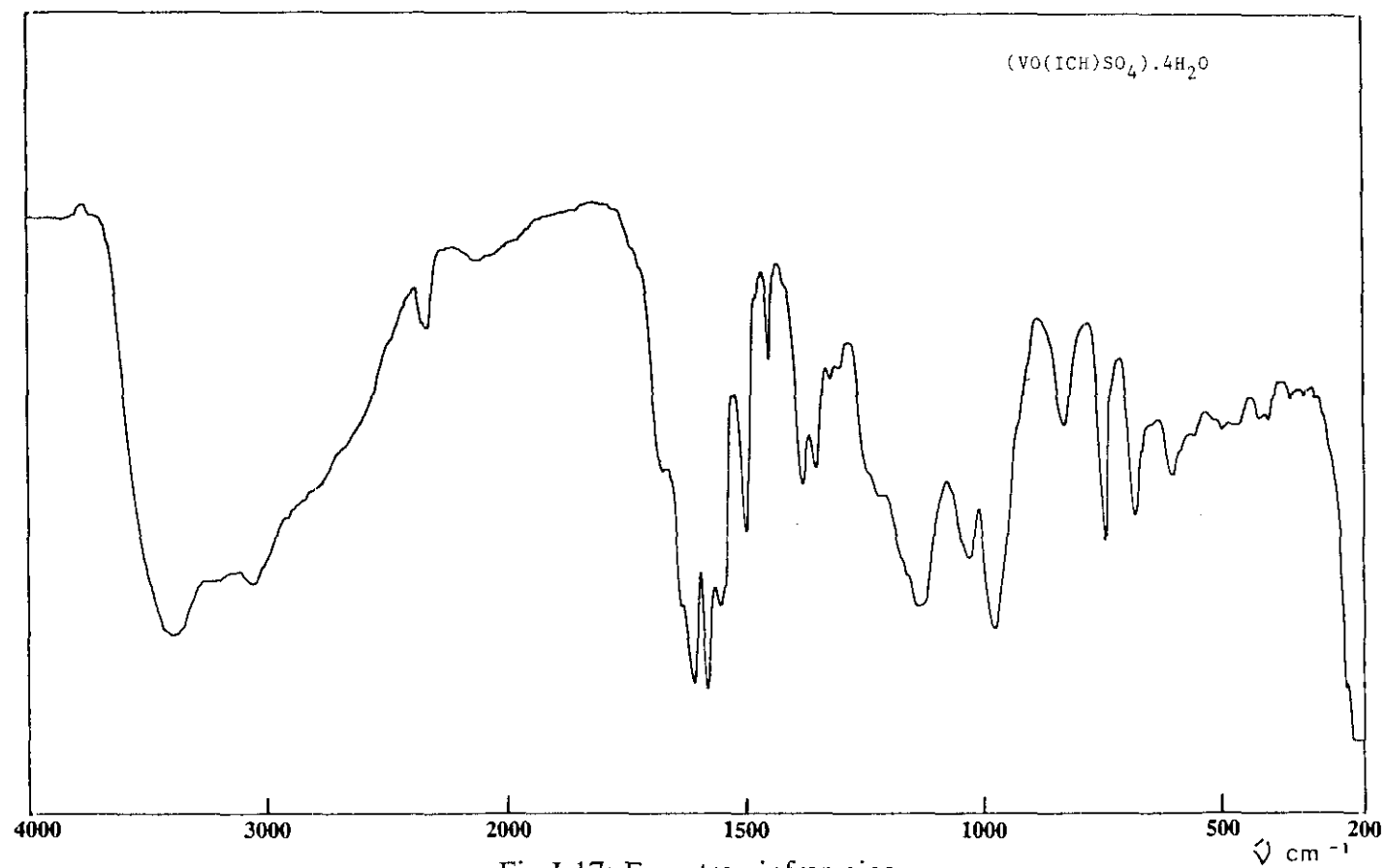
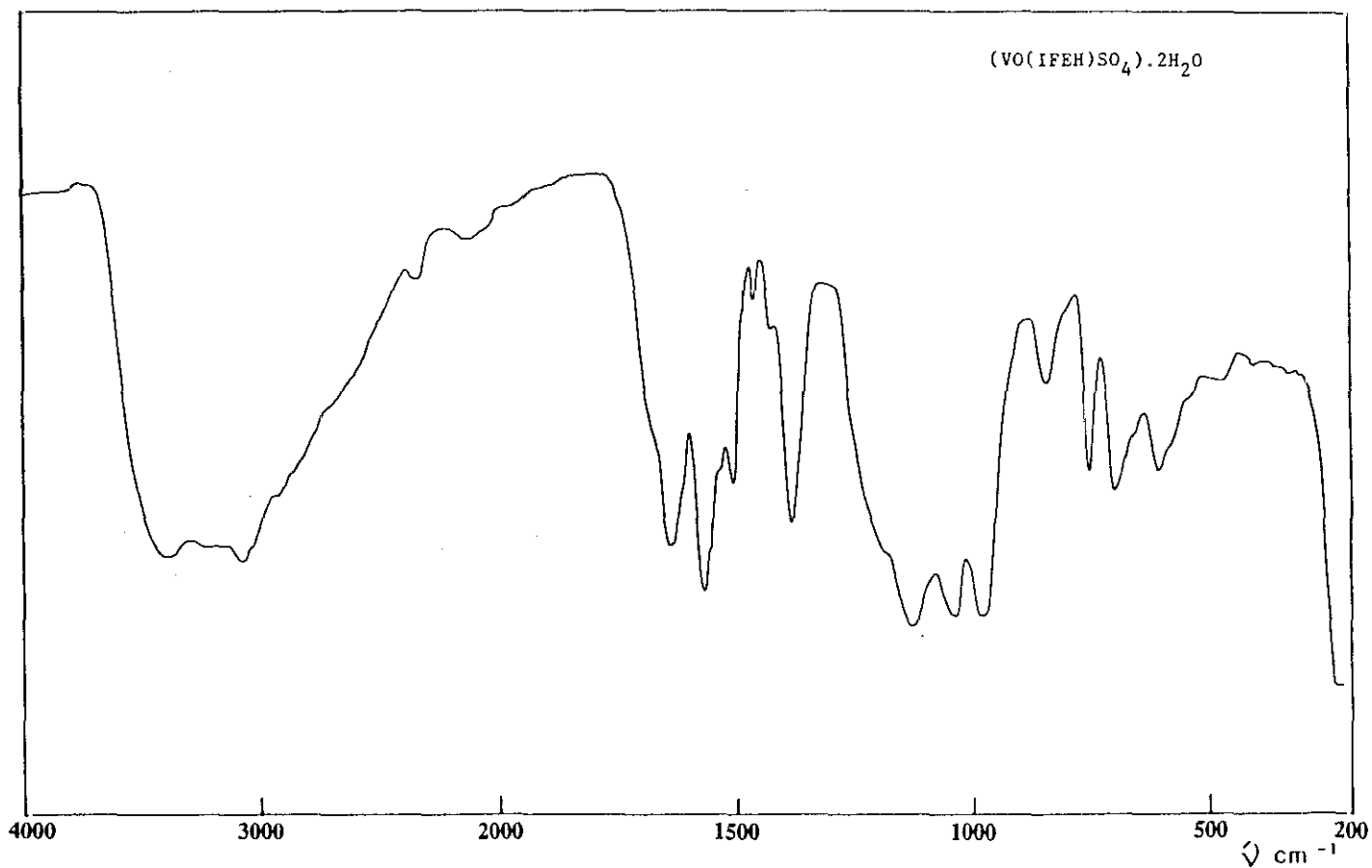


Fig.I.17: Espectros infrarrojos

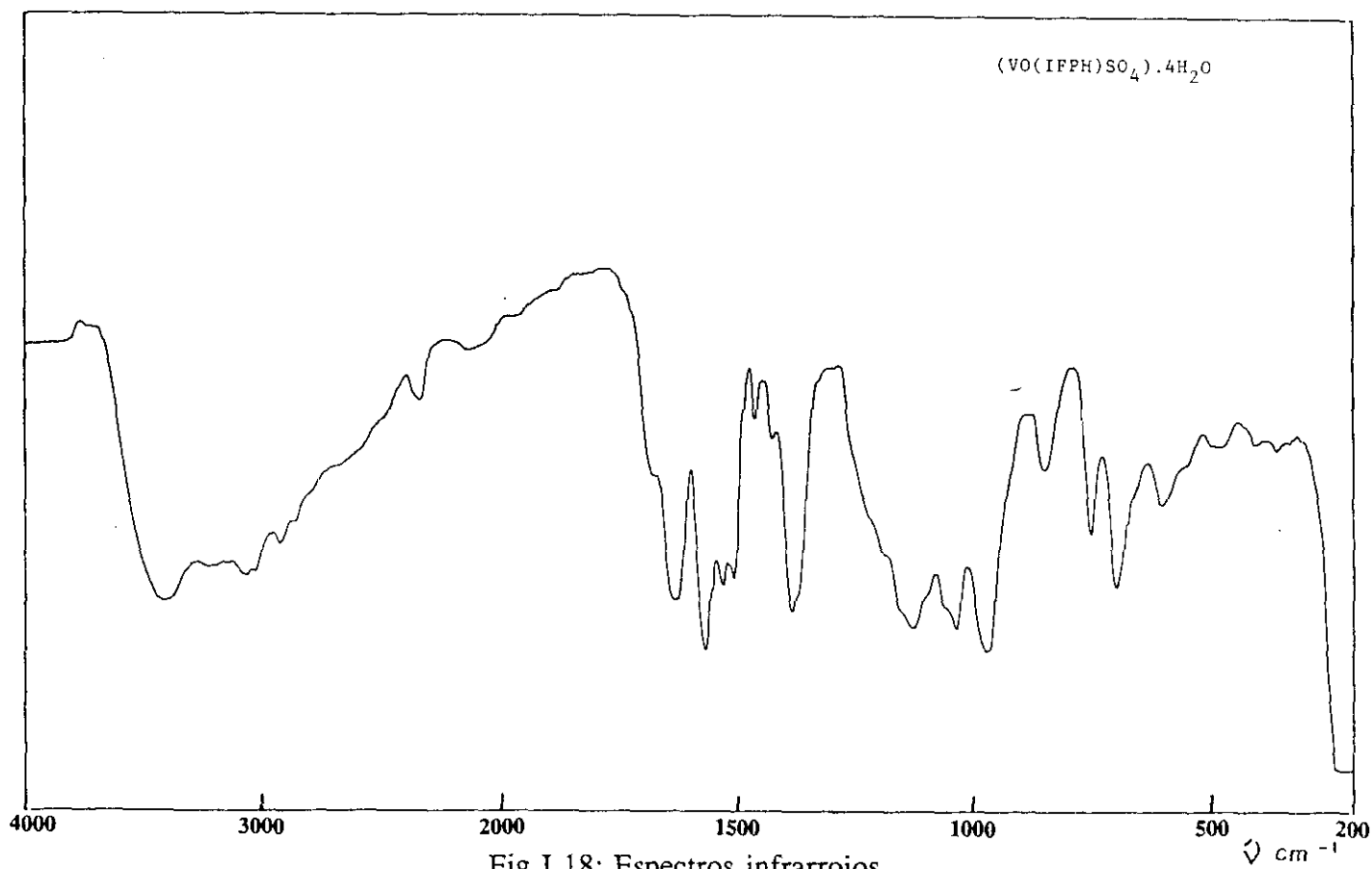
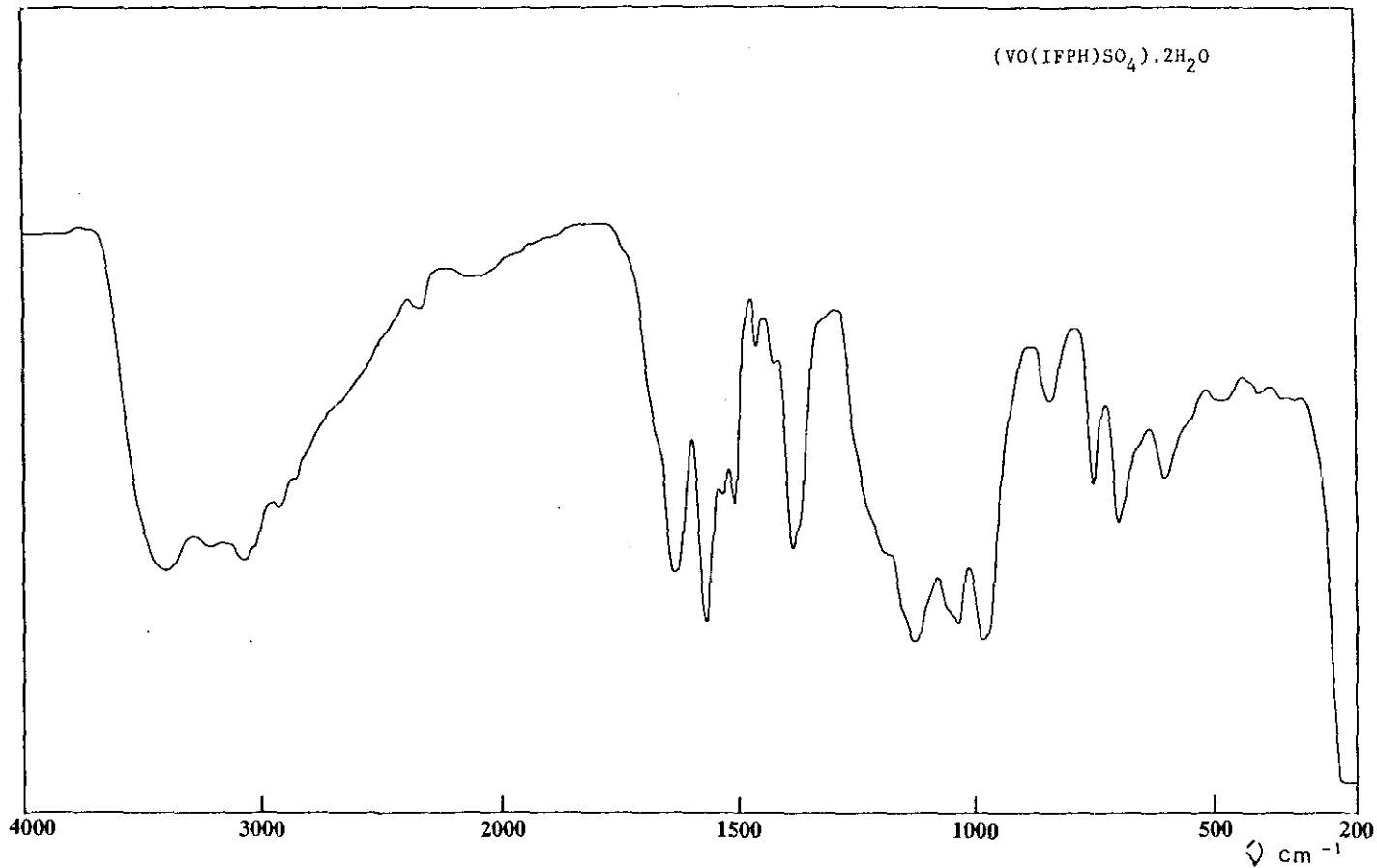


Fig.I.18: Espectros infrarrojos

TABLA I.9: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK (ε)			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
[VO(IEH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,82 (48)	14,06 (50)	19,41 (96)	23,81 (202) • 38,31 (15210) 48,31 (12792)
[VO(IPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,85 (30)	14,64 (58)	19,43 (455)	23,81 (895) • 38,02 (8079) 46,73 (12187)
[VO(IBH)SO <sub>4</sub> ]	Metanol	12,59 (20)	15,00 (24)	19,90 (352)	24,24 (726) • 34,48 (13337) 45,14 (12386)
[VO(IBH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,59 (20)	-----	19,88 (27)	31,54 (13812) h 34,84 (17278) 44,84 (14480)
[VO(IHBH)SO <sub>4</sub> ]	Metanol	12,84 (38)	15,26 (40)	19,53 (266)	24,03 (1471) • 31,20 (5853) 36,43 (4870) 47,28 (8239)
[VO(IHBH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,64 (22)	-----	19,57 (201)	31,39 (16269) 35,90 (11262) 45,24 (15338)

\* Transferencia de carga.

TABLA I.9 (cont.): ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
[VO(IAH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,78 (34)	15,22 (49)	19,60 (209)	27,62 (5150) h 31,69 (16293) 34,54 (12030) 45,97 (17121)
[VO(IAH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	13,56 (19)	14,80 (18)	19,30 (201)	31,20 (19752) 34,72 (16775) 44,24 (17538)
[VO(IFEH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,92 (20)	14,32 (20)	19,30 (193)	23,50 (439) * 37,95 (9500) 46,62 (13035)
[VO(ICH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,78 (49)	14,71 (36)	19,32 (179)	24,27 (4508) 26,66 (9970) 30,96 (37833) 35,21 (19901) h 44,94 (18821) 48,78 (21428)
[VO(IFPH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,59 (12)	15,62 (20)	19,68 (168)	23,64 (262) * 38,38 (8691) 46,62 (12662)
[VO(IFPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,59 (15)	15,62 (20)	19,88 (125)	23,64 (251) * 38,38 (10293) 46,40 (13965)

\* Transferencia de carga.



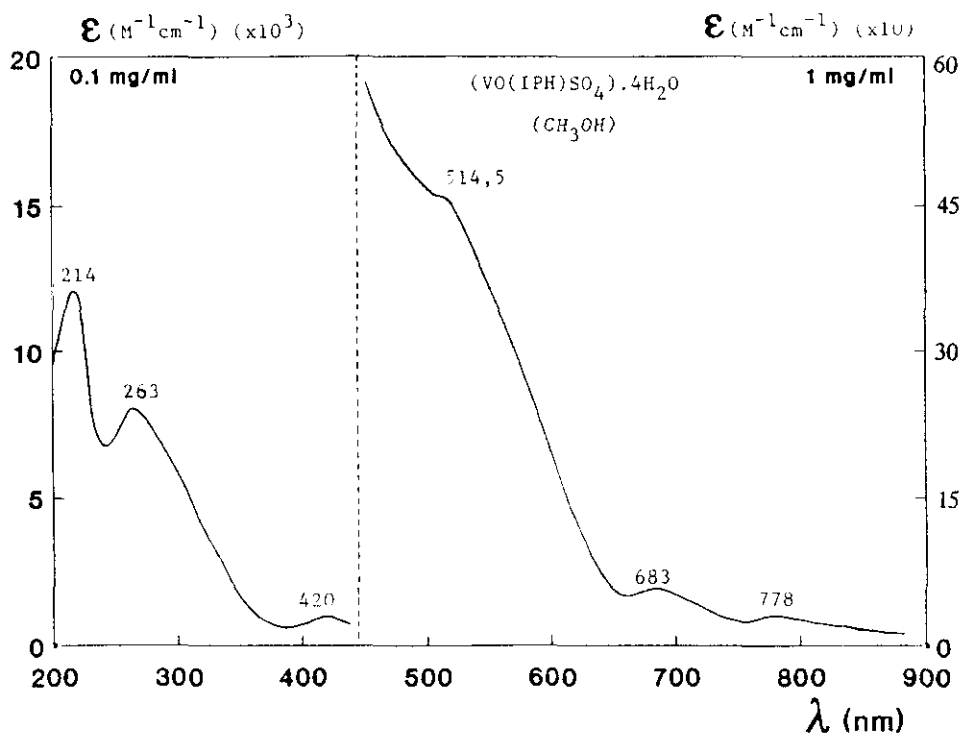
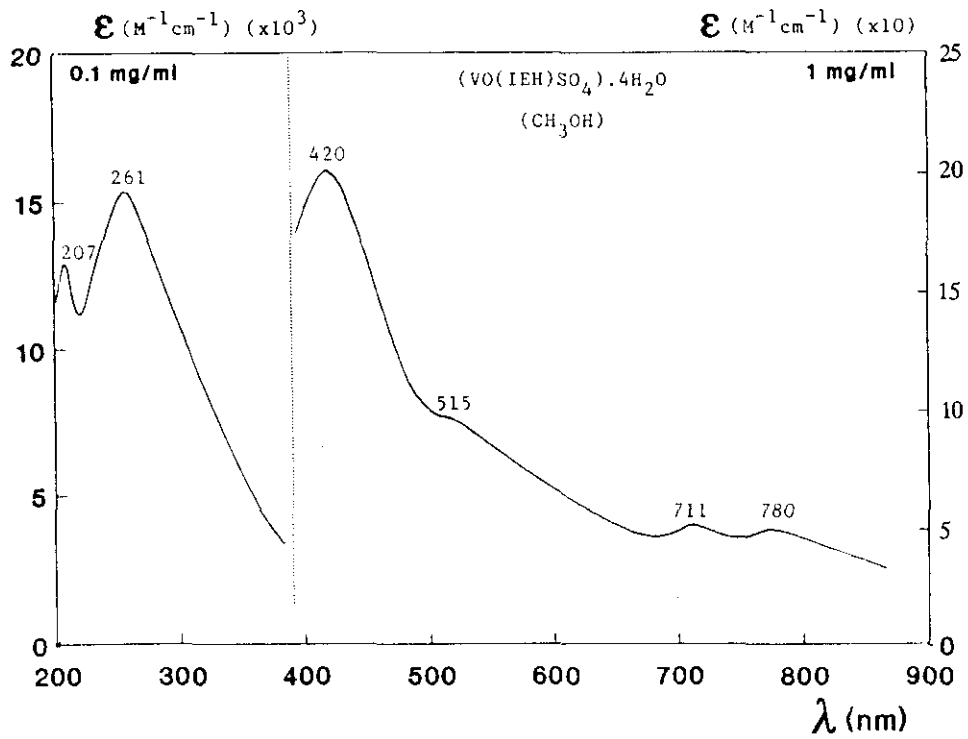


Fig.I.19. Espectros electrónicos

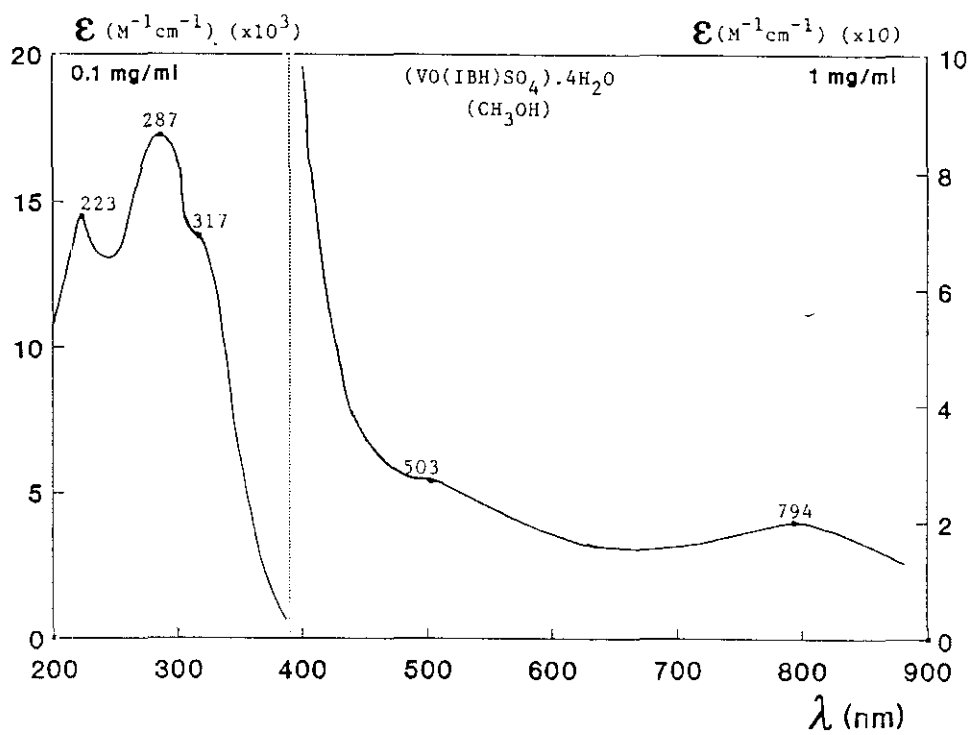
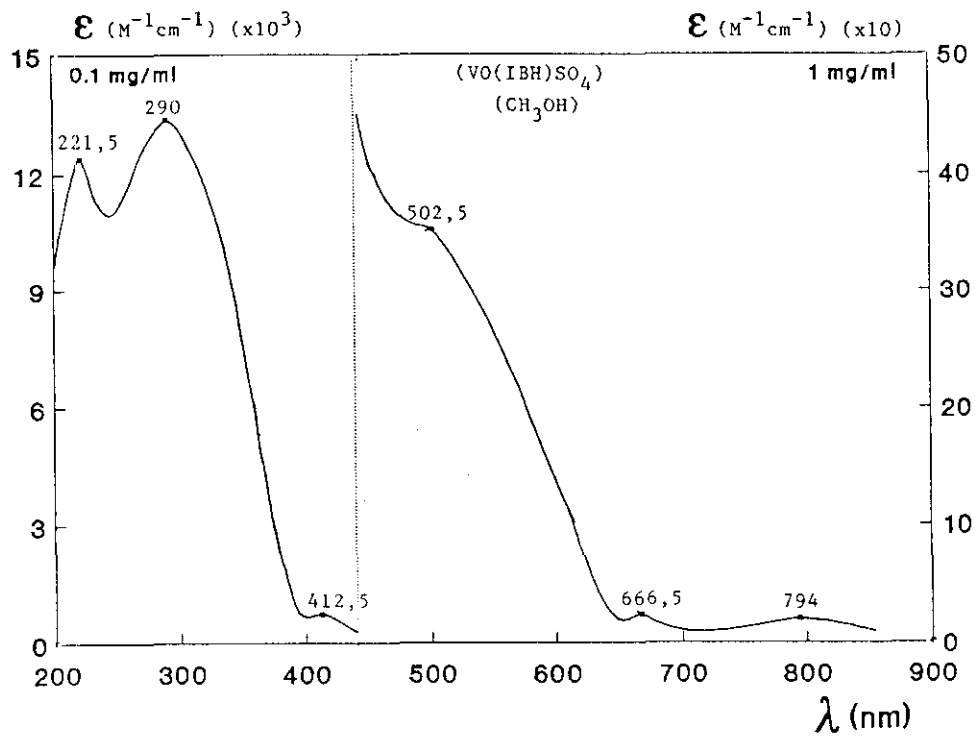


Fig.I.20. Espectros electrónicos

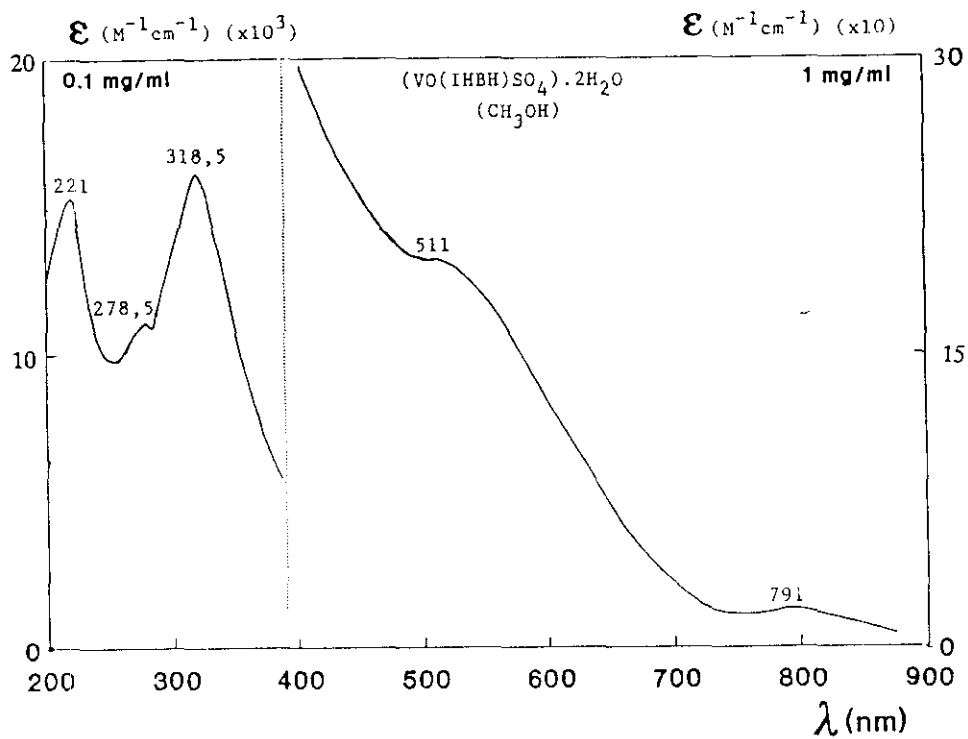
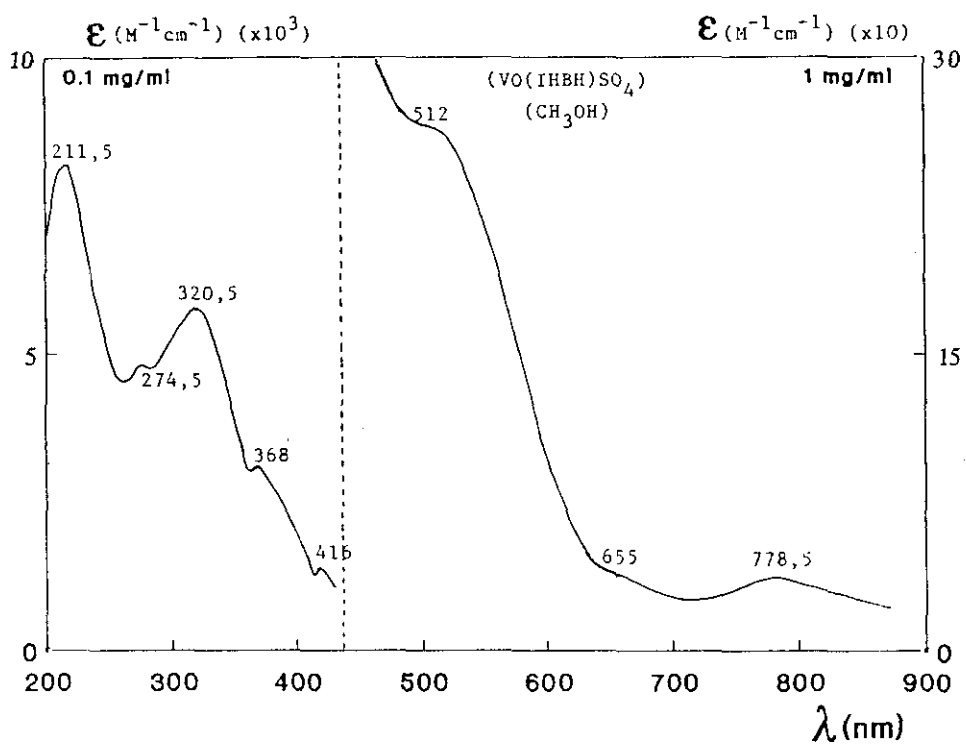


Fig.I.21. Espectros electrónicos

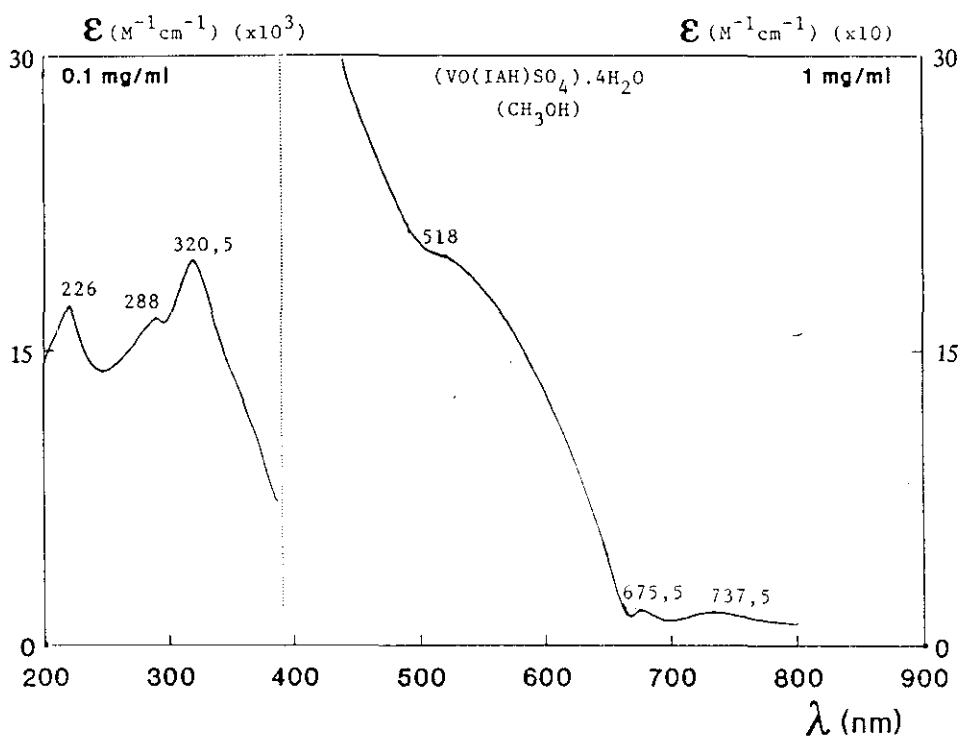
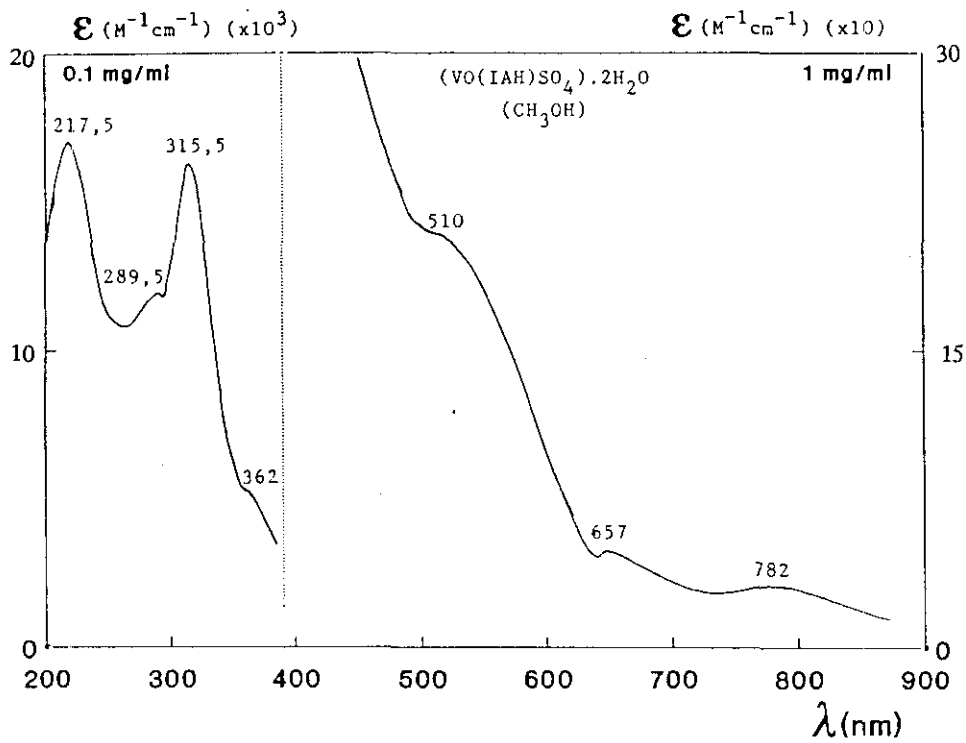


Fig.I.22. Espectros electrónicos

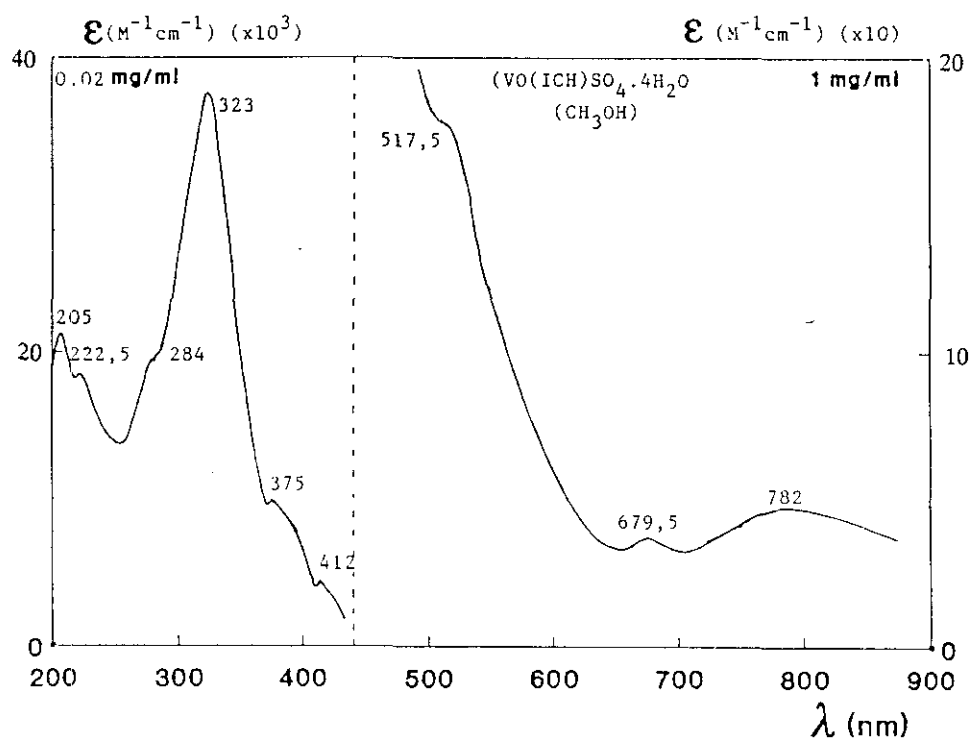
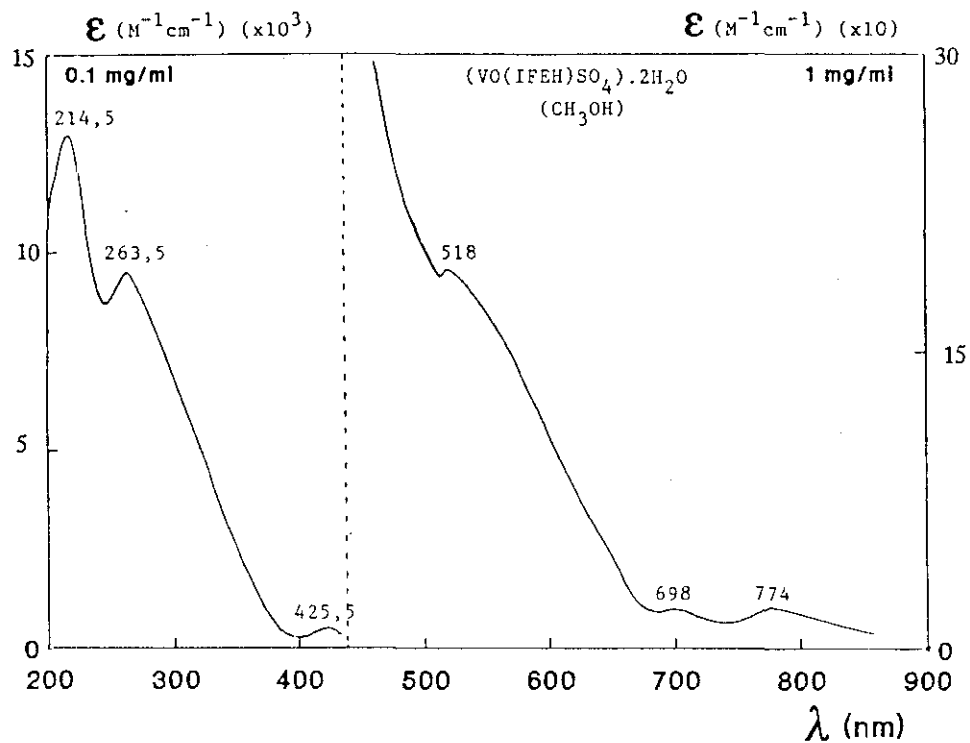


Fig.I.23. Espectros electrónicos

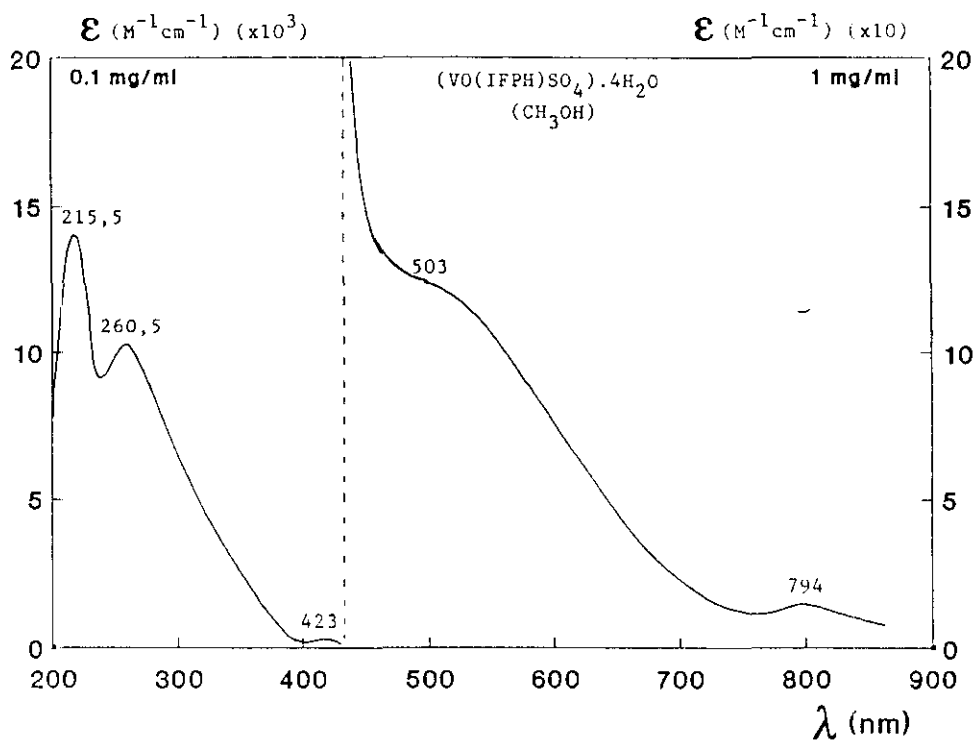
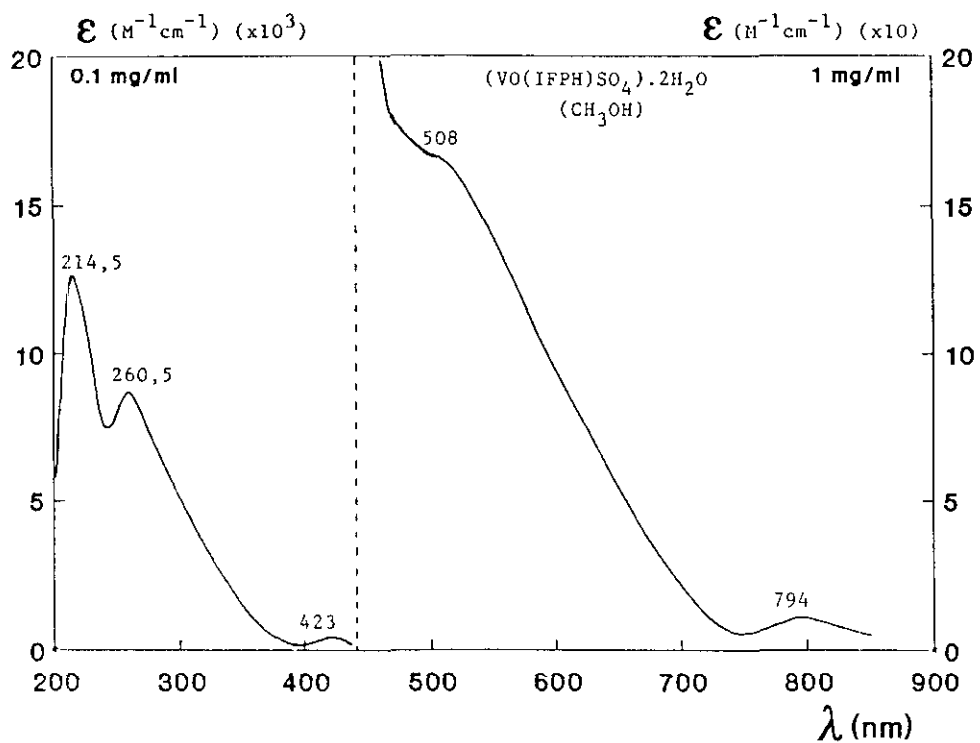


Fig.I.24. Espectros electrónicos

## I.B.2.6. RESULTADOS

Mediante la reacción de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con las hidrazonas sintetizadas se han aislado doce nuevos complejos según las condiciones de reacción indicadas anteriormente.

El **análisis elemental** y la **determinación de vanadio** (Tabla I.7) indica para estos compuestos una relación 1:1 ligando - metal, que se corresponde con la fórmula general:



Los valores de **susceptibilidad molar** obtenidos (Tabla I.7) indican que todos ellos son paramagnéticos con valores de  $\mu$  entre 1,45 y 1,59 M.B. Dichos valores son inferiores al esperado para un electrón desapareado ( $\text{V}(\text{IV}) = \text{d}^1$ ), lo cual puede atribuirse a una deslocalización de densidad electrónica "d" en la estructura conjugada de los ligandos.

Los compuestos sintetizados van a presentar valores de  $\Lambda_{\text{M}}$  entre 187-222  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que indica el carácter electrolítico de los mismos.

En el **espectro infrarrojo** de los complejos se observan los modos de vibración correspondientes al ligando coordinado (Tabla I.8), observándose un desplazamiento de dichas frecuencias hacia valores más bajos en relación al ligando libre. Entre 1672 - 1610  $\text{cm}^{-1}$  y 1600 - 1557  $\text{cm}^{-1}$  se registran dos bandas correspondientes a la vibración de los enlaces C=O y C=N respectivamente; dichas bandas están desplazadas hacia menores frecuencias (10 a 50 y 5-65  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente) en relación al ligando libre. Este hecho puede atribuirse a la disminución del carácter de doble enlace en dichos grupos como consecuencia de la coordinación al metal a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno, actuando el ligando en su forma ceto.

La banda Amida II, combinación de flexión NH y tensión C-N, se desplaza también hacia menores frecuencias (-8 a -55  $\text{cm}^{-1}$ ), como consecuencia de la coordinación del ligando al metal.

La banda correspondiente al enlace N-N se registra en todos los complejos a menores frecuencias que en el ligando. Este hecho puede atribuirse a la donación electrónica del nitrógeno del grupo azo hacia el átomo de vanadio. Esta donación N→V queda reflejada en la vibración de dicho enlace entre 350 - 317  $\text{cm}^{-1}$ .

Entre 1040 - 1015  $\text{cm}^{-1}$ , 1140 - 1110  $\text{cm}^{-1}$  y 1185 - 1167  $\text{cm}^{-1}$  se observan tres bandas que atribuimos a los modos de vibración del anión sulfato coordinado al metal (84).

La banda intensa entre 980 - 957  $\text{cm}^{-1}$  la asignamos a la vibración del enlace V=O.

Los espectros electrónicos de los complejos obtenidos (Tabla I.9) están de acuerdo con los esquemas de Ballhausen - Gray (29) para los compuestos de oxovanadio (IV), en los que éste actúa con índices de coordinación cinco con estructura de pirámide de base cuadrada ( $C_{4v}$ ). En zona visible se observan dos bandas entre 13,56 - 12,59 kK (Banda I) y 15,62 - 14,06 kK (Banda II) y un hombro entre 19,90 - 19,30 kK (Banda III). Todas ellas presentan valores bajos de  $\epsilon$ , por lo que corresponden a transiciones d-d:

- La Banda I la asignamos a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  o bien  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$  ( $\epsilon = 12-49$ ).
- La Banda II corresponde a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  o también  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( $\epsilon = 18-58$ ).
- La Banda III la asignamos a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$  o  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  ( $\epsilon = 27 - 455$ ).

Entre 27,62 - 23,50 kK se observa una banda u hombro que atribuimos a una transición de transferencia de carga ligando - metal con valores de  $\epsilon$  entre 202 y 5150.

En zona ultravioleta presentan dos o tres bandas entre 30,96 y 48,78 kK. Dichas bandas con valores de  $\epsilon = 4870 - 37833$  las atribuimos a transiciones intraligando.



### **I.B.3.- COMPLEJOS DE FORMULA [VO(LH)Cl<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O**

Se han obtenido complejos de fórmula [VO(LH)Cl<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O con las isonicotinoilhidrazonas derivadas de los siguientes aldehidos:

- Propanal→IPH
- Benzaldehido→IBH
- 4 - Hidroxibenzaldehido→IHBH
- 4 - Metoxibenzaldehido (aldehido anísico)→IAH
- 3 - Fenil - 2 - eno - propanal (aldehido cinámico)→ICH

#### **I.B.3.1.- SINTESIS**

Se ha utilizado como sal de vanadilo una solución etanólica de VOCl<sub>2</sub>. Esta solución se ha preparado a partir de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el cual se calienta en exceso de ClH concentrado, hasta que la solución toma color verde. La eliminación de Cl<sub>2</sub> se favorece mediante la adición de etanol y posterior reducción de volumen, hasta la obtención de una solución de aspecto siruposo (80).

De forma general, la síntesis de los complejos se ha llevado a cabo por reacción de 10,98 mmoles del ligando disuelto en etanol o en mezcla etanol-acetona (4:1), con una solución etanólica de 10,98 mmoles de VOCl<sub>2</sub>. Una vez mezcladas ambas soluciones, se lleva a evaporación del disolvente. El producto obtenido se lava con éter etílico, se filtra y se deseca a vacío sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

#### **I.B.3.2.- SOLUBILIDAD**

Son solubles en metanol, etanol, parcialmente solubles en agua, acetona y eter etílico e insolubles en hexano, ciclohexano y benceno

### **I.B.3.3.- ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR**

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar realizada sobre la disolución de los complejos en metanol se reflejan en la Tabla I.10.

### **I.B.3.4.- ESPECTROS INFRARROJOS**

En las figuras I.25 a I.27 se recogen los espectros infrarrojos de los compuestos. En la Tabla I.11 se indican las frecuencias de las asignaciones mas importantes.

### **I.B.3.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los compuestos se han realizado sobre disolución de los productos en metanol a concentraciones de 2, 1, 0.1 y 0.02 mg/ml.

En la Tabla I.12 se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta, y el registro de los mismos en las figuras I.28 y I.29.

TABLA I.10: ANALISIS, MOMENTOS MAGNÉTICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)					$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	Cl	V		
[VO(IPH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	27,59 (27,92)	4,68 (4,94)	10,71 (10,85)	18,46 (18,31)	12,83 (13,16)	1,43	234
[VO(IBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Marrón	35,58 (35,88)	4,32 (4,39)	9,36 (9,65)	16,10 (16,29)	11,74 (11,70)	1,20	247
[VO(IHBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	34,83 (34,61)	4,54 (4,24)	9,43 (9,31)	15,63 (15,71)	10,95 (11,29)	1,47	253
[VO(IAH)Cl <sub>2</sub> ] (C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	42,85 (42,77)	3,36 (3,33)	10,56 (10,68)	17,84 (18,03)	13,03 (12,95)	1,33	229
[VO(ICH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	42,13 (42,37)	3,65 (4,02)	9,75 (9,88)	16,40 (16,67)	12,32 (11,98)	1,50	241

TABLA I.11: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N} + \delta\text{NH}$	AMIDA III	$\nu\text{N}-\text{N}$	$\nu\text{N}->\text{V}$	$\nu\text{V}-\text{Cl}$	$\nu\text{V}=\text{O}$
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660	1603	1500	1297	905	360	315	984
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1638	1600	1550	1357	915	345	320	985
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1639	1595	1557	1360	915	397	310	985
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{Cl}_2]$	1635	1595	1542	1355	951	345	310	897
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1610	1585	1540	1280	913	367	294	972

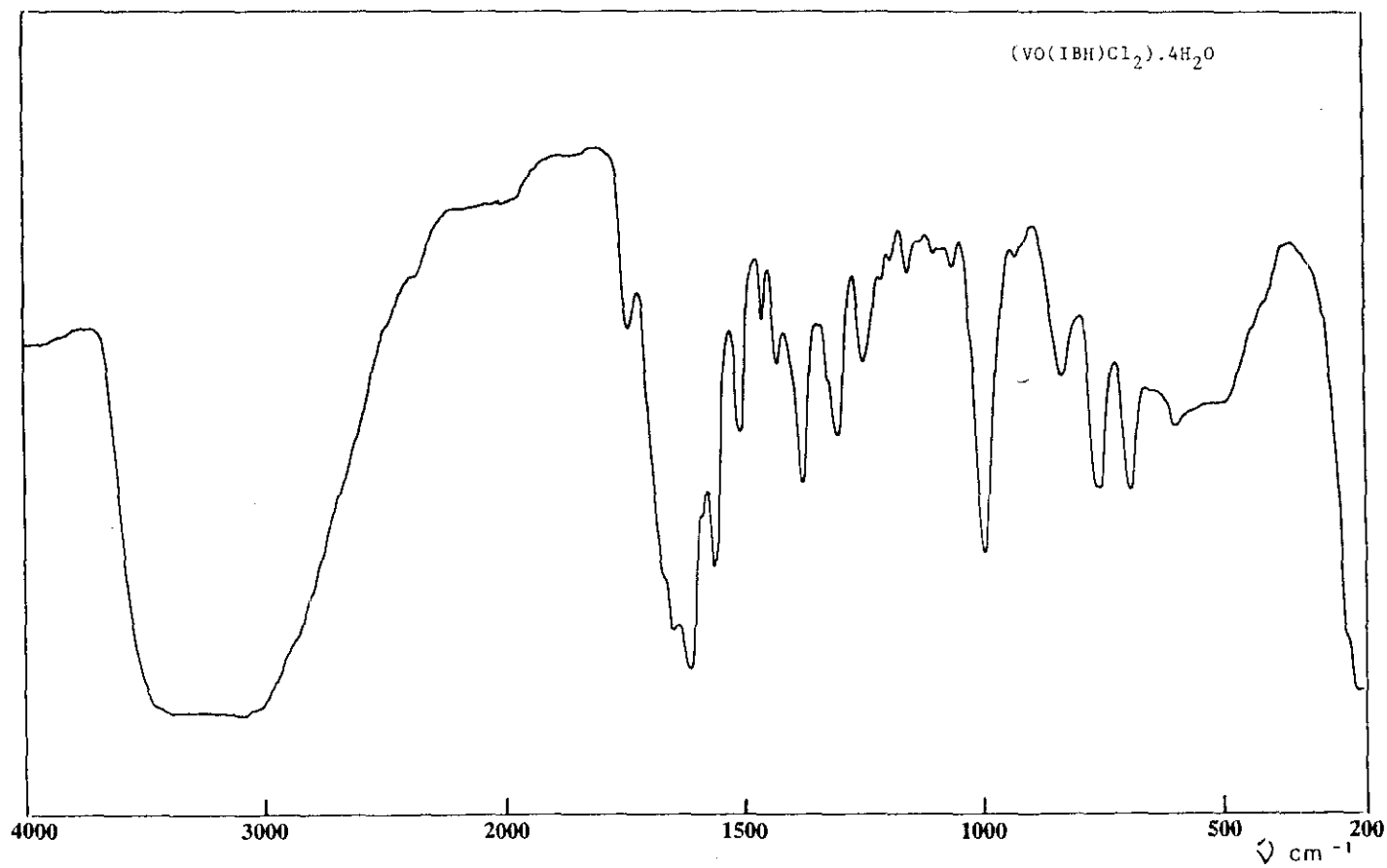
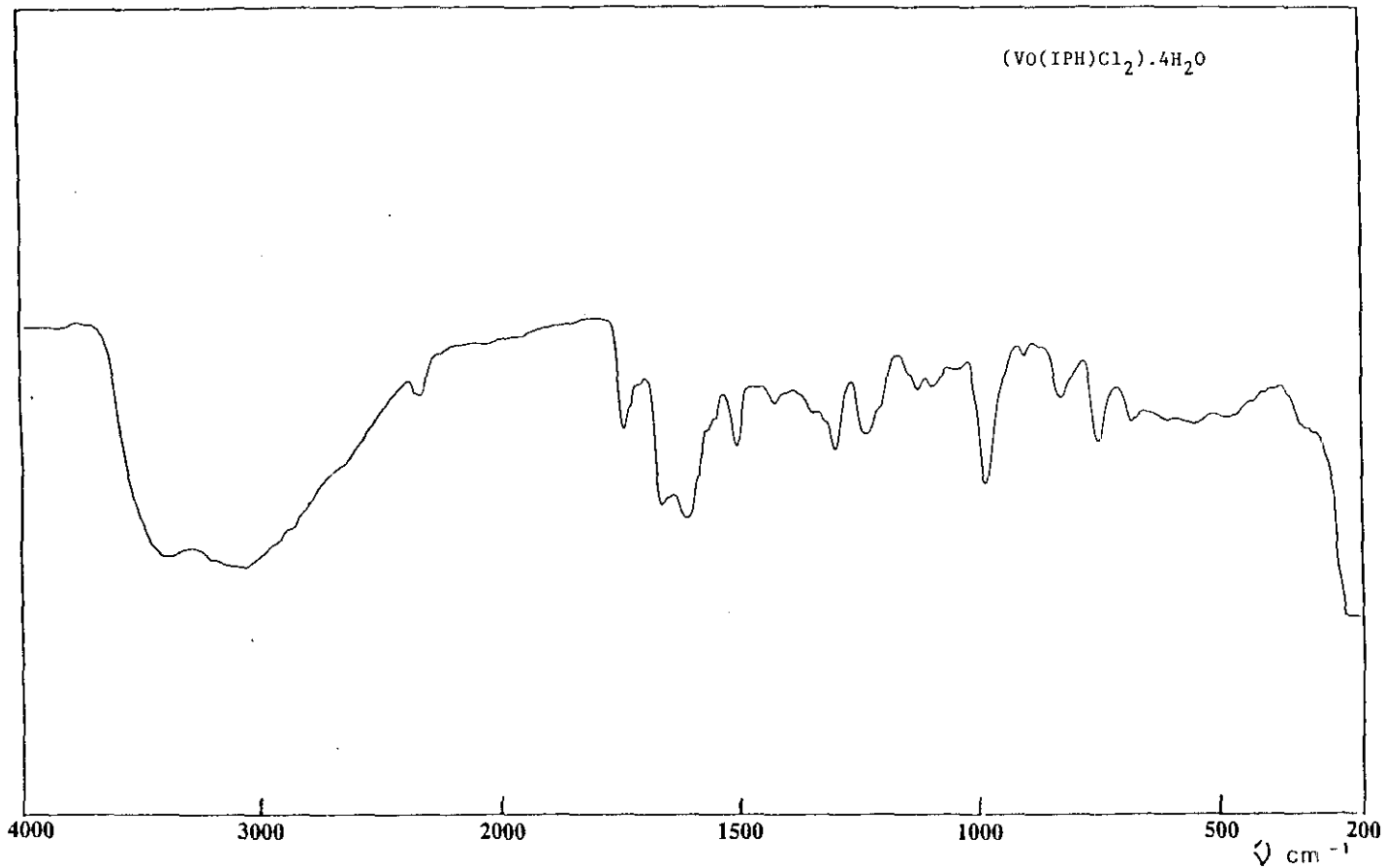


Fig.I.25.- Espectros infrarrojos.

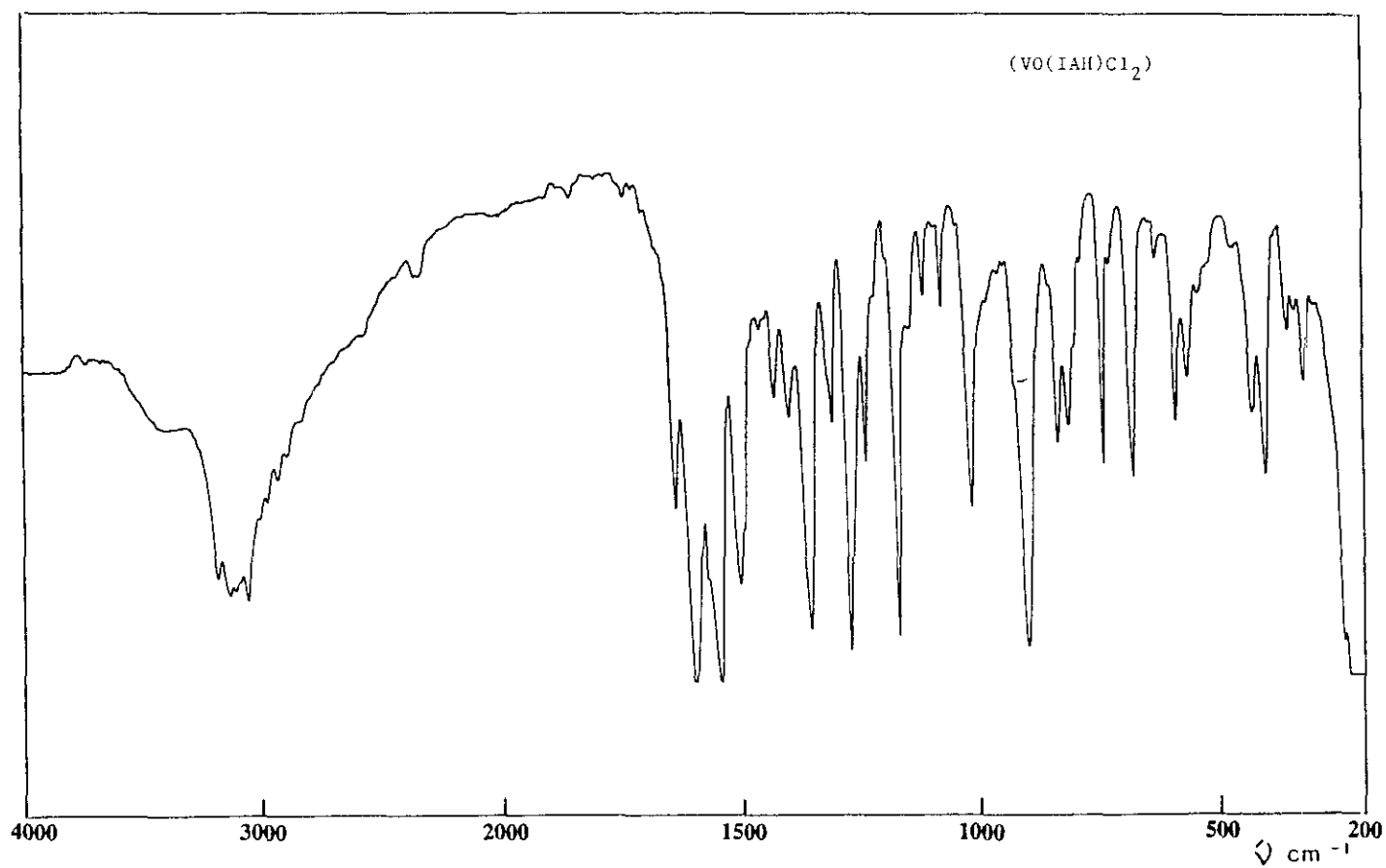
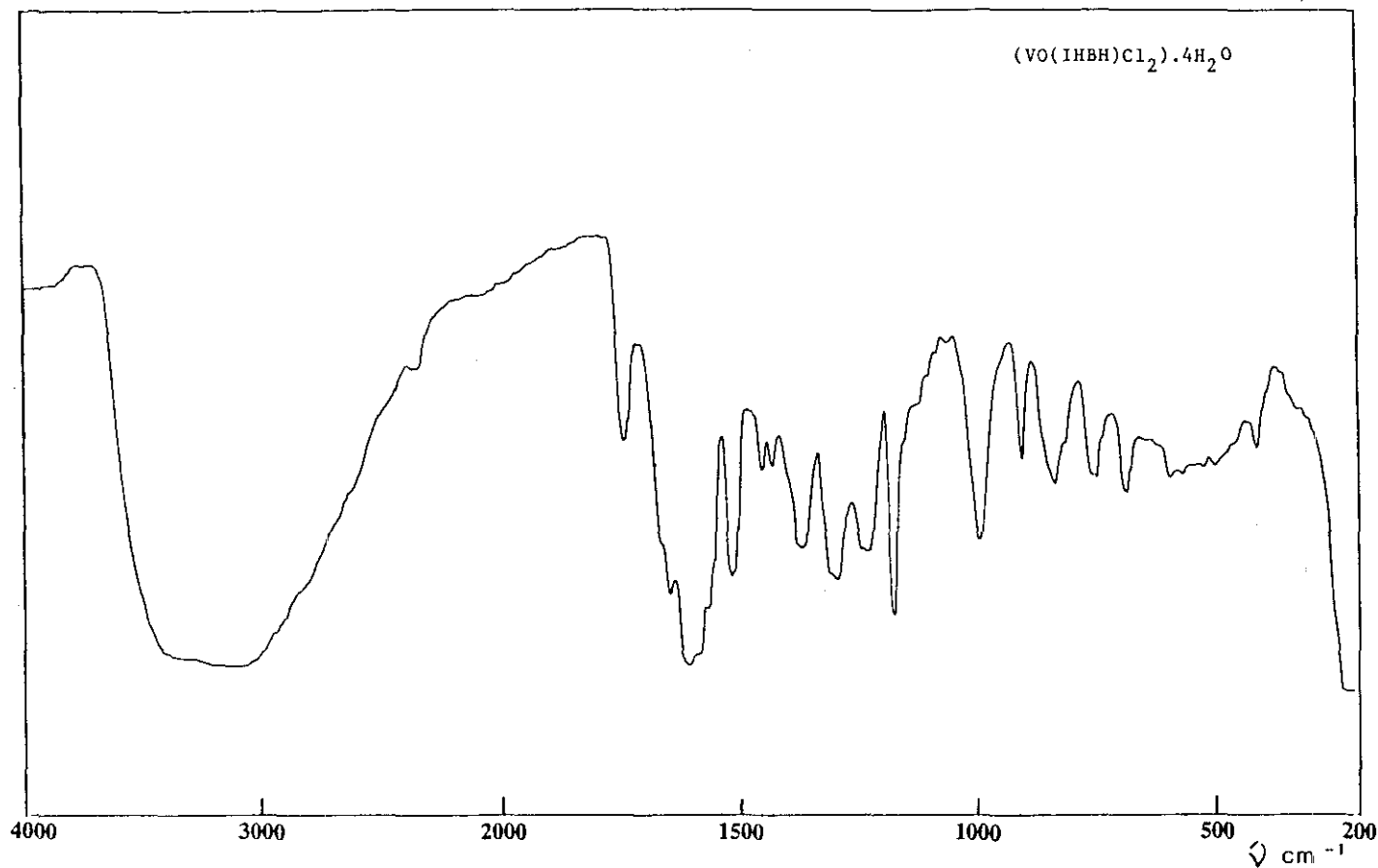


Fig.I.26.- Espectros infrarrojos.

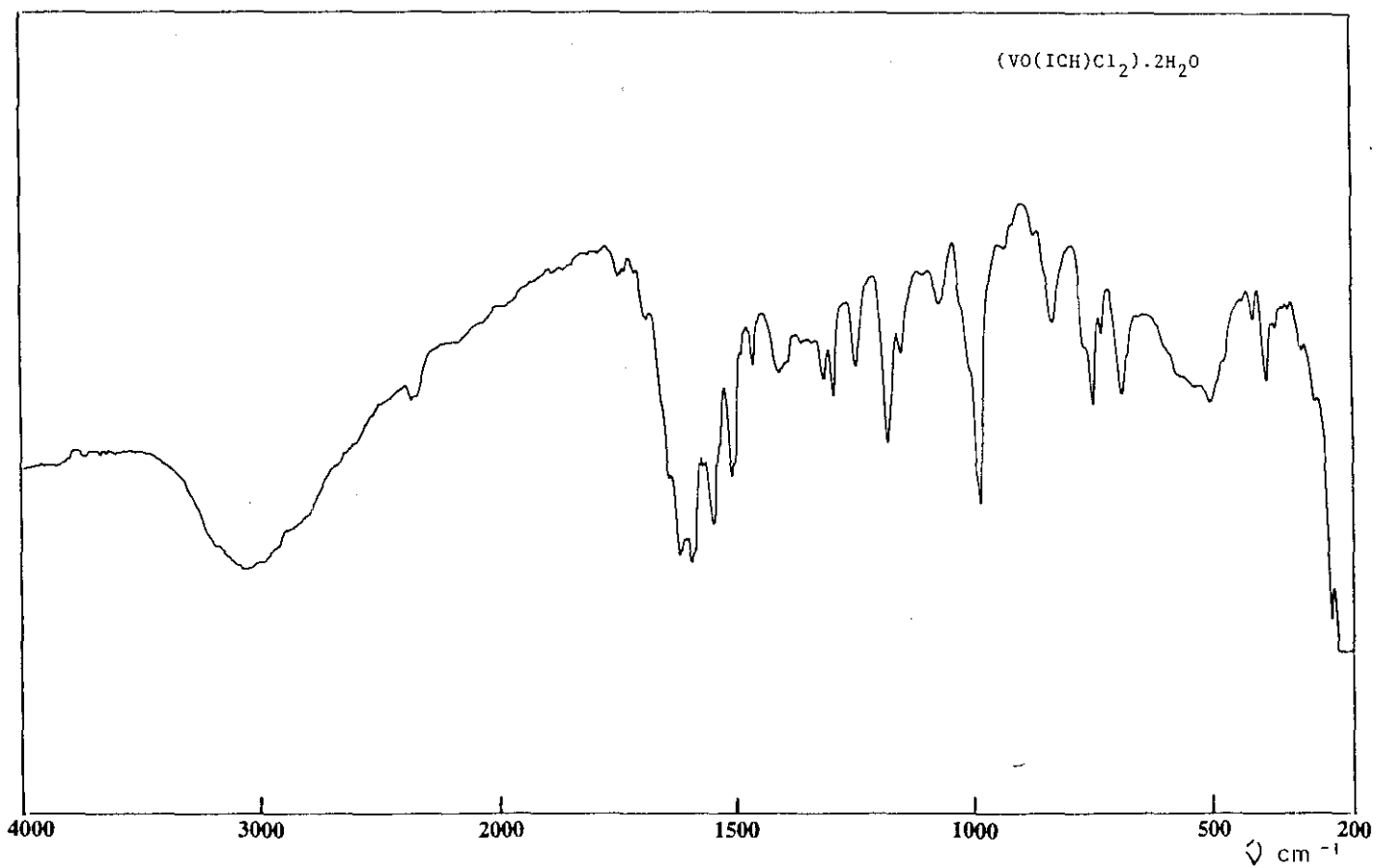


Fig.I.27.- Espectros infrarrojos.

TABLA I.12: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
[VO(IPH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	13,18 (23)	15,15 (22)	20,66 (45) h	37,17 (3731) 46,95 (8642)
[VO(IBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,68 (30)	15,00 (26)	19,26 (48) h	27,81 (2076) h 33,44 (14085) 45,56 (13582)
[VO(IHBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,80 (30)	15,07 (25)	19,01 (147) h	25,67 (4245) h 30,35 (11638) 36,03 (9055) 46,40 (13714)
[VO(IAH)Cl <sub>2</sub> ]	Metanol	12,87 (77)	16,77 (55)	18,92 (62) h	26,95 (8352) h 31,59 (18402) 34,96 (14479) 44,44 (14791)
[VO(ICH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,72 (86)	15,15 (67)	19,23 (70) h	27,10 (2377 ) h 30,67 (37810) 34,01 (28070) h 48,07 (25504)



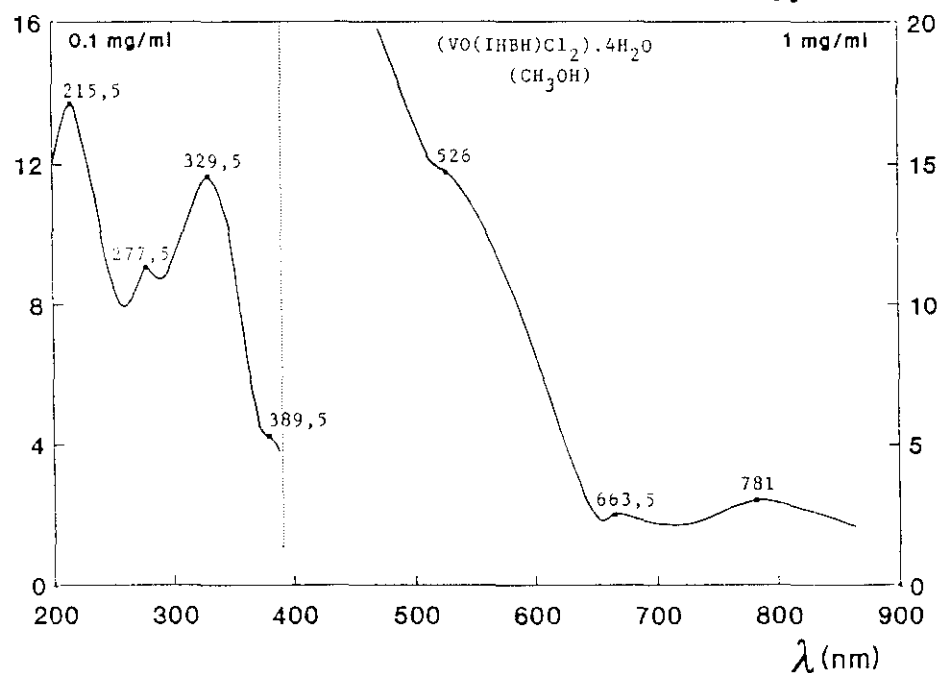
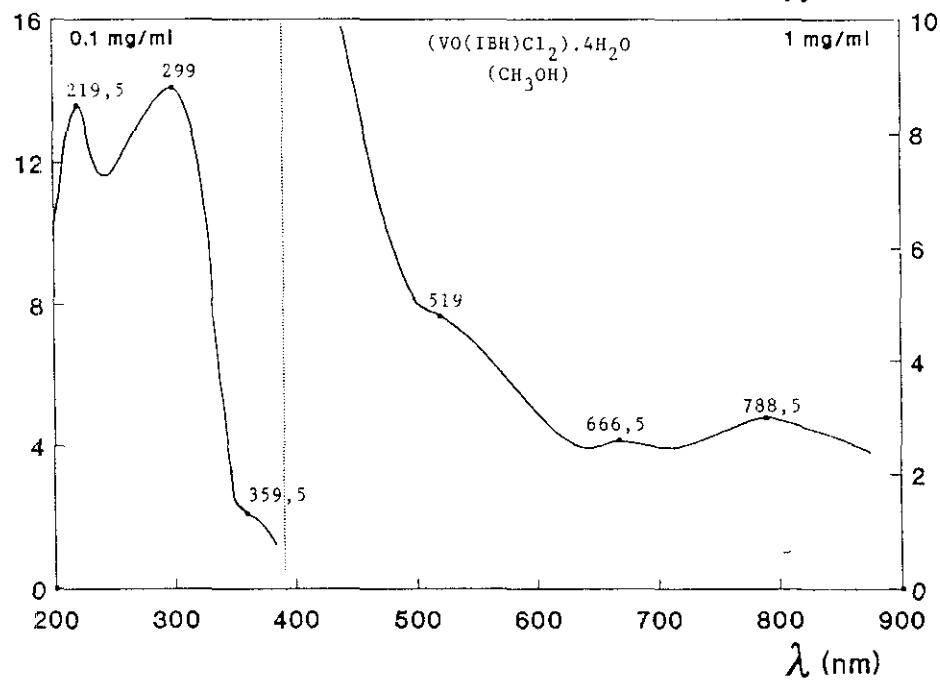
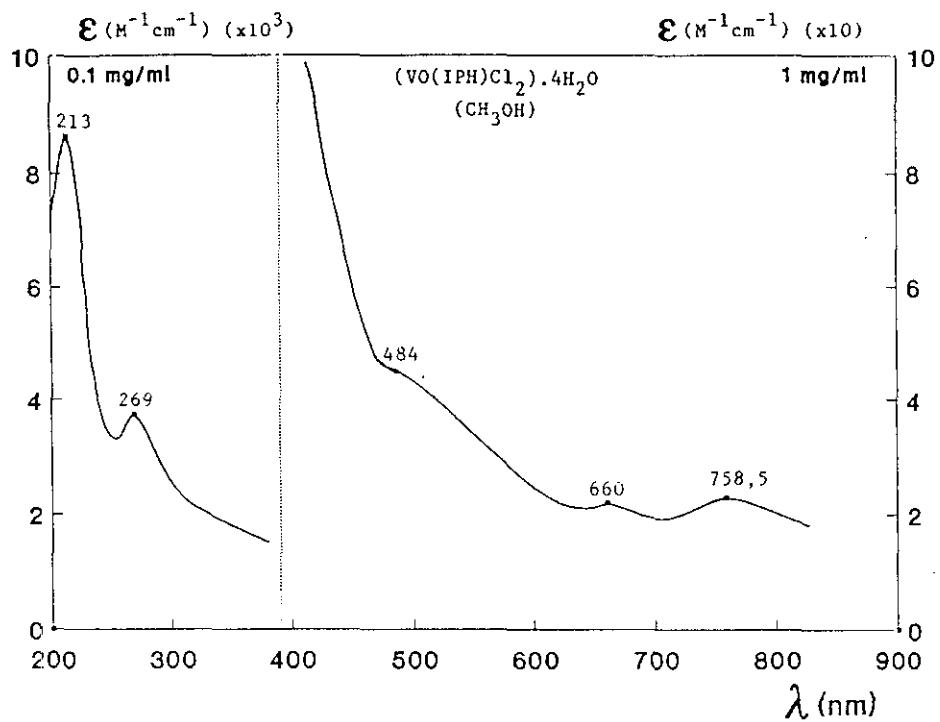


Fig.I.28.- Espectros electrónicos.

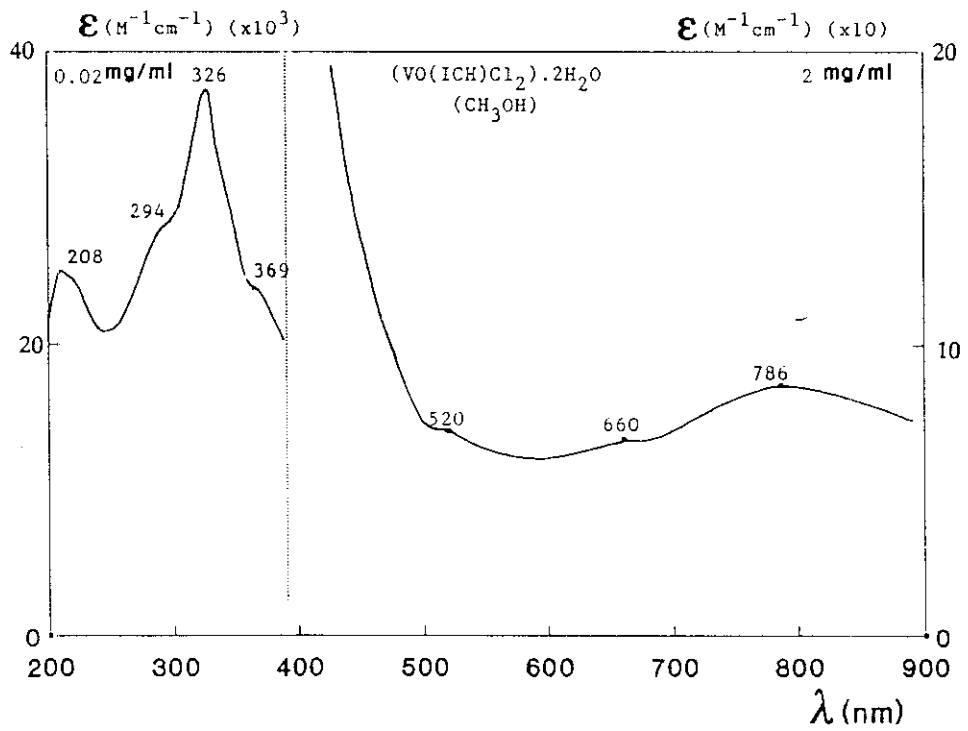
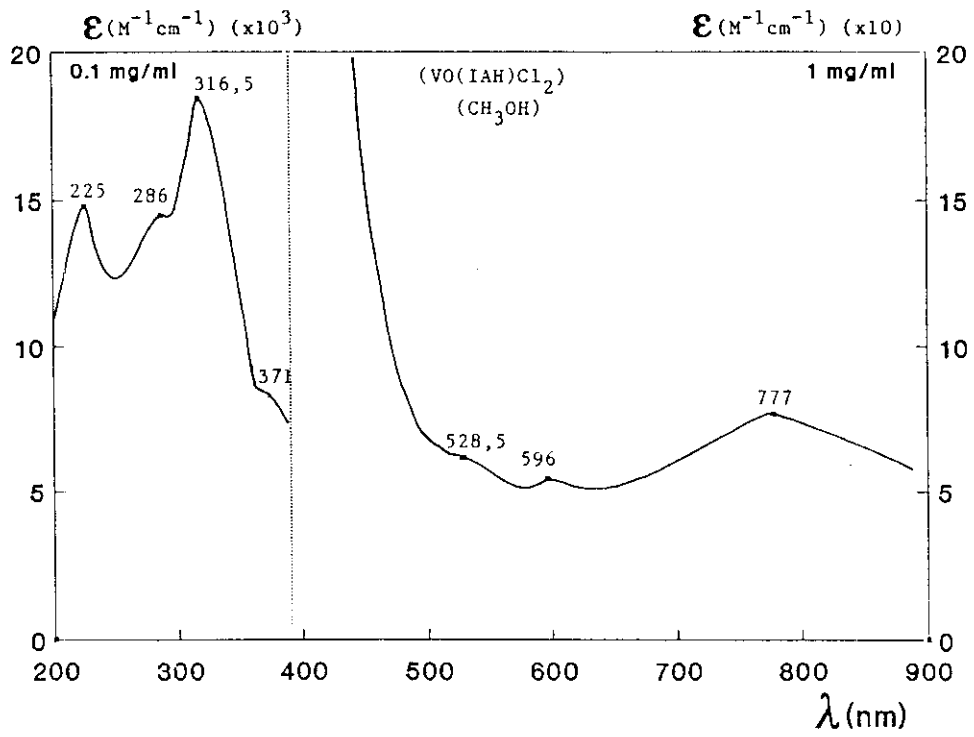
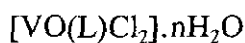


Fig.I.29.- Espectros electrónicos.

### I.B.3.6. RESULTADOS

A partir de la reacción entre los ligandos sintetizados con una solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  solamente se han podido aislar cinco complejos derivados de las hidrazonas IPH, IBH, IHBH, IAH e ICH. Con el resto de los ligandos se han identificado mediante la determinación analítica de vanadio formas polímeras de relación no constante.

Su estudio mediante **análisis elemental y determinación de cloro y vanadio** (Tabla I.10) nos indica una relación 1:1 ligando - metal, pudiendo asignar la siguiente fórmula general



Los valores de los **momentos magnéticos** (Tabla I.10) son inferiores a 1,7 M.B. y están comprendidos entre 1,5 - 1,20 M.B. lo que atribuimos a los efectos inductivos del cloro, así como a una posible deslocalización electrónica "d".

Las medidas de **conductividad molar** (Tabla I.10) realizadas en una disolución de los complejos en metanol da valores de  $\Lambda_M$  entre 253 - 229  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que pone de manifiesto la naturaleza electrolítica de los mismos.

En el **espectro infrarrojo** de los complejos (Tabla I.11) se registran las bandas correspondientes al agrupamiento  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ , observándose la vibración del enlace  $\text{C}=\text{O}$  entre 1660 - 1610  $\text{cm}^{-1}$  y la del enlace  $\text{C}=\text{N}$  entre 1603 - 1585  $\text{cm}^{-1}$ . Dichas bandas se presentan en los complejos a igual o menor frecuencia que en el ligando libre lo que pone de manifiesto la coordinación del ligando en su forma ceto.

La banda correspondiente al enlace N-N también se debilita, encontrándose dicha banda entre 951 - 905  $\text{cm}^{-1}$ , observándose la banda  $\text{N}\rightarrow\text{V}$  entre 345 - 397  $\text{cm}^{-1}$ .

Se detecta una banda intensa entre 985 - 972  $\text{cm}^{-1}$  que asignamos a la vibración del enlace V=O. Dicha banda en el complejo con IAH se registra a 897  $\text{cm}^{-1}$ , lo que atribuimos a la formación de una cadena polímera del tipo V=O...V=O...V=O, como consecuencia de los efectos inductivos del cloro.

Por último la banda V-Cl entre 320 - 294  $\text{cm}^{-1}$  nos confirma la unión del halógeno al metal.

Los espectros electrónicos (Tabla I.12) muestran dos bandas y un hombro en zona visible que de acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray corresponde a las transiciones  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  (13,18-12,68 kK),  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  (16,77 - 15,00 kK) y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$  (h) (18,92 - 20,66 kK) con bajos valores de  $\epsilon$  ( $\epsilon = 22 - 147$  kK). Dichas transiciones indican una coordinación cinco del átomo central con estructura de pirámide de base cuadrada.

Menos para el complejo con IPH, se registra un hombro entre 25,67 - 27,81 kK que podríamos atribuir a una transferencia de carga.

En zona ultravioleta se registran una serie de bandas con valores elevados de  $\epsilon$  que atribuimos a transiciones intraligando.

#### I.B.4.- COMPLEJOS DE FORMULA VOL<sub>2</sub>

Se han obtenido complejos de estequiometria 2:1 ligando-metal con las isonicotilhidrazonas derivadas de los siguientes aldehídos:

- 4 - Metoxibenzaldehido→IAH
- Feniletanal→IFEH
- 3-Fenil-2-eno-propanal→ICH
- Fenilpropanal→IFPH

##### I.B.4.1.- SINTESIS

###### a) VO(IAH)<sub>2</sub>

8 mmol (2 g) de ligando se disuelven en 50 ml de etanol y se añaden sobre una solución de 4 mmol (1 g) de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en 100 ml de etanol. La mezcla tiene pH=5. Se observa la formación de un precipitado verde que se filtra y se seca en el desecador sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

###### b) VO(IFEH)<sub>2</sub>

Sobre una solución de 8 mmol (1,08 g) de isonicotilhidrazida en 60 ml de una mezcla 4:1 de etanol y acetona, se añaden 8 mmol (1 ml aprox.) de 2-feniletanal. Sobre esta solución se añaden 4 mmol (1 g) de de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O disueltos en 5 ml de agua y 3 ml de etanol. Se adiciona NaOH 2N gota a gota para modificar el pH hasta que precipita un producto marrón claro que se filtra a vacío y se lava con agua caliente y etanol. Se seca en el desecador sobre P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

###### c) VO(ICH)<sub>2</sub>

8 mmol (2 g) de ligando se disuelven en 200 ml de una mezcla etanol - acetona (4:1) y se añade sobre una solución de 4 mmol (1 g) de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en 100 ml de etanol. Se

añade NaOH 2N para aumentar el pH y se ve la formación de un precipitado verde amarillento que se lava con agua caliente y etanol y se seca a vacío sobre  $P_4O_{10}$ .

#### **d) VO(IFPH)<sub>2</sub>**

Sobre una solución de 8 mmol (1,08 g) de isonicotilhidrazida en 60 ml de una mezcla 4:1 de etanol y acetona se añaden 8 mmol (1,1 ml aprox.) de 3-fenilpropanal. Posteriormente, se añaden 4 mmol (1 g) de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  disueltos en 5 ml de agua y 3 ml de etanol. Se adiciona NaOH 2N gota a gota para aumentar el pH hasta que precipita un producto marrón que se lava con agua caliente y etanol y se seca sobre  $P_4O_{10}$ .

#### **I.B.4.2.- SOLUBILIDAD**

Solubles en dimetilformamida,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ , benceno, parcialmente solubles en acetona, etanol, metanol e insolubles en agua.

#### **I.B.4.3.- ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR.**

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar, determinados en acetona, se reflejan en la Tabla I.13

#### **I.B.4.4.- ESPECTROS INFRARROJOS.**

En la Tabla I.14 se indican las frecuencias de las bandas principales y el registro de los mismos en las figuras I.30 y I.31.

#### **I.B.4.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los compuestos han sido realizados sobre disolución de los productos en  $CH_2Cl_2$ , a concentraciones de 1, 0.1 y 0.02 mg/ml, para zona visible y ultravioleta respectivamente. Las graficas obtenidas se muestran en las figuras I.32 y I.33.

En la Tabla I.15 se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta.

TABLA I.13: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
VO(IAH) <sub>2</sub> (C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> V)	Verde	58,61 (58,44)	4,15 (4,20)	14,30 (14,60)	8,58 (8,85)	1,57	3,1
VO(IFEH) <sub>2</sub> (C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> V)	Marrón	61,51 (61,88)	4,28 (4,44)	15,49 (15,46)	9,03 (9,37)	1,61	2,5
VO(ICH) <sub>2</sub> (C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> V)	Verde	63,15 (63,49)	4,32 (4,25)	14,43 (14,80)	9,05 (8,97)	1,64	3,3
VO(IFPH) <sub>2</sub> (C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> V)	Marrón	62,91 (63,04)	5,10 (4,93)	14,81 (14,70)	8,57 (8,91)	1,67	3,6

TABLA I.14: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{V})$	$\nu\text{N}-\text{N}$	$\nu\text{V}=\text{O}$	$\nu_1\text{V}-\text{O}$	$\nu_2\text{V}-\text{O}$	$\nu\text{N}->\text{V}$
$\text{VO}(\text{IAH})_2$	1597	1171	1365	1020	965	592	530	390
$\text{VO}(\text{IFEH})_2$	1600-1575	1157	1370	1030	955	565	525	347
$\text{VO}(\text{ICH})_2$	1615-1587	1173	1350-1380	1015	977	565	510	350
$\text{VO}(\text{IFPH})_2$	1610-1575	1147	1375	1025	955	575	485	345



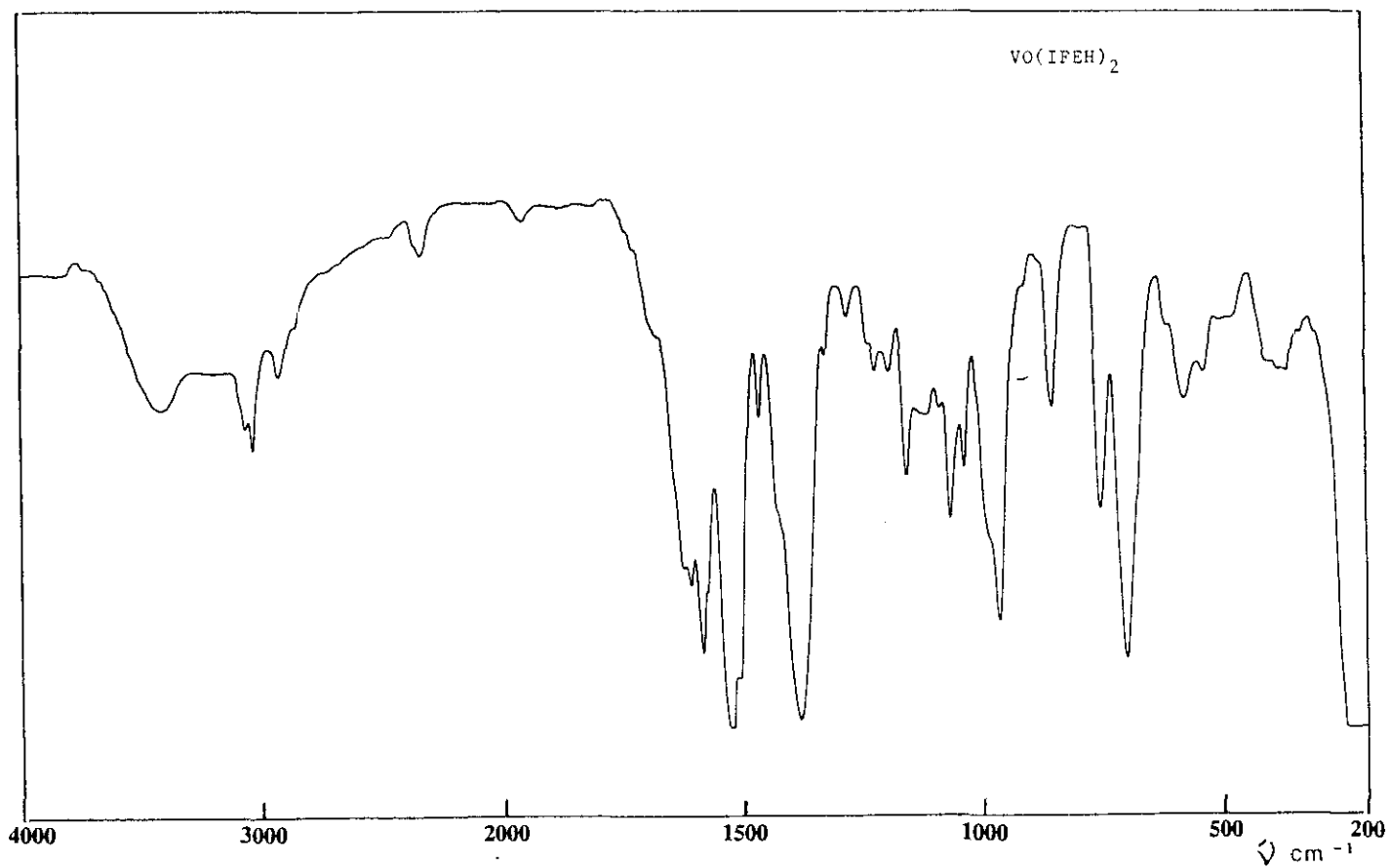
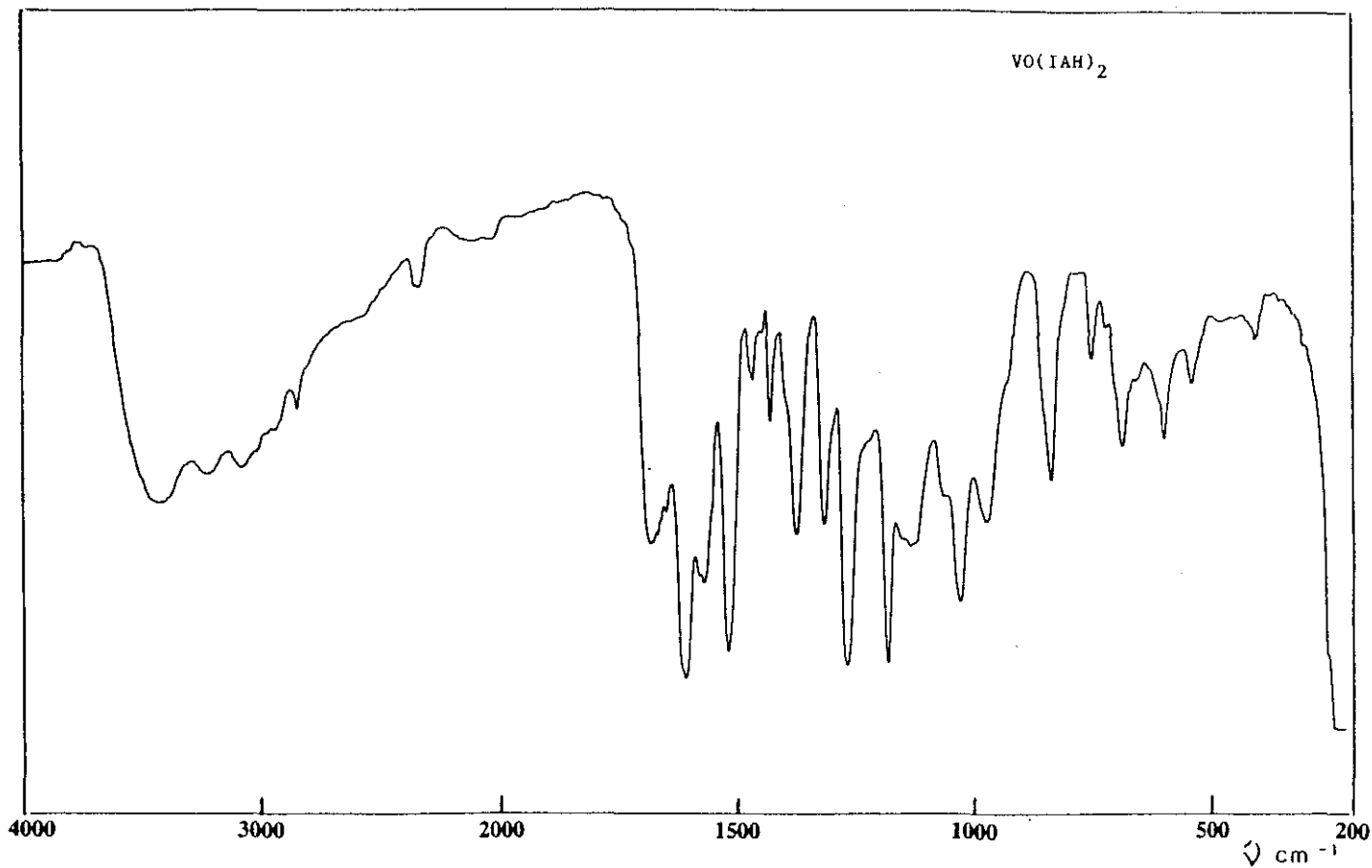


Fig. I.30.- Espectros infrarrojos.

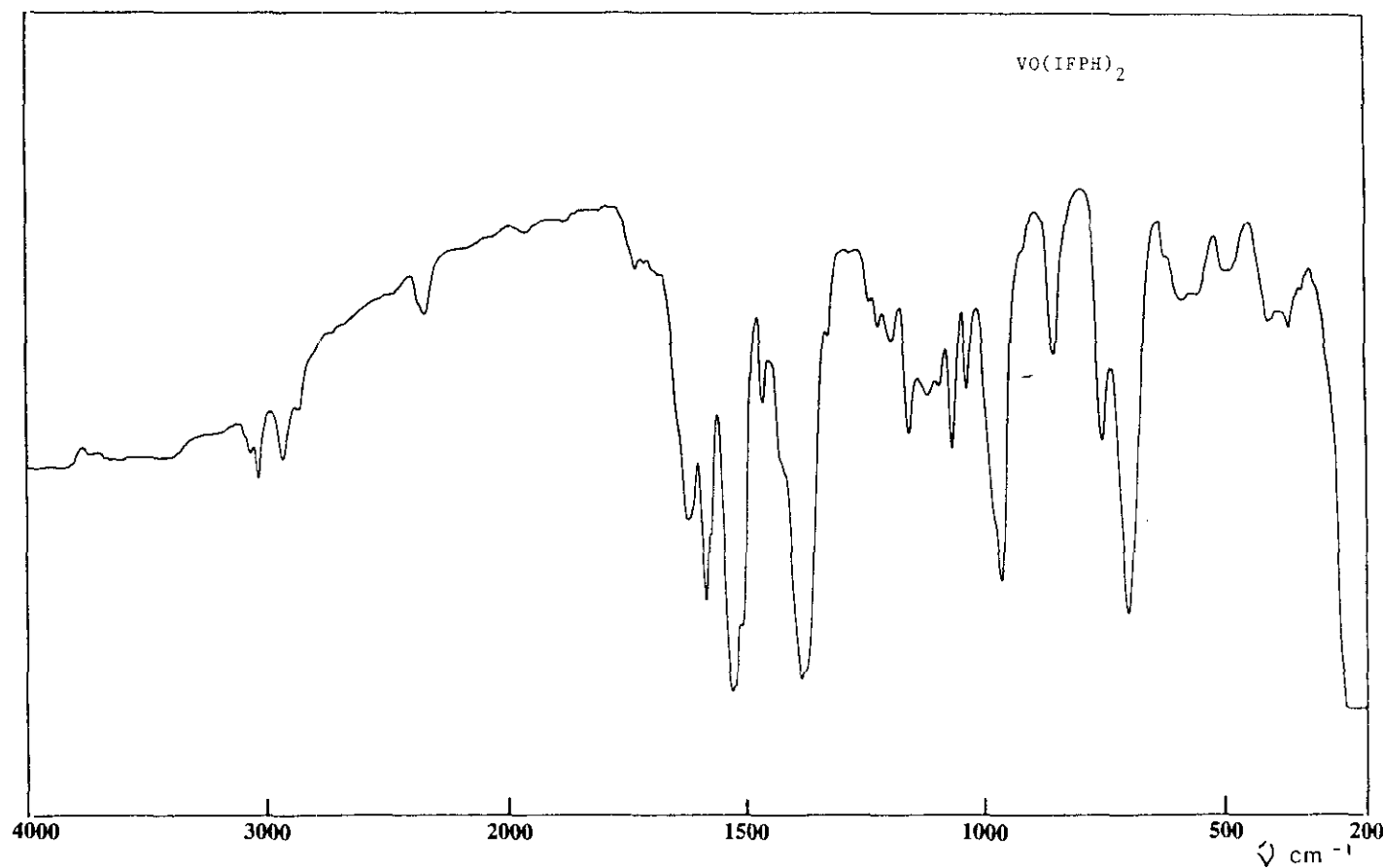
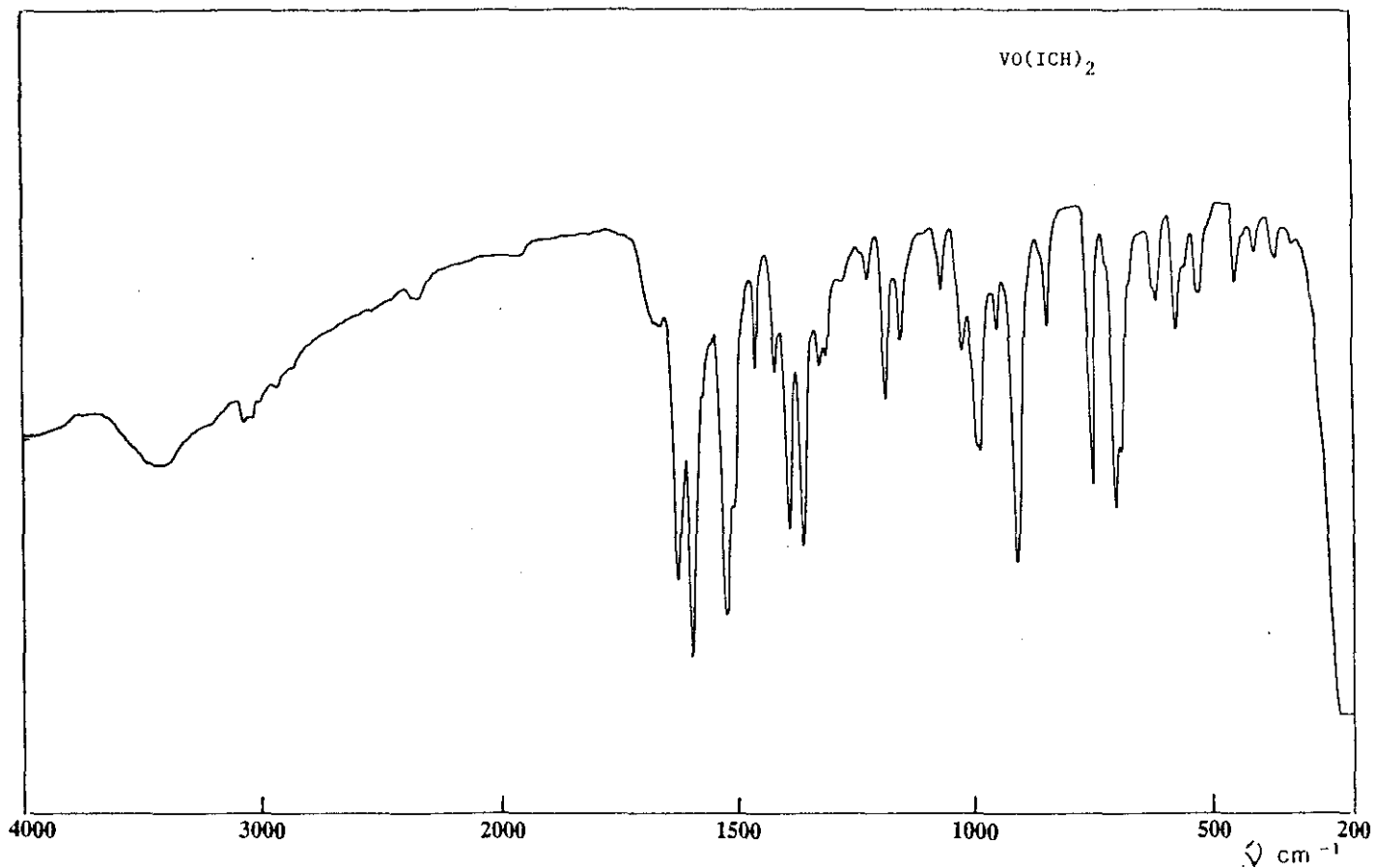


Fig. I.31.- Espectros infrarrojos.

TABLA I.15: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK(ε)		
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	INTRALIGANDO
VO(IAH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12,74 (33)	18,62 (52)	26,84 (9386) h 31,39 (31485) 37,31 (20913)
VO(IFEH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,64 (83)	19,19 (223)	26,63 (2266) h 33,22 (13054) 36,49 (15488) 43,76 (20749)
VO(ICH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,27 (74)	18,71 (98)	26,11 (27532) 30,21 (51737) 35,21 (26981) h
VO(IFPH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,44 (74)	19,74 (99)	26,63 (2080) h 33,22 (12996) 36,43 (15076) 43,86 (20585)

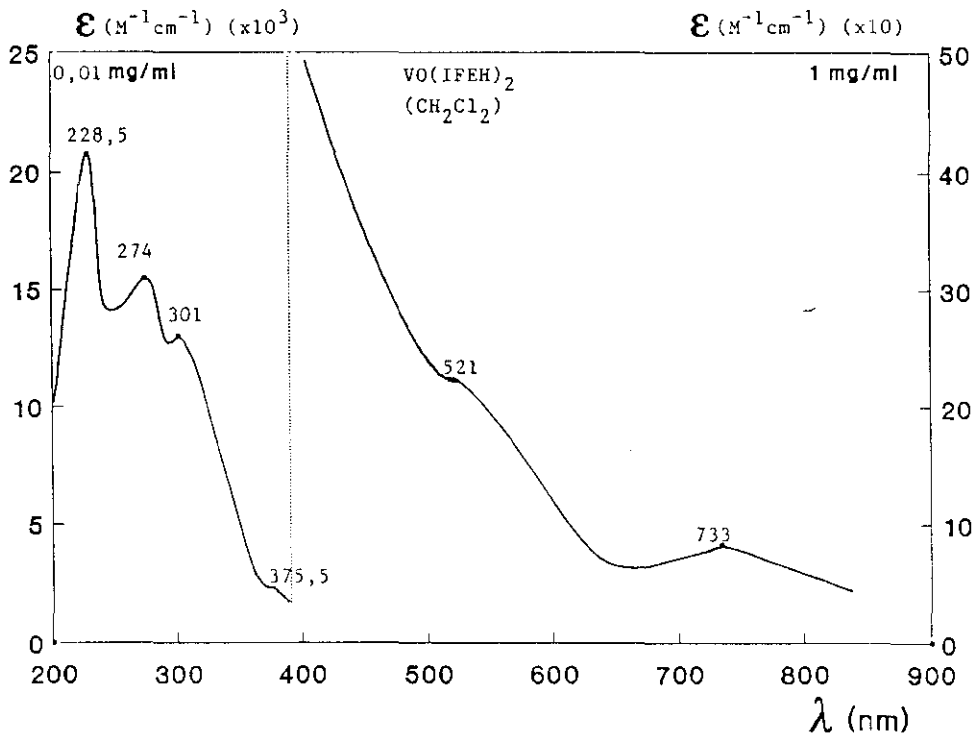
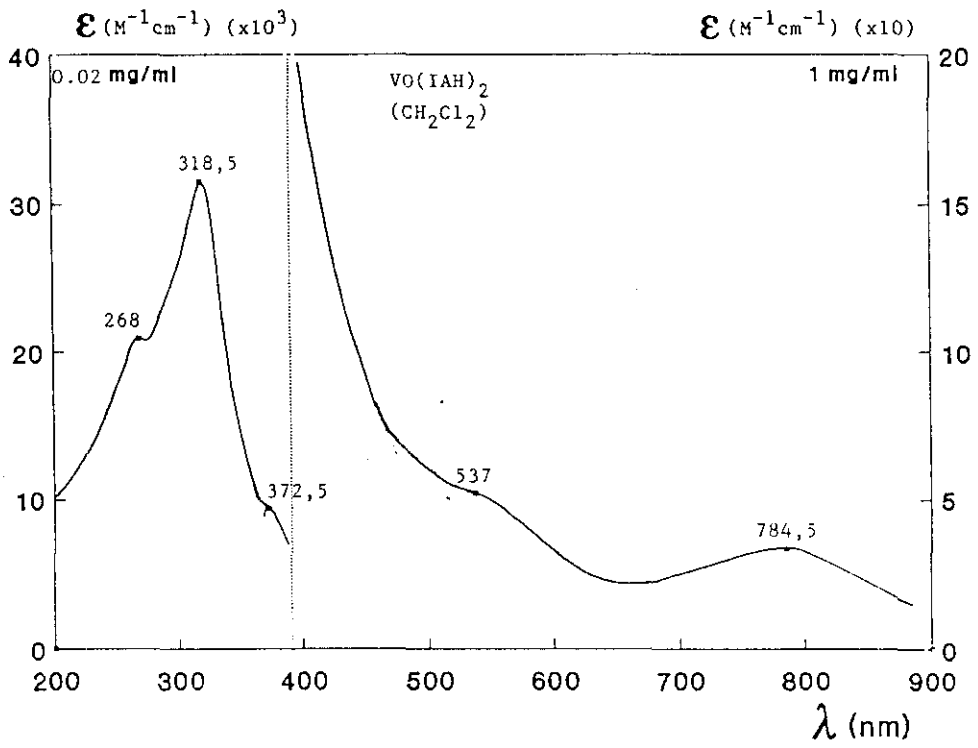


Fig. I.32.- Espectros electronicos.

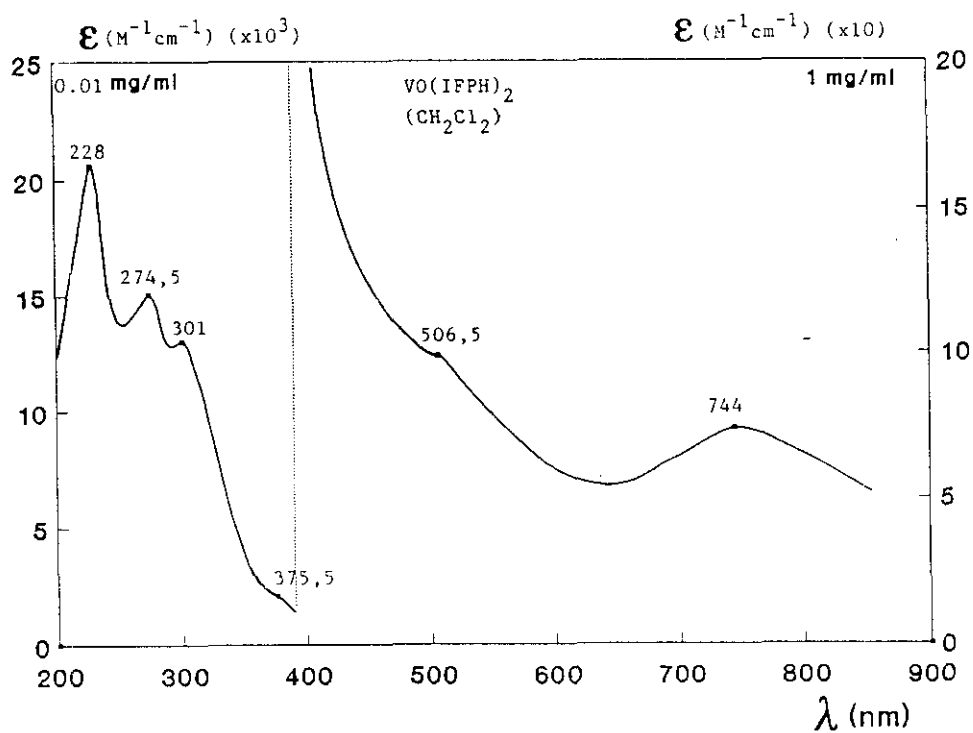
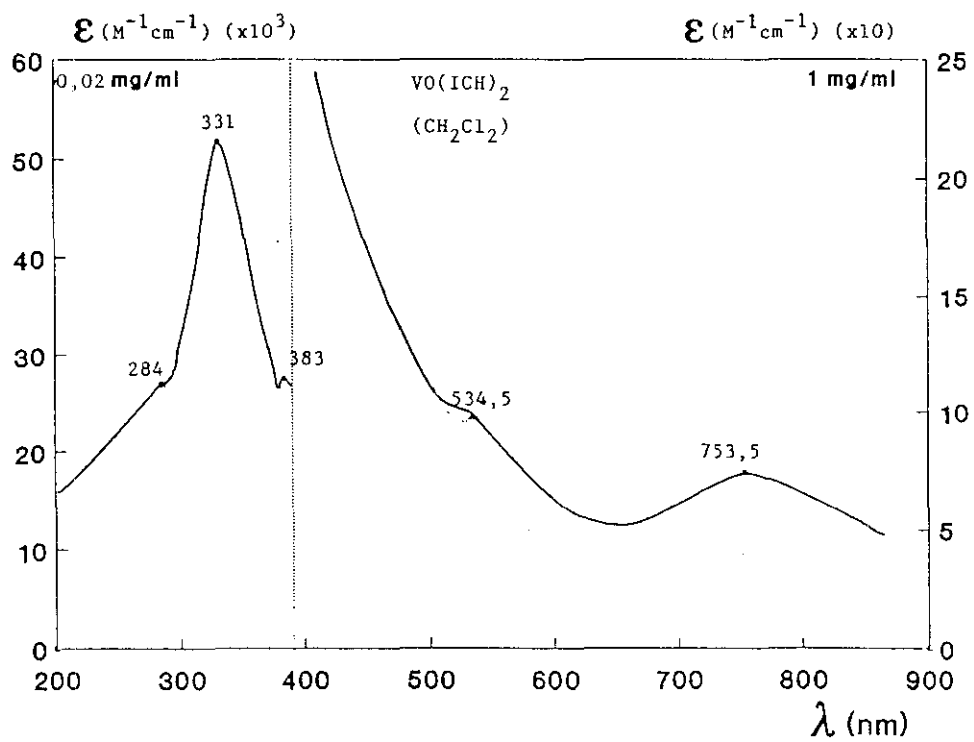


Fig.I.33.- Espectros electronicos.

#### I.B.4.6.RESULTADOS

La obtención de los complejos se ha realizado mediante la reacción de los ligandos con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y posterior neutralización a  $\text{pH} = 5$  o  $6$  con  $\text{NaOH } 2\text{N}$ .

La **determinación de vanadio y el análisis elemental** realizado (Tabla I.13), nos permite encontrar una relación 2:1 ligando - metal, pudiendo asignar la fórmula  $\text{VOL}_2$  a dichos compuestos, siendo  $\text{L} = \text{IAH}$ ,  $\text{IFEH}$ ,  $\text{ICH}$  e  $\text{IFPH}$ .

La medida de **conductividad molar** (Tabla I.13) realizada sobre la disolución de los complejos en acetona nos indica el carácter neutro de dichos complejos ya que presentan valores de  $\Lambda_M = 2,5 - 3,6 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

Las **medidas de susceptibilidad molar** nos da valores de  $\mu$  entre  $1,51 - 1,67$  M.B. Estos valores corresponden a un electrón desapareado, lo que indica la presencia de especies monómeras de vanadio (IV).

El estudio por **espectroscopía infrarroja** (Tabla I.14) de los compuestos obtenidos nos confirma la coordinación del ligando en su forma enólica. Así la banda observada en los ligandos entre  $1660 - 1650$  correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{O}$  desaparece, registrándose las vibraciones correspondientes a los enlaces  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}-\text{O}$  entre  $1615 - 1575 \text{ cm}^{-1}$  y  $1173 - 1147 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Así mismo, en todos ellos se confirma la formación del anillo quelato por las bandas registradas a  $1350 - 1380 \text{ cm}^{-1}$  y  $345 - 390 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de vibración de los enlaces  $\text{C}-\text{O}-\text{V}$  y  $\text{N}-\text{V}$  respectivamente.

La unión del vanadio al átomo de nitrógeno queda también evidenciada por el desplazamiento a mayores frecuencias de la banda  $\nu(\text{N-N})$  en los complejos en relación al ligando libre.

La vibración correspondiente al enlace  $\text{V=O}$  se registra entre  $977 - 955 \text{ cm}^{-1}$ , y las correspondientes a los modos de vibración simétrica y antisimétrica del enlace  $\text{V-O}$  del plano ecuatorial entre  $530 - 485 \text{ cm}^{-1}$  y  $592 - 565 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

En el estudio de sus **espectros electrónicos** en diclorometano (Tabla I.15), se observa una banda en zona visible entre  $13,64 - 12,74 \text{ kK}$  que corresponde a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  de bajos valores de  $\epsilon$  (23 - 83) y otra entre  $19,74 - 18,62 \text{ kK}$  que asignamos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  también de bajos valores de  $\epsilon$  (223 - 52).

Entre  $26,84$  y  $26,11 \text{ kK}$  se observa en todos ellos un hombro que podría atribuirse a una transferencia de carga.

En zona ultravioleta se observan una serie de bandas que atribuimos a transiciones intraligando.

**II. COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV)  
CON BENZOILHIDRAZIDA  
E HIDRAZONAS DERIVADAS**



## II.A.- COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV) CON BENZOILHIDRAZIDA (BH)

Por reacción de la BH con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o con  $\text{VOCl}_2$  se han sintetizado los siguientes compuestos:

- $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{VO}(\text{BH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{VO}(\text{BH})_2$

Los complejos de estequiometría 1:1 se han aislado a pH ácido (3-4) mientras que el complejo 2:1 se aisló a pH=6. En los primeros el ligando se coordina en la forma ceto dando lugar a quelatos iónicos, mientras que en el segundo caso se coordina en forma enólica dando lugar a complejos neutros.

### II.A.1.- SINTESIS

#### a) $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 2 g (7,9 mmoles) de sulfato de vanadilo en 200 ml de etanol agitando. Se añaden 1,07 g (7,9 mmoles) de benzoilhidrazida disuelta en acetona. El líquido que resulta se pone a reflujo tres horas a 70-80°. Pasado este tiempo, el líquido obtenido se pone en un cristizador. Por evaporación se recoge un precipitado verde. Se lava con etanol y se deseca a vacío en presencia de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### b) $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Se disuelven 4 g (15,8 mmoles) de sulfato de vanadilo en 10 ml de agua. 2,14 g (15,8 mmoles) de benzoilhidrazida se disuelven en etanol, agitando y calentando ligeramente. Una

Se filtra a vacío. Se recoge un precipitado azul claro, que se deseca a vacío sobre  $P_4O_{10}$ .

### c) $[VO(BH)Cl_2] \cdot 2H_2O$

Se disuelven 1,5 g (10,98 mmoles) de benzoilhidrazida en etanol y se añade sobre una solución alcohólica de cloruro de vanadilo caliente, preparada previamente. La mezcla se sigue calentando y agitando. Posteriormente se lleva al baño maría para evaporar disolvente. Se obtiene un precipitado verde oleoso. Se lava con éter de petróleo y con acetona y por evaporación se recoge un precipitado verde claro.

### d) $VO(BH)_2$

Se disuelven 2 g (7,9 mmoles) de sulfato de vanadilo en 200 ml de etanol agitando y calentando ligeramente. Por otra parte, se disuelven 2,14 g (15,8 mmoles) de benzoilhidrazida en 200 ml de acetona, agitando y calentando ligeramente. Sobre la solución de benzoilhidrazida se añade lentamente y con agitación el sulfato de vanadilo. La mezcla se lleva a  $pH=5-6$  con  $NaOH$  2N. Se obtiene un precipitado marrón que se filtra a vacío, se lava con agua y etanol y se deseca a vacío sobre  $P_4O_{10}$ .

## II.A.2.- SOLUBILIDAD

Los complejos de estequiometría 1:1 son solubles en agua, pero insolubles en solventes orgánicos.

El complejo de fórmula general  $VO(L)_2$  es insoluble en agua y muy soluble en disolventes orgánicos ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , DMS, DMF, hexano, dioxano, piridina y benceno).

## II.A.3.- ANALISIS, MOMENTO MAGNETICO Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados, y los datos de conductividad molar se reflejan en la Tabla II.1

#### **II.A.4.- ESPECTROS INFRARROJOS**

Los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos se muestran en las figuras II.1 y II.2.

En la Tabla II.2 se indican las frecuencias de las bandas principales.

#### **II.A.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los complejos se han determinado sobre disolución de estos en agua para los complejos 1:1 a concentraciones de 0,1 mg/ml y 1 mg/ml en zona U.V. y visible respectivamente. En las figuras II.3 y II.4 se muestran el registro de los mismos.

El espectro electrónico del complejo  $\text{VO}(\text{BH})_2$  se ha registrado sobre la solución del compuesto en diclorometano, a concentraciones de 2 mg/ml y 0,1 mg/ml para zona visible y ultravioleta respectivamente.

En la Tabla II.3 se indican las bandas que aparecen en el espectro.

TABLA II.1: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)					$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	Cl	V		
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> SV)	Verde	24,96 (25,05)	3,40 (3,57)	8,18 (8,35)	-----	15,23 (15,21)	1,50	120
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub> SV)	Azul	22,50 (22,62)	4,12 (4,30)	7,23 (7,54)	-----	13,80 (13,73)	1,70	143
[VO(BH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	26,84 (27,09)	3,52 (3,87)	8,79 (9,03)	22,58 (22,87)	16,32 (16,45)	1,57	116
VO(BH) <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> V)	Marrón	49,60 (49,81)	4,11 (4,15)	16,43 (16,60)	-----	14,99 (15,10)	1,71	<5

TABLA II.2: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C-N} + \delta_{NH}$	AMIDA III	$\nu_{N-N}$	$\nu_{N->V}$	$\nu_{SO_4^{2-}}$	$\nu_{V=O}$	
BH	1660-1615	1570	1348	985	---	---	---	
$[VO(BH)SO_4] \cdot 2H_2O$	1600-1595	1525	1400	935	310	985 1025 1120 1220	895	
$[VO(BH)SO_4] \cdot 4H_2O$	1640-1605	1542	1355	900	325	1035 1125 1185	975	
$[VO(BH)Cl_2] \cdot 2H_2O$	1700-1620	1550	1350	910	350	---	980	
-----								
COMPLEJO	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-O}$	$\nu_{(C-O-V)}$	$\nu_{N-N}$	$\nu_{N->V}$	$\nu_a V-O$	$\nu_s V-O$	$\nu_{V=O}$
$VO(BH)_2$	1620-1595	1275	1450	925	390	600	430	998

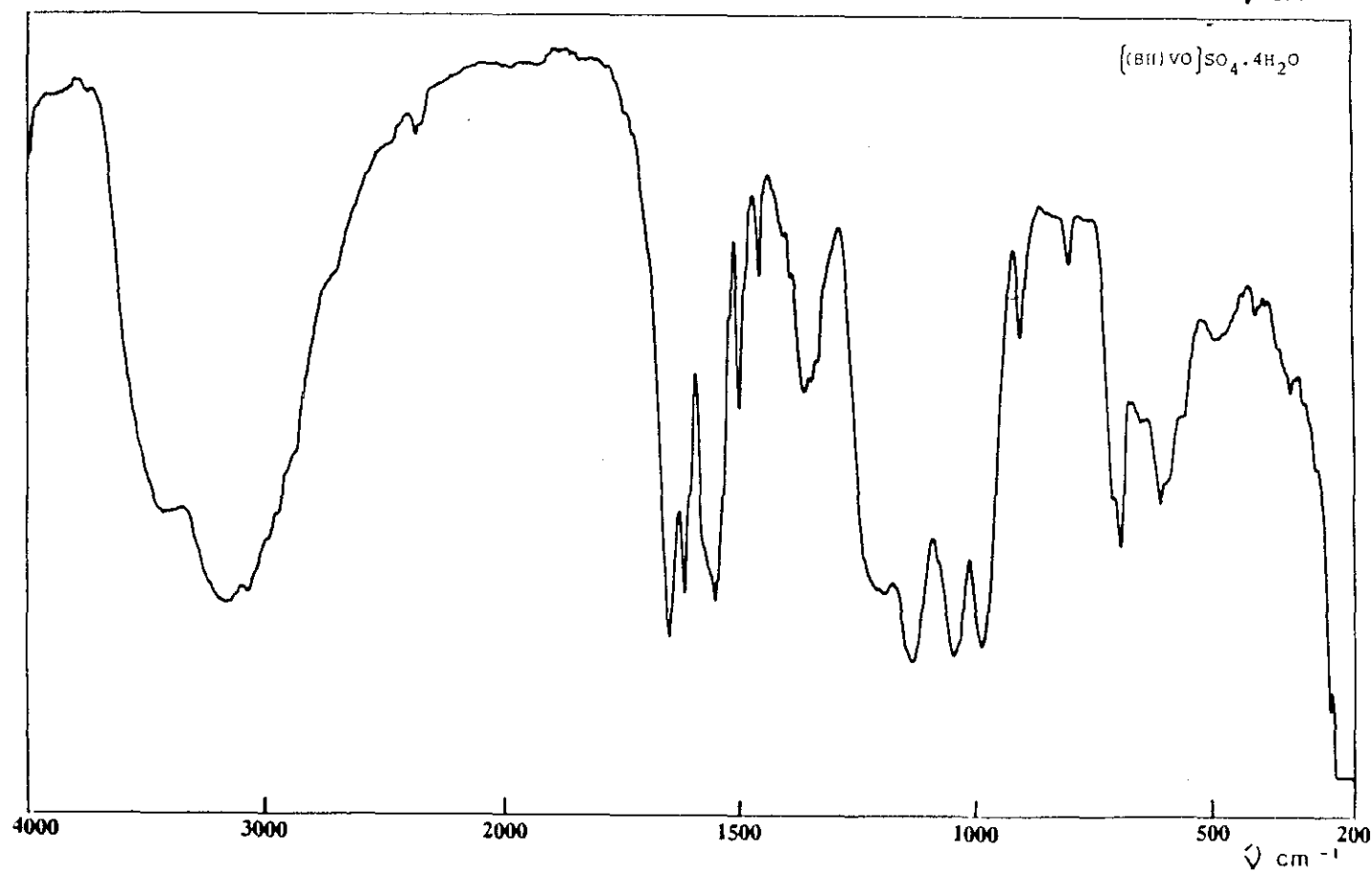
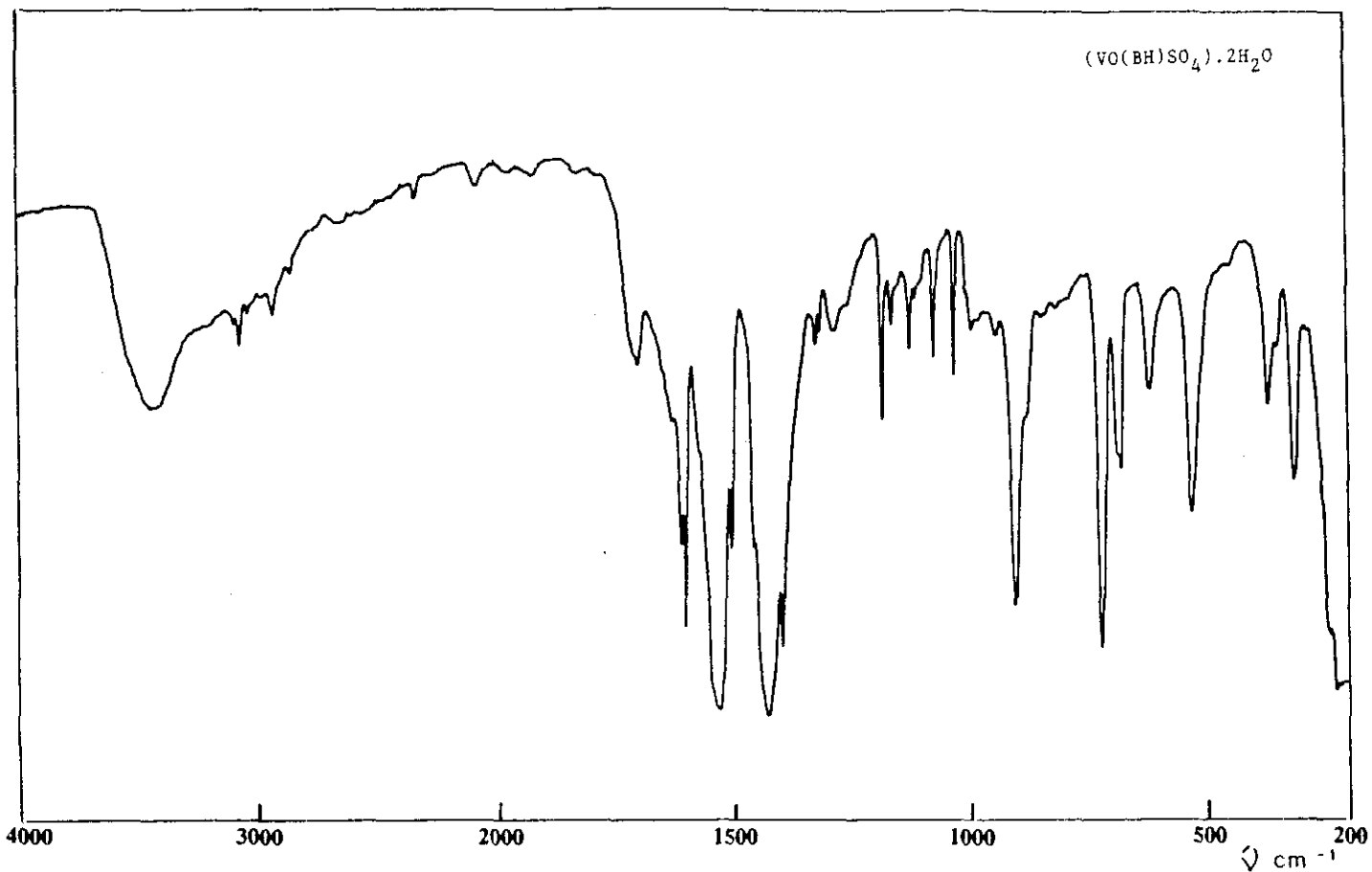


Fig. II.1.- Espectros infrarrojos

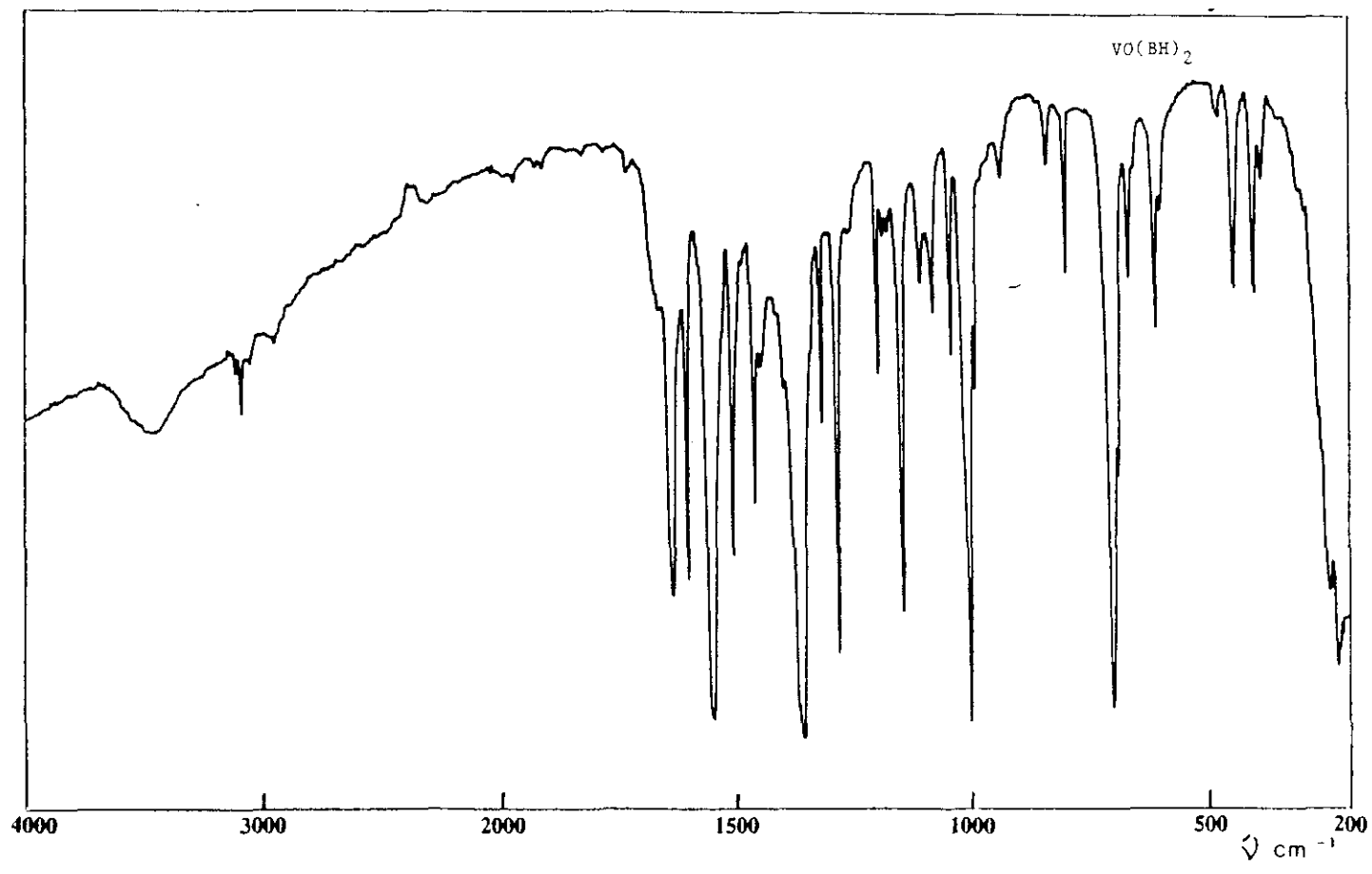
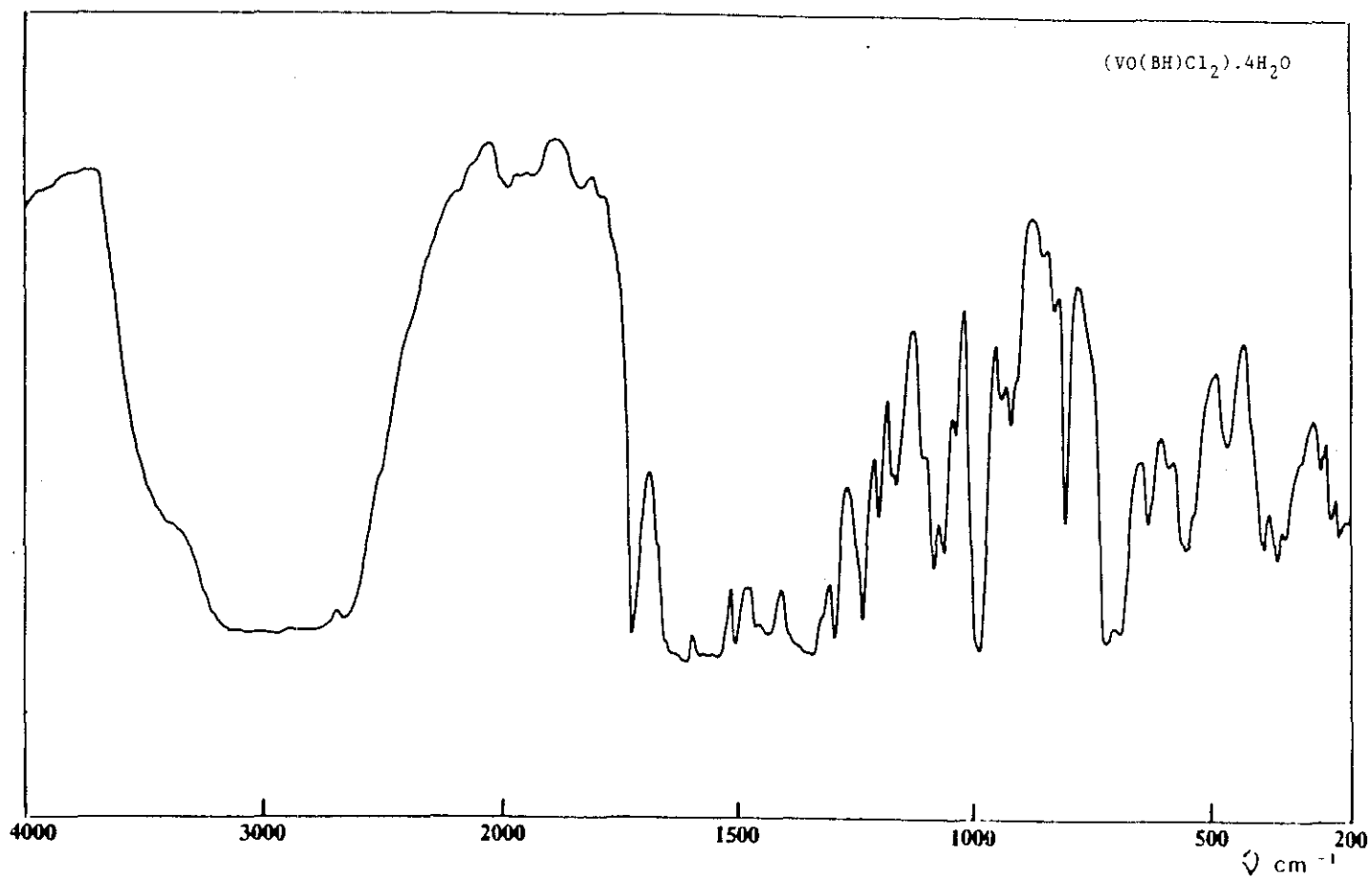


Fig. II.2.- Espectros infrarrojos

TABLA II.3: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK (ε)				
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	TRANSF. DE CARGA	INTRALIGANDO
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,13 (28)	19,80 (59)	25,25 (314)	----	37,03 (6671) 42,46 (15412)
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,07 (20)	19,80 (61)	25,12 (449)	----	33,89 (7388) 43,29 (17379)
[VO(BH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,07 (19)	----	----	25,12 (1618)	40,73 (10783)
VO(BH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14,07 (19)	18,34 (20)	20,00 (30)	----	32,89 (10014) 35,33 (10658) 42,73 (9555)



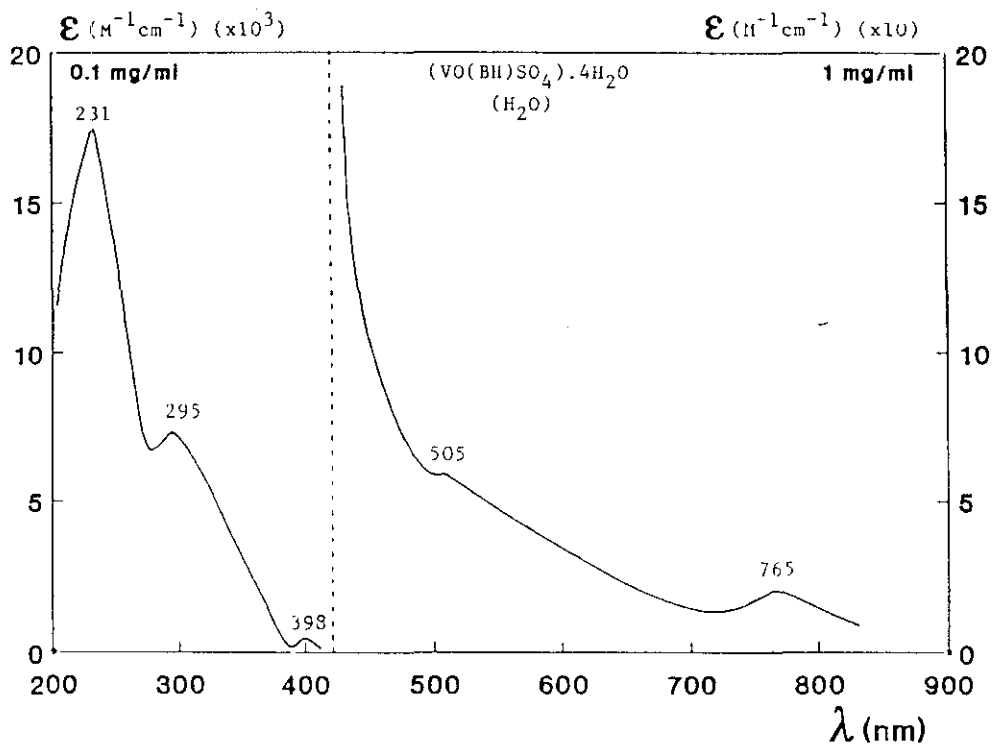
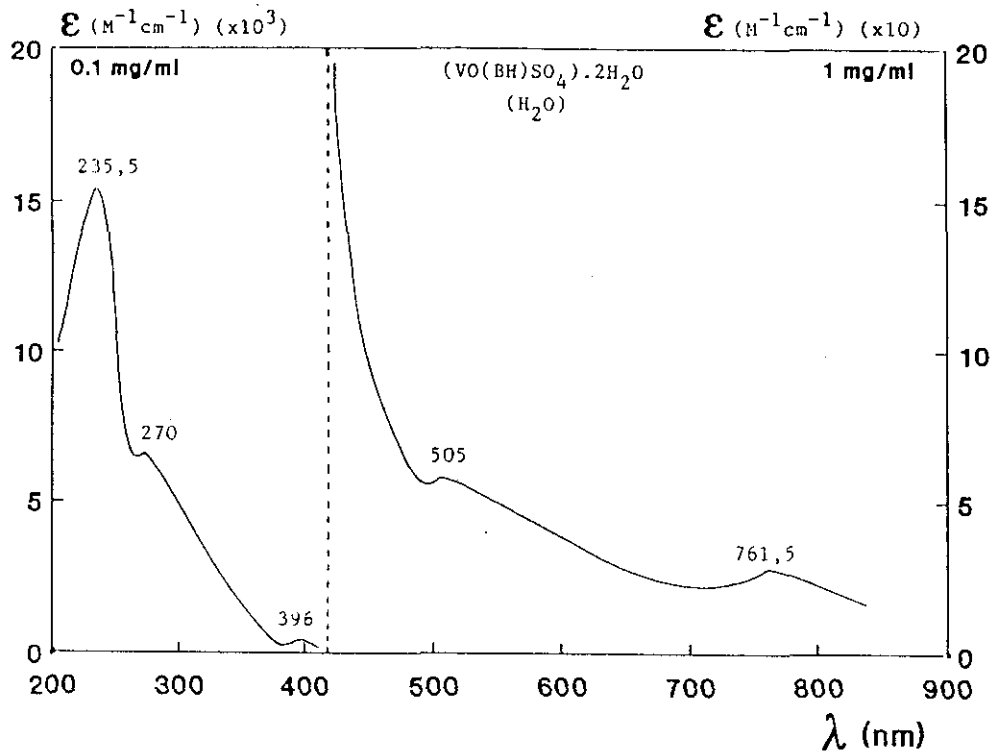


Fig. II.3.- Espectros electrónicos

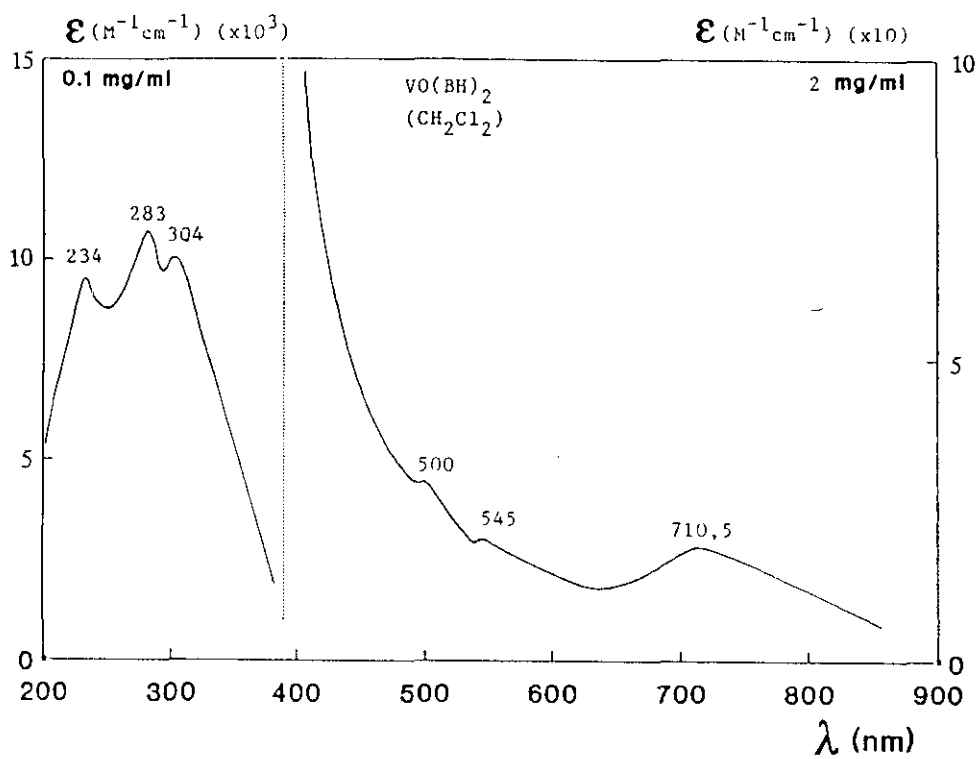
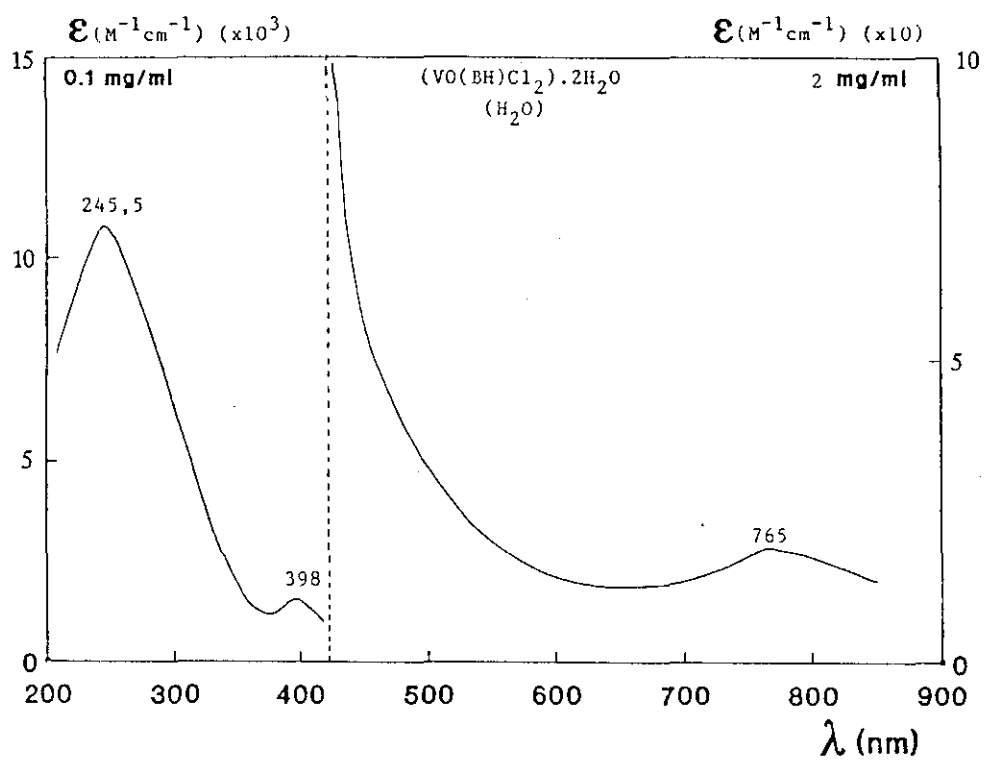
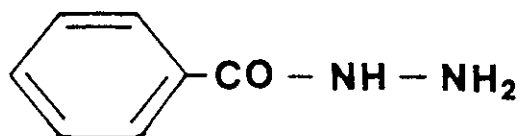


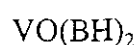
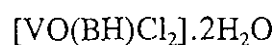
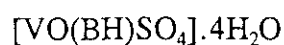
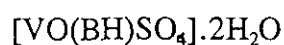
Fig. II.4.- Espectros electrónicos

## II.A.6.- RESULTADOS

Se ha utilizado como ligando la benzoilhidrazida (BH), de fórmula:

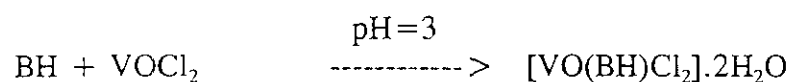
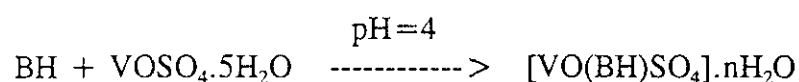


El análisis elemental y la determinación de vanadio realizados en los complejos obtenidos indica una estequiometría 1:1 y 2:1 ligando-metal de acuerdo con las fórmulas siguientes:



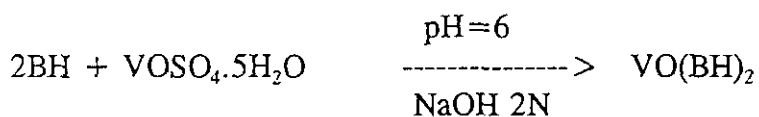
Todos ellos son estables en condiciones normales.

Los complejos 1:1 han sido obtenidos por reacción de la BH con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  en medio ácido y posterior precipitación. El proceso de síntesis puede esquematizarse según:



Dichos compuestos son solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos.

El complejo VO(BH)<sub>2</sub> ha sido obtenido mediante la reacción de BH con VOSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O y precipitación posterior a pH=6 con NaOH 2N:



Este compuesto es insoluble en agua y muy soluble en disolventes orgánicos (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMS, DMF, hexano, dioxano, piridina y benceno).

La **conductividad molar** de los complejos 1:1 realizada a concentraciones 5.10<sup>-4</sup>M en agua a 25°C, muestra valores de Λ<sub>M</sub> entre 116 y 143 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>. Sin embargo para el complejo VO(BH)<sub>2</sub> el valor de Λ<sub>M</sub> obtenido, a 25°C y concentración del mismo 5.10<sup>-4</sup>M en DMF, es inferior a 5 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> lo que indica la naturaleza no electrolítica del compuesto.

Todos los complejos obtenidos son *paramagnéticos* presentando **valores de μ** entre 1,50 y 1,71 M.B. Dichos valores nos indican la presencia de especies monómeras de vanadio (IV), (ión d<sup>1</sup>).

El **espectro infrarrojo** del ligando BH presenta tres bandas a 1660 - 1615, 1570 y 1348 cm<sup>-1</sup> que atribuimos a los modos de vibración Amida I ν(C=O), Amida II (νC-N + δNH) y Amida III (νNH) del grupo hidrazido -CO-NH-NH<sub>2</sub> (81).

En los espectros infrarrojos de los complejos 1:1, las bandas Amida I y Amida II se desplazan hacia menores frecuencias y la Amida III hacia mayores frecuencias. Dichos desplazamientos indican que el oxígeno cetónico del agrupamiento amido toma parte en la coordinación del ligando al metal.

La banda ν(N-N) se registra en el ligando libre a 985 cm<sup>-1</sup>, mientras que en los complejos se desplaza a 900 - 935 cm<sup>-1</sup>. Este hecho se atribuye a la donación electrónica del

grupo  $\text{-NH}_2$  terminal hacia el átomo de vanadio, confirmada además por la banda a  $310 - 350 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace  $\text{N}\rightarrow\text{V}$ .

En el complejo  $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se observan 3 bandas a  $760, 445$  y  $365 \text{ cm}^{-1}$  que asignamos a los modos de vibración de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  coordinada: rocking, wagging y M-O (84). Se observan también tres bandas a  $1035, 1125$  y  $1185 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al anión sulfato. De acuerdo con los datos obtenidos el complejo debe formularse como  $[\text{VO}(\text{BH})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En el complejo  $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no se registran las bandas correspondientes al agua de coordinación, pero sí las del sulfato coordinado a  $895, 1025, 1120$  y  $1220 \text{ cm}^{-1}$ .

En el complejo  $[\text{VO}(\text{BH})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no se registran los modos de vibración correspondientes a moléculas de agua de coordinación, pero sí la banda V-Cl aproximadamente a  $270 \text{ cm}^{-1}$ .

A  $985 - 975 \text{ cm}^{-1}$  se registra una banda intensa que atribuimos a la vibración del enlace  $\text{V}=\text{O}$ .

En el complejo  $\text{VO}(\text{BH})_2$  se observa una banda intensa a  $1620 - 1595 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{N}$ , y otra banda a  $1275 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración del enlace C-O. Ambas bandas no se observan en el espectro infrarrojo del ligando libre. Este hecho, junto al registro de las bandas a  $1450$  y  $390 \text{ cm}^{-1}$  asignadas a los enlaces C-O-V y  $\text{N}\rightarrow\text{V}$  confirman la actuación del ligando en forma enólica y la formación del anillo quelato. Así mismo, a  $600$  y  $430 \text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas que atribuimos respectivamente a las vibraciones antisimétrica y simétrica del enlace V-O.

La banda correspondiente al enlace  $\text{V}=\text{O}$  terminal se obtiene a  $998 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros electrónicos de los complejos  $[\text{VO}(\text{BH})_2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VO}(\text{BH})_2$ , presentan tres bandas en zona visible que corresponden a las transiciones  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  (13,07 - 14,07 kK),  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  (18,34 - 19,8 kK) y  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$  (20,00 - 25,25 kK), con bajos valores de  $\epsilon$ . Los datos obtenidos, de acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray, nos indican un índice de coordinación cinco para el átomo de vanadio con estructura central del complejo de pirámide cuadrada.

En zona ultravioleta estos complejos presentan dos bandas a 33,89 - 37,03 kK y 43,29 y 42,46 kK para los complejos con sulfato y tres para el complejo  $\text{VO}(\text{BH})_2$  a 32,89 , 35,33 y 42,73 kK, que atribuimos a transiciones intraligando.

El espectro electrónico de  $[\text{VO}(\text{BH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  muestra una sola banda a 13,07 kK en zona visible correspondiente a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ . En zona U.V. se observan dos bandas, una a 25,12 kK ( $\epsilon=1618$ ) y otra a 40,73 kK ( $\epsilon=10783$ ) que asignamos a bandas de transferencia de carga ligando - metal e intraligando, respectivamente. Este hecho lo atribuimos a que el complejo al disolverse en agua adquiere una estructura octaédrica por coordinación de una molécula de agua.

## II.B. COMPLEJOS DE OXOVANADIO (IV) CON BENZOILHIDRAZONAS

### II.B.1.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS

La síntesis de los ligandos se ha realizado mediante la reacción de la benzoilhidrazida con los siguientes aldehidos:

- Etanal
- Propanal
- Benzaldehido
- 4 - Hidroxibenzaldehido
- 4 - Metoxibenzaldehido (aldehido anísico)
- 2 - Feniletanal
- 3 - Fenil - 2 - eno - propanal (aldehido cinámico)
- 3 - Fenilpropanal

obteniendose las hidrazonas correspondientes. En cada uno de los casos las obtenciones se realizaron de la siguiente forma:

- a) **Benzoilhidrazonas derivadas de etanal (BEH), propanal (BPH), 3 - feniletanal (BFEH) y 3 - fenilpropanal (BFPH).**

Sobre una disolución de 4,08 g (0,03 moles) de benzoilhidrazida en 50 ml de etanol se añade el volumen correspondiente a 0,03 moles del aldehido. La disolución se lleva a evaporar hasta que se observa la formación de un precipitado que se separa por filtración a vacío y se deseca sobre  $P_4O_{10}$ .

- b) **Hidrazonas derivadas de benzaldehido (BBH), 4 - metoxibenzaldehido (BAH) y 3-fenil-2-eno-propanal (BCH).**

A una disolución de 4,08 g (0,03 moles) de benzoil-hidrazida en 50 ml de etanol se le añade el volumen correspondiente a 0,03 moles del aldehido. Se forma un precipitado de manera inmediata, que se filtra y se recoge en un crisol. Se deseca sobre  $P_4O_{10}$ .

c) **Hidrazona derivada del 4 - hidroxibenzaldehido (BHBH).**

3,66 g (0,03 moles) de 4-hidroxibenzaldehido se disuelven en 30 ml de etanol, y se añaden sobre una disolución de 4,08 g (0,03 moles) de benzoilhidrazida en 50 ml de etanol. La solución se lleva a evaporar hasta que se observa la formación de un precipitado.

Todas estas hidrazonas derivadas de la benzoilhidrazida se han recrystalizado en una mezcla de etanol-acetona. La caracterización de las mismas se ha realizado por análisis elemental y espectroscopía infrarroja y electrónica. Los datos obtenidos se indican en las tablas II.4 a II.6 y en las figuras II.5 a II.12

Estos ligandos son solubles en etanol, metanol y mezcla etanol-acetona; insolubles en agua, hexano, éter etílico y benceno.

En el siguiente cuadro se indica la fórmula general para estos ligandos, así como su denominación abreviada:

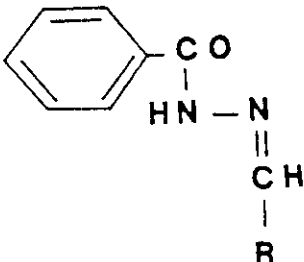

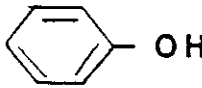
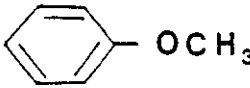



	<u>R</u>	<u>L</u>
	CH <sub>3</sub>	BEH
	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	BPH
		BBH
		BHBH
		BAH
	CH <sub>2</sub> - 	BFEH
	CH = CH - 	BCH
	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - 	BFPH



TABLA II.4: ANALISIS ELEMENTAL

LIGANDO	% TEORICO			% PRACTICO		
	C	H	N	C	H	N
BEH (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O)	66,65	6,21	17,28	66,55	6,20	17,27
BPH (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O)	68,16	6,86	15,90	67,97	6,81	15,78
BBH (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O)	74,99	5,39	12,49	74,72	5,50	12,49
BHBH (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	69,99	5,03	11,66	69,82	5,06	11,66
BAH (C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70,85	5,54	11,01	70,87	5,58	11,06
BFEH (C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O)	75,61	5,92	11,76	75,43	6,02	11,65
BCH (C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O)	76,78	5,63	11,19	76,53	5,70	11,20
BFPH (C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O)	76,17	6,39	11,10	76,10	6,15	10,99

TABLA II.5: ESPECTROS INFRARROJOS

LIGANDO	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C=O	$\nu$ C-N+ $\delta$ N-H	AMIDA III	$\nu$ N-N
BEH	3020-3050	1620	1655	1565	1350	990
BPH	3050-3210	1625	1650	1560-1575	1360	1015
BBH	3030-3060	1600	1640	1550	1365	970
BHBH	3030-3060- 3270	1570	1610	1515	1365	965
BAH	3080-3260	1610	1650	1510	1367	1020
BFEH	3070-3230	1630	1650	1565	1360	1000
BCH	3030-3060- 3270	1630	1650	1540	1370	985
BFPH	3060-3240	1630	1650	1535	1365	970

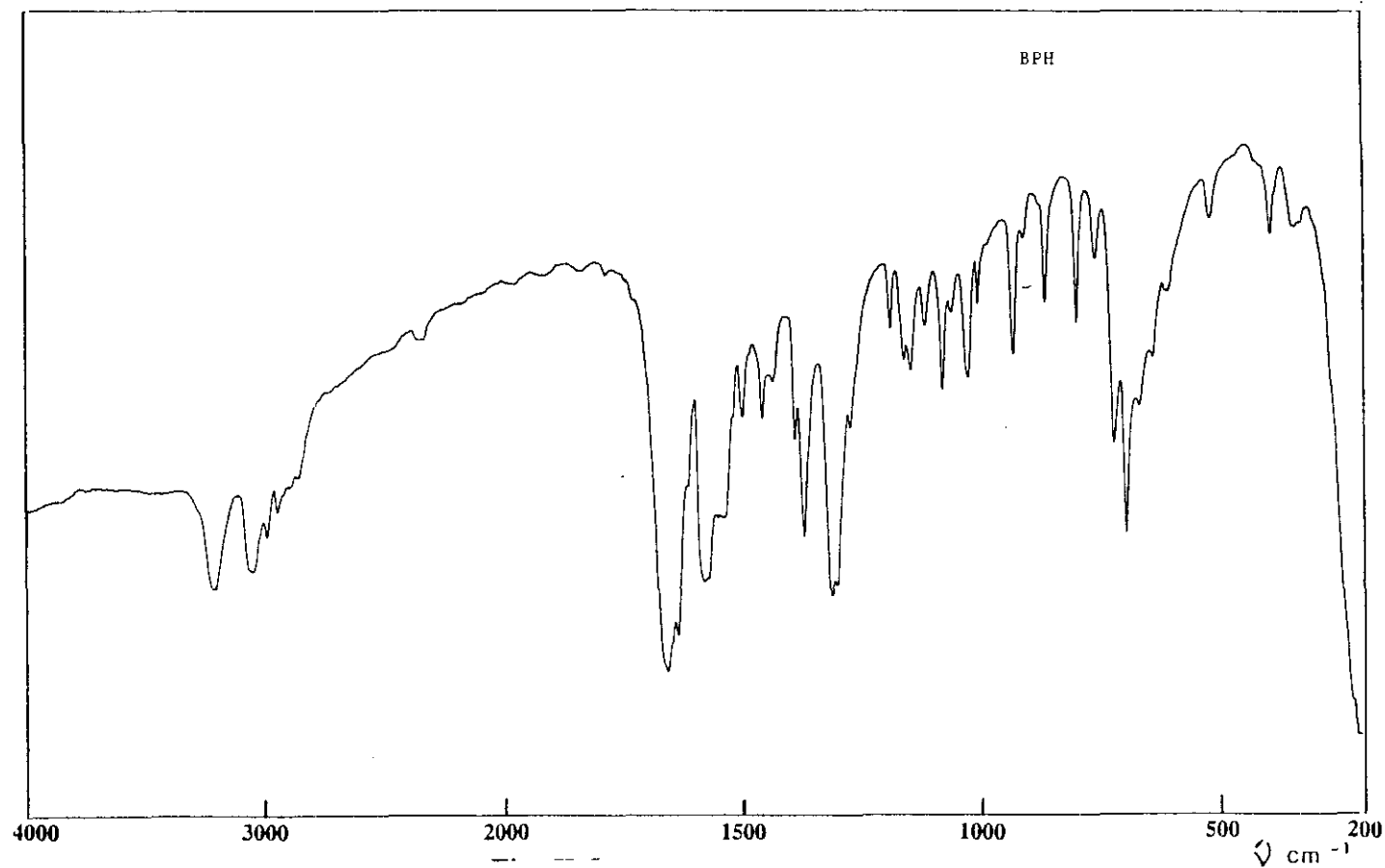
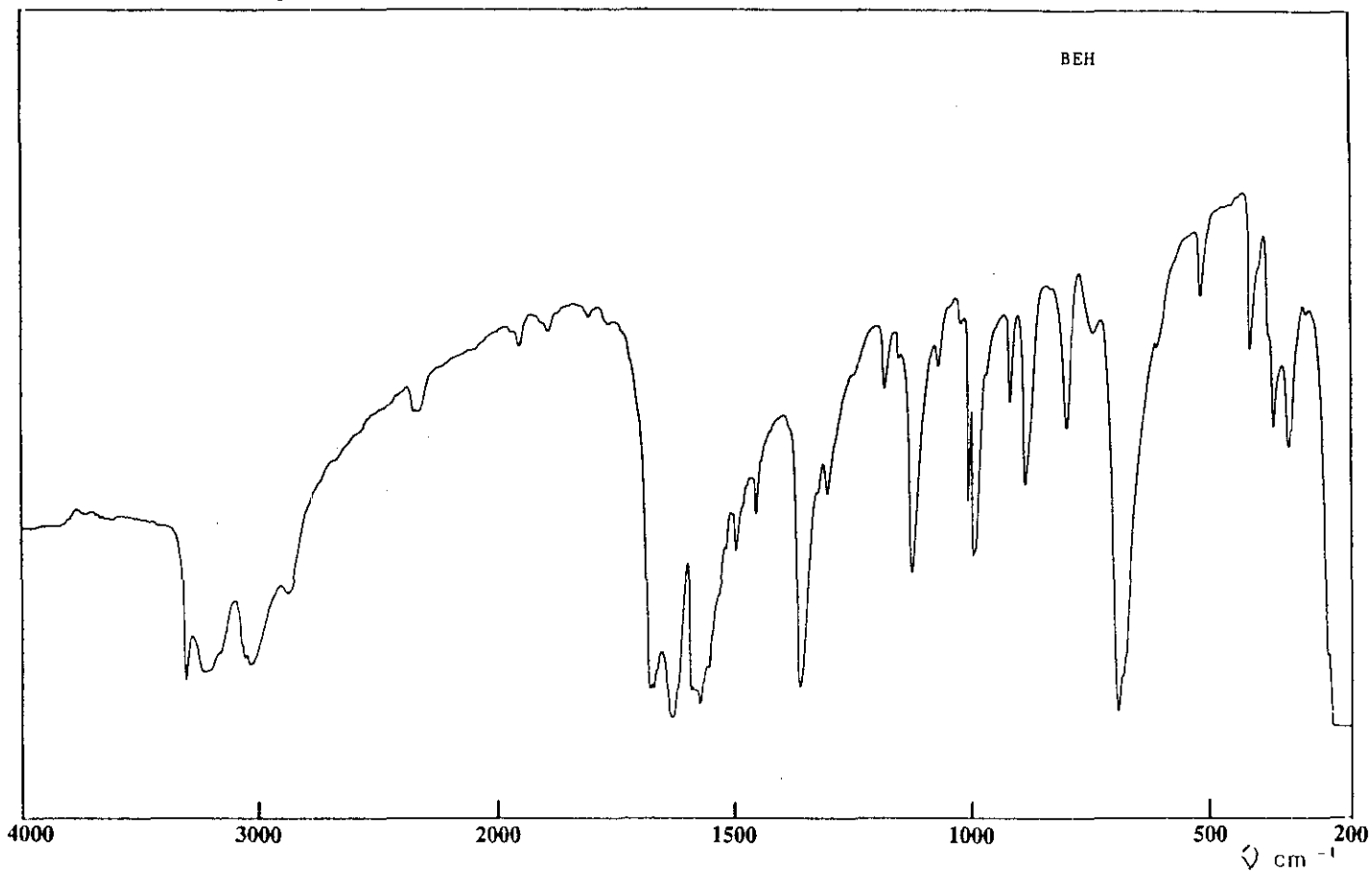


Fig. II.5.-Espectros infrarrojos

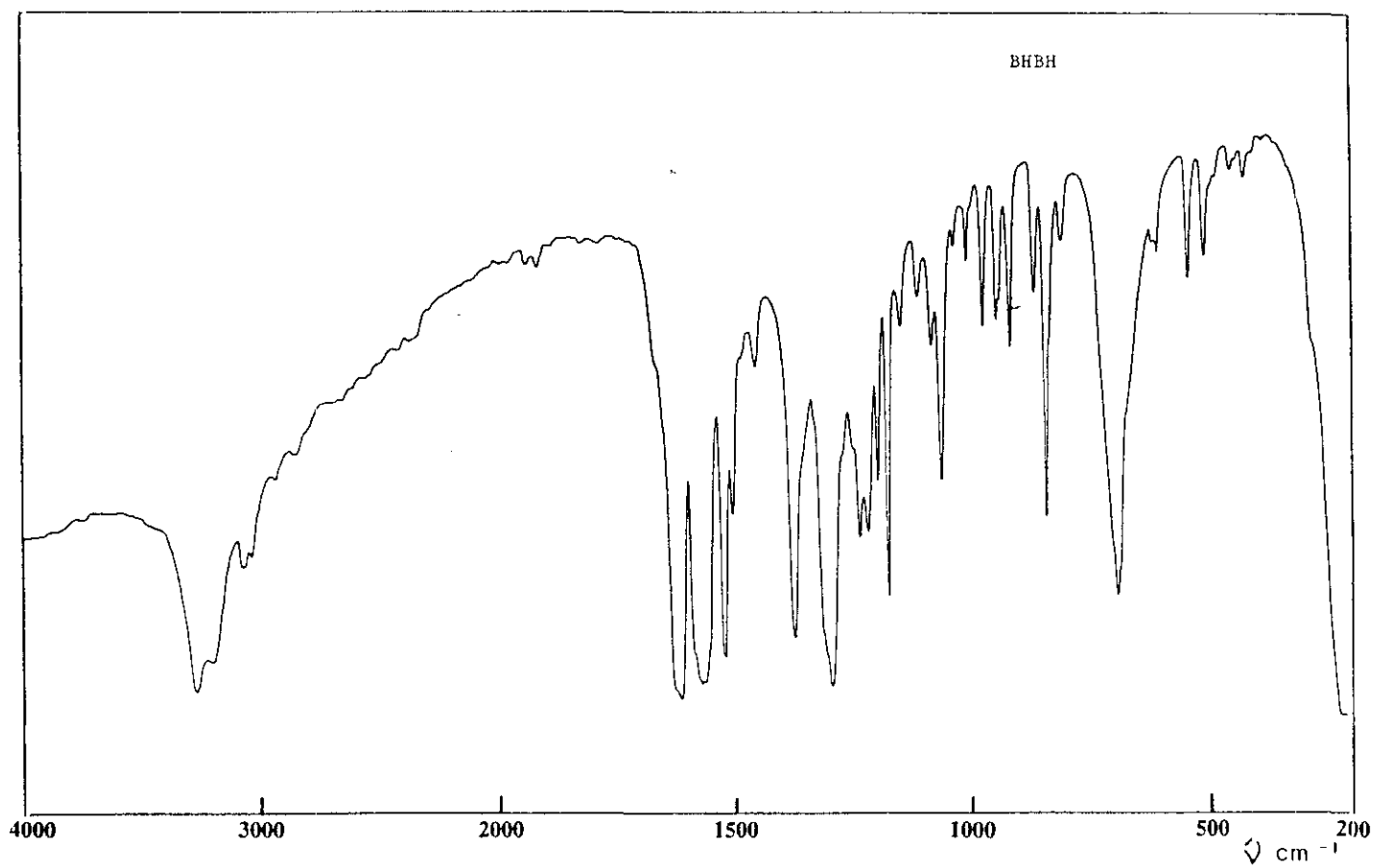
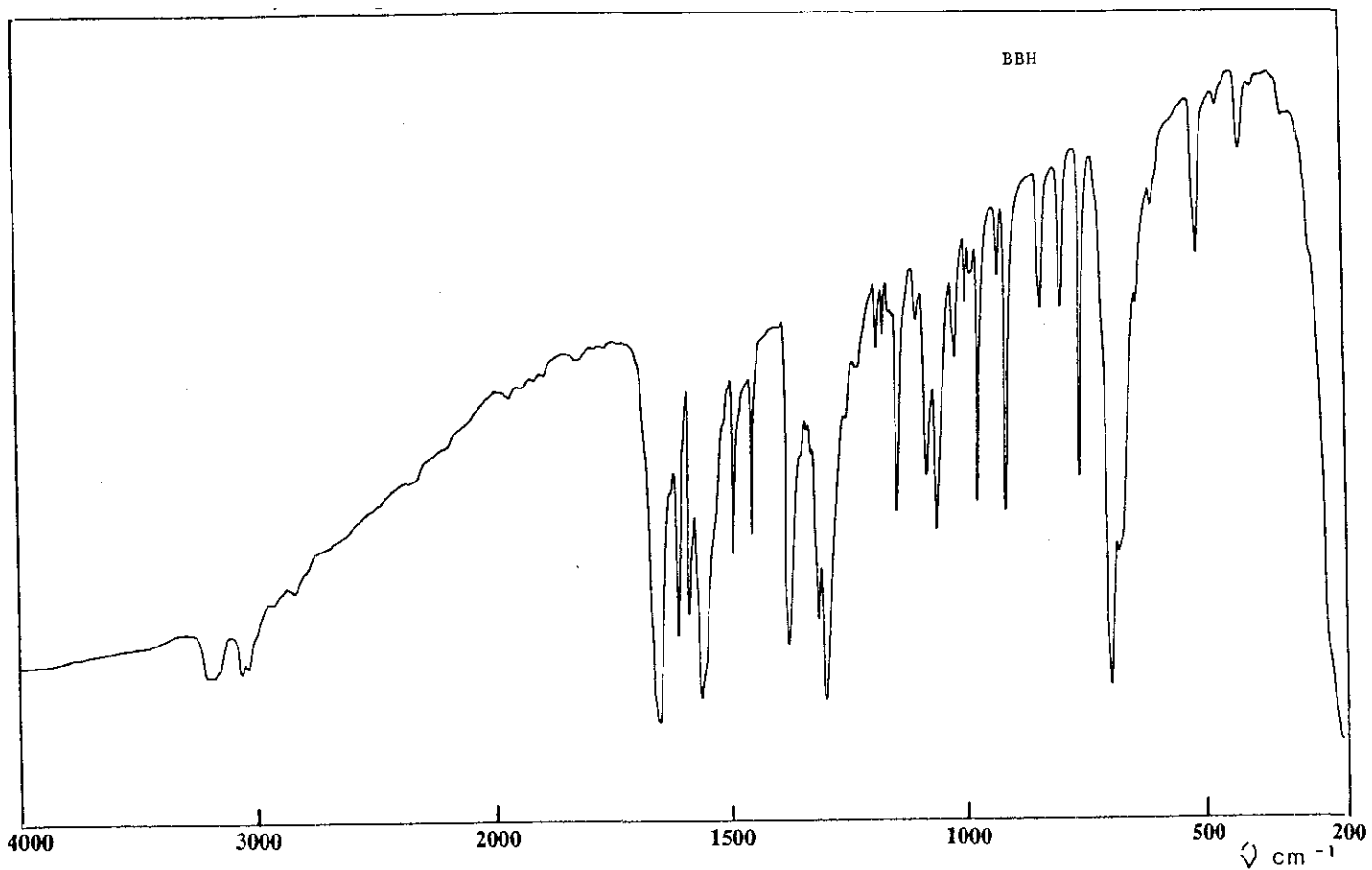


Fig. II.6.- Espectros infrarrojos

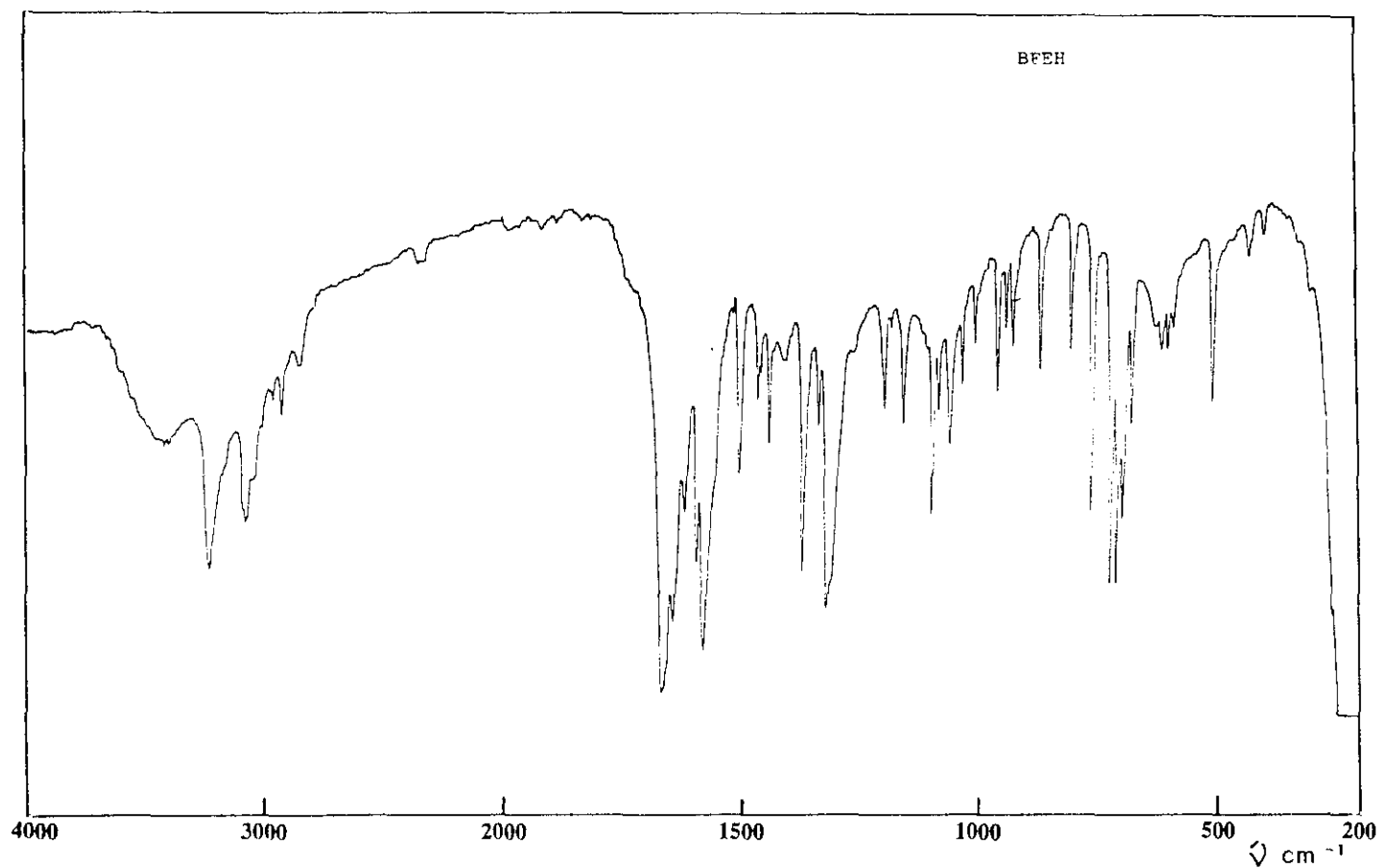
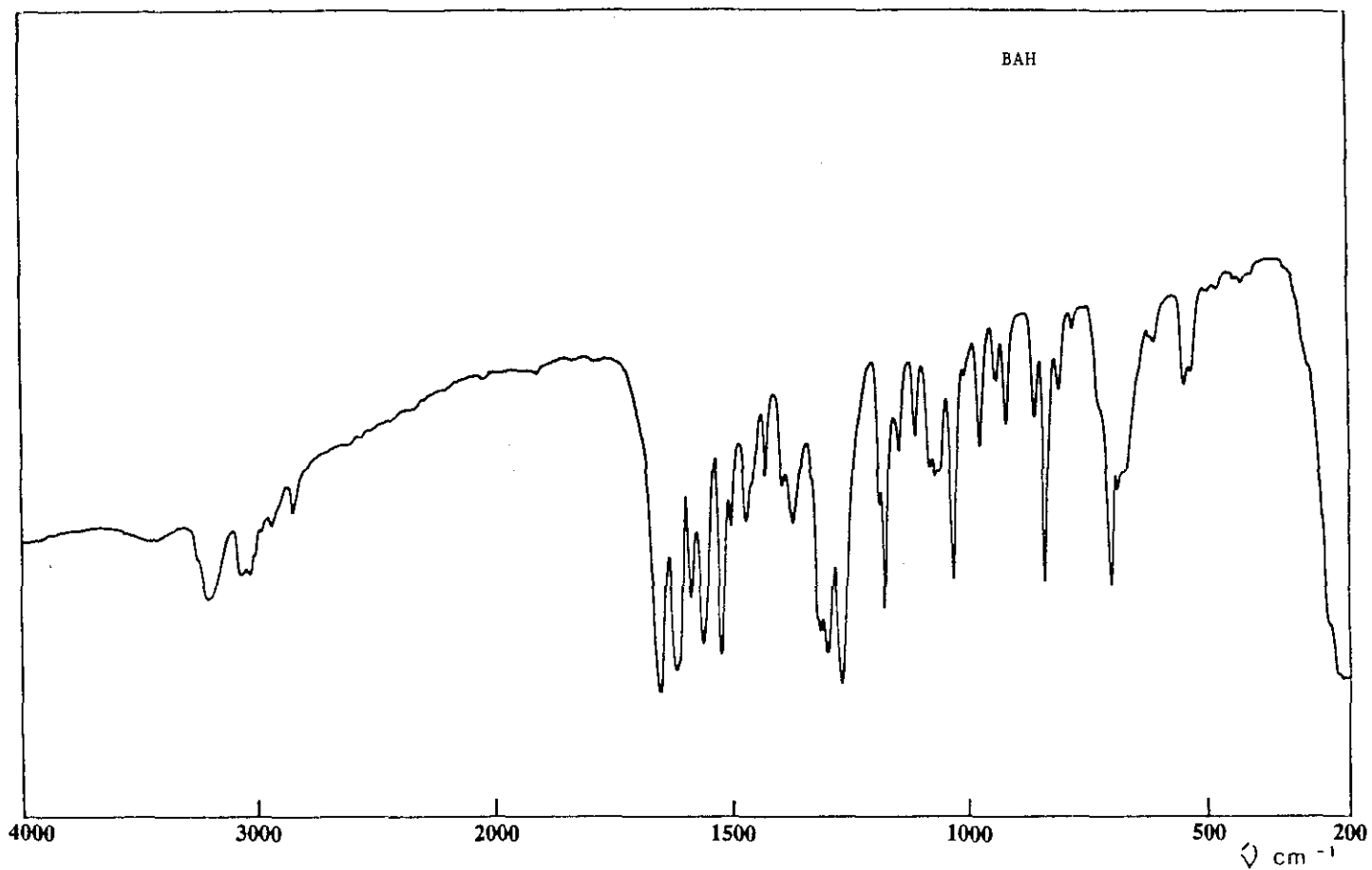


Fig. II.7.- Espectros infrarrojos

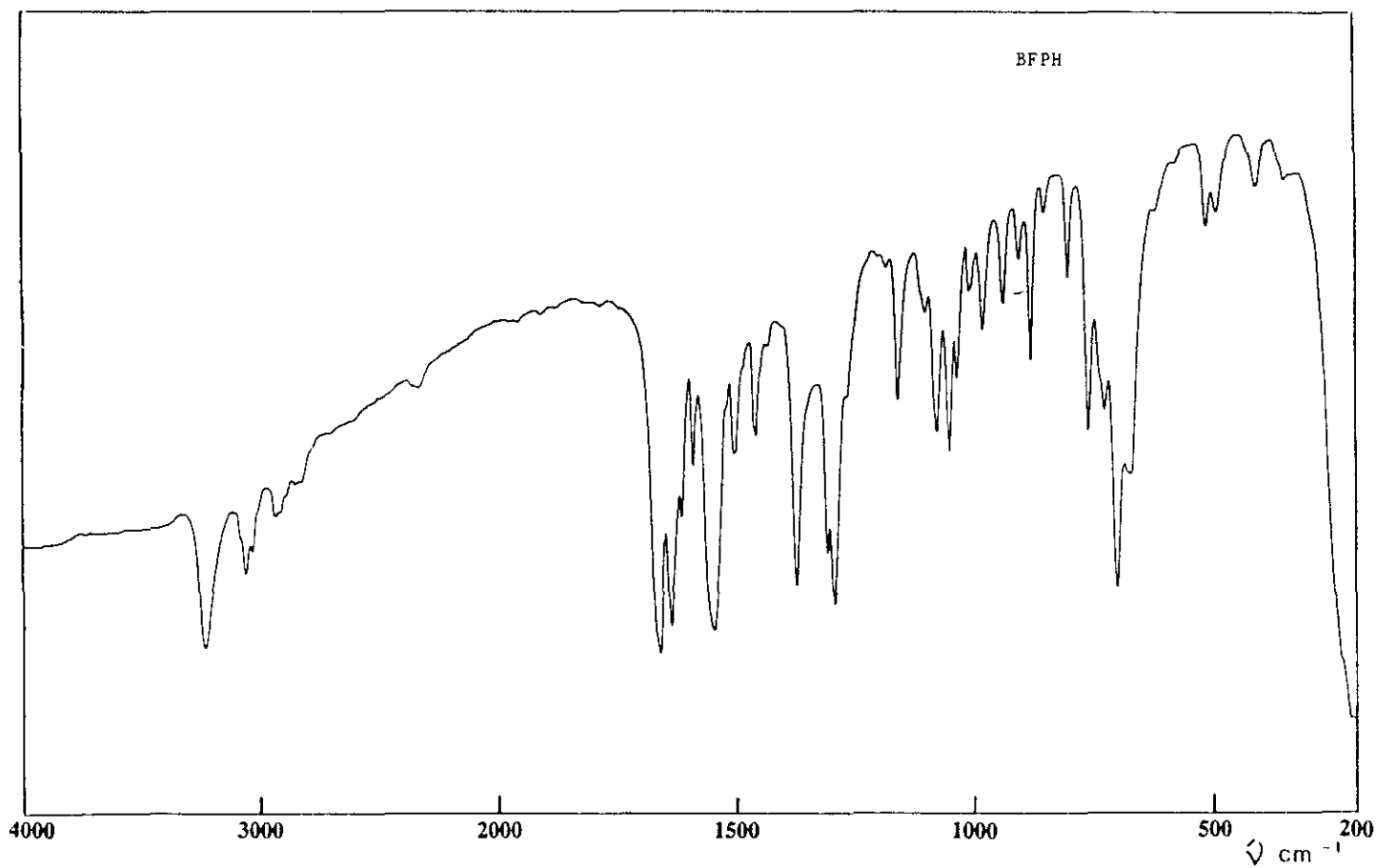
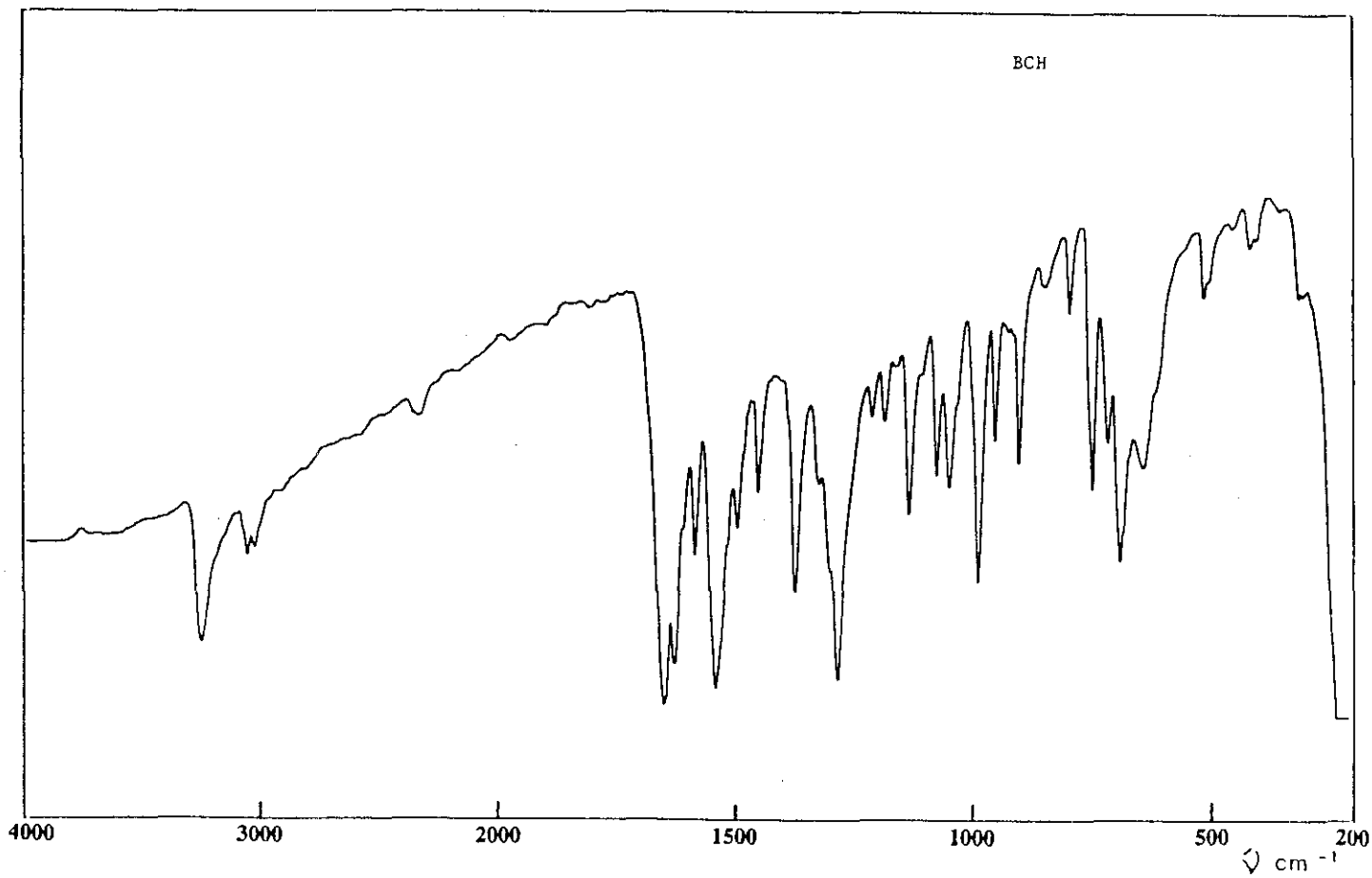


Fig. II.8.- Espectros infrarrojos

TABLA II.6: ESPECTROS ELECTRONICOS

LIGANDO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK (ε)
		----- INTRALIGANDO
BEH	Metanol	41,41 (5738)
BPH	Metanol	41,24 (6275)
BBH	Metanol	33,84 (32987) 45,87 (20882) 48,90 (25598)
BHBH	Metanol	31,74 (34672) 44,15 (20841) 49,38 (22648)
BAH	Metanol	31,90 (37449) 44,54 (22361) 49,02 (24207)
BFEH	Metanol	40,82 (8652)
BCH	Metanol	30,91 (52355) 43,38 (17129) 49,14 (22170)
BFPH	Metanol	41,24 (8978)

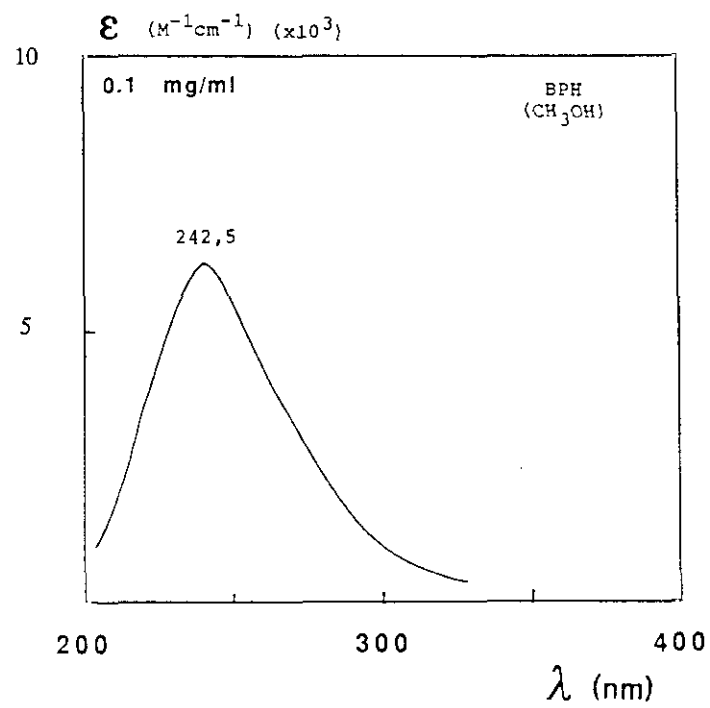
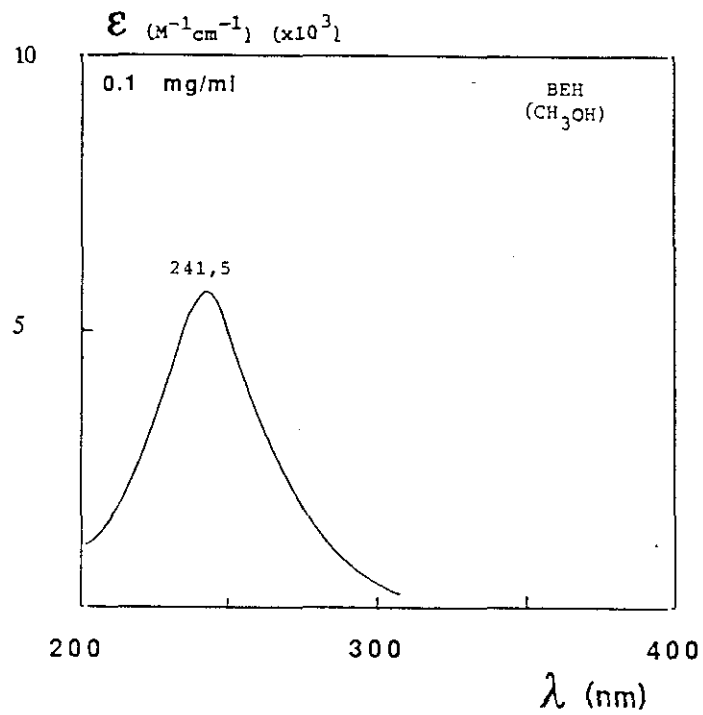


Fig. II.9.- Espectros electrónicos



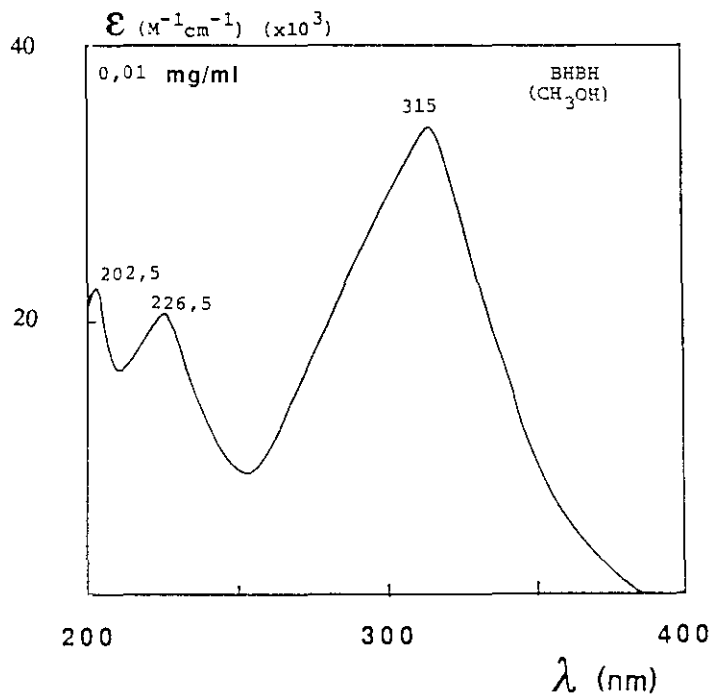
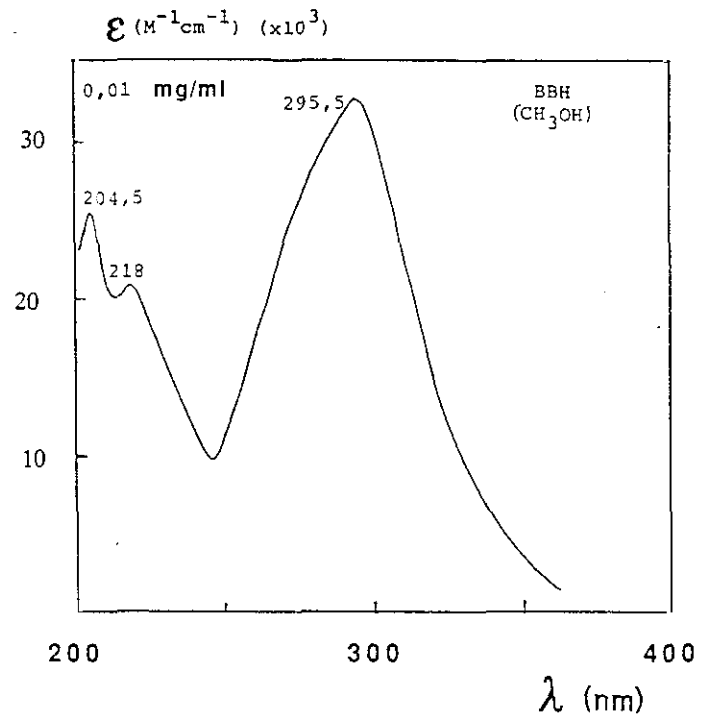


Fig. II.10.- Espectros electrónicos

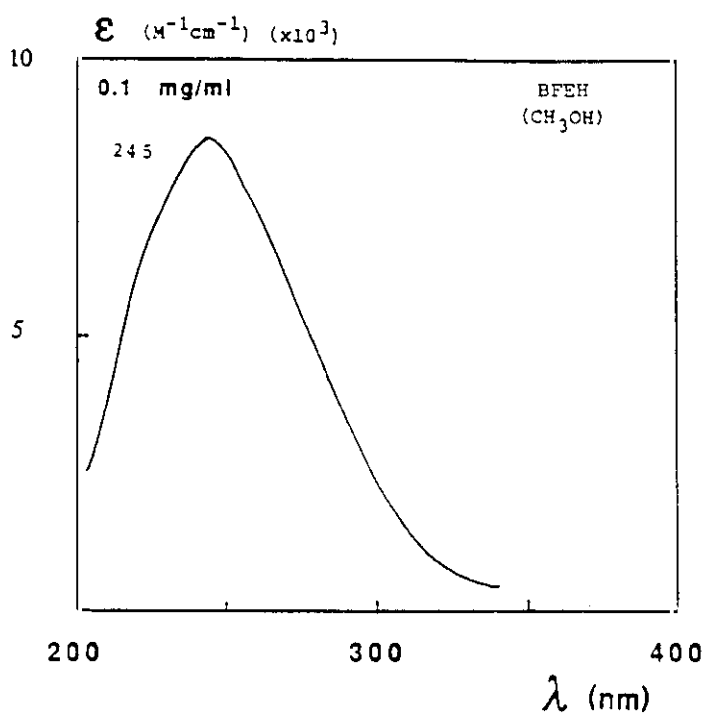
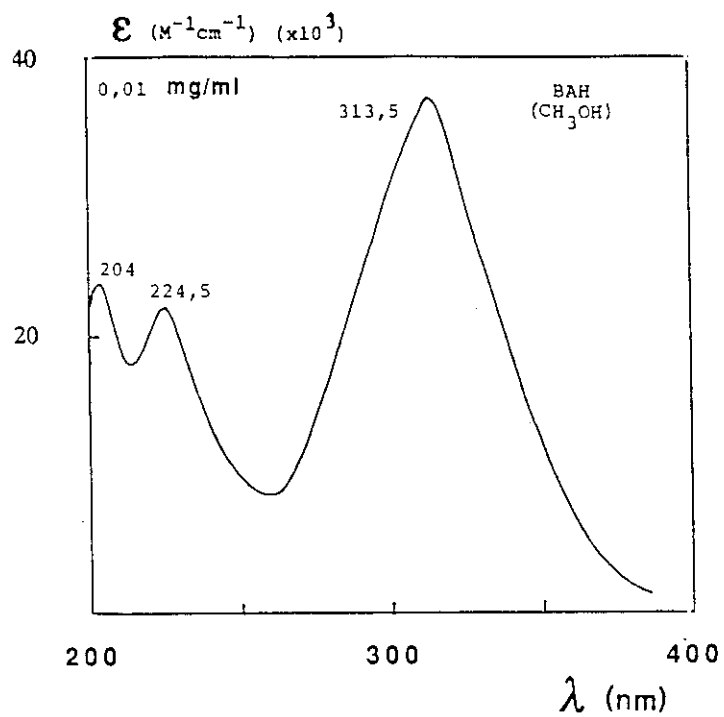


Fig. II.11.- Espectros electrónicos

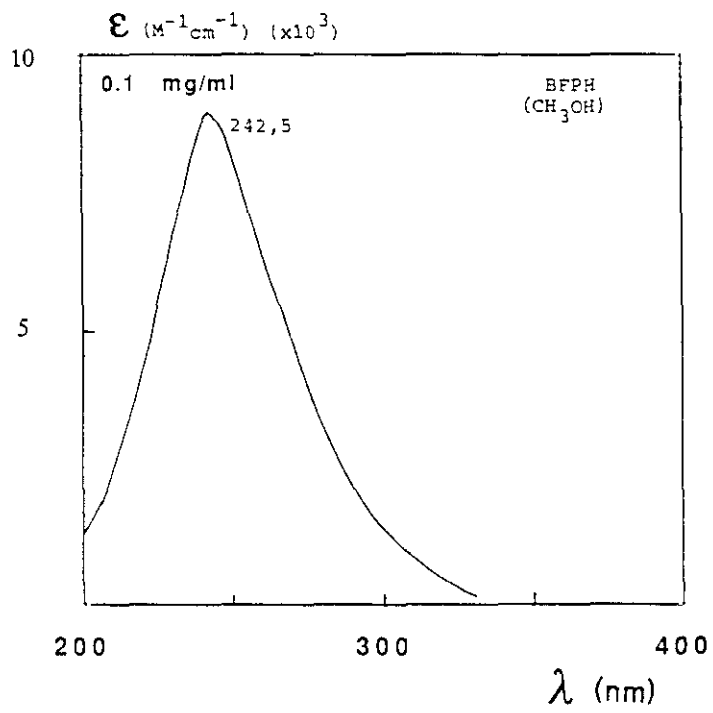
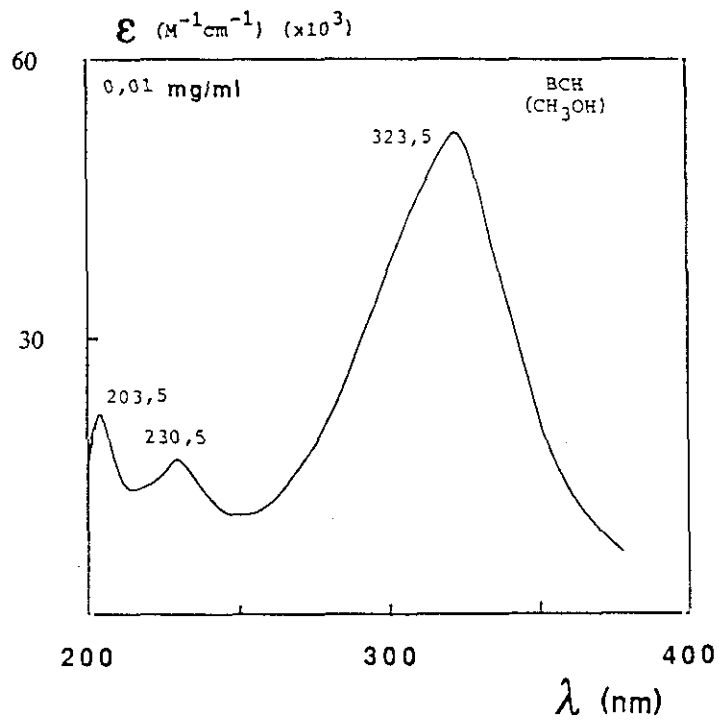


Fig. II.12.- Espectros electrónicos

Mediante la reacción de la benzoilhidrazona con aldehidos lineales o cíclicos se han obtenido una serie de hidrazonas derivadas, las cuales se han caracterizado mediante su análisis elemental encontrándose datos concordantes con los teóricos.

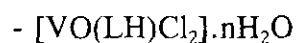
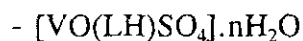
El estudio por espectroscopía infrarroja (Tabla II.5) muestra la formación del agrupamiento hidrazido  $R-CO-NH-N=CH-R'$ , registrándose entre  $1655 - 1610 \text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace  $C=O$  y entre  $1630 - 1570$  el del enlace  $C=N$  del grupo azometano. La frecuencia de la vibración del enlace  $C-N$  más la de flexión  $NH$  se registra entre  $1575 - 1510 \text{ cm}^{-1}$ . La banda Amida III se observa entre  $1370 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  y la correspondiente al enlace  $N-N$  entre  $1020 - 965 \text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros electrónicos realizados sobre la disolución de los ligandos en metanol y en zona ultravioleta (Tabla II.6), se registran tres bandas con elevados valores de  $\epsilon$ , entre  $33,84 - 30,91 \text{ kK}$ ,  $45,87 - 43,38 \text{ kK}$  y  $49,38 - 48,90 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo en el caso de las benzoilhidrazonas derivadas del etanal, propanal, 2-feniletanal y 3-fenilpropanal sólo se registra una banda entre  $41,41 - 40,82 \text{ kK}$ .

En todos los casos dichas transiciones corresponden a transiciones intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  correspondientes a los enlaces  $C=N$  y  $C=O$ .

A partir de estas benzoilhidrazonas derivadas por reacción con  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  o  $VOCl_2$  se han obtenido tres series de complejos de diferentes estequiometría ligando metal y de fórmula general:

- Complejos de estequiometría 1:1



- Complejos de estequiometría 2:1



Para su estudio se han agrupado según las fórmulas generales indicadas.

## II.B.2.- COMPLEJOS DE FORMULA $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Se han obtenido complejos de fórmula general  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con las benzoilhidrazonas derivadas de los siguientes aldehídos:

- Etanal  $\rightarrow$  BEH
- Propanal  $\rightarrow$  BPH
- 3-fenil-2-eno-propanal  $\rightarrow$  BCH

### II.B.2.1.- SINTESIS

#### a) $[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 5 ml de agua y 2 ml de etanol. Esta solución se añade con agitación sobre la solución de 7,9 mmol (1,28 g) de BEH en 30 ml de etanol. Por evaporación del disolvente se obtuvo un precipitado azulado que se secó a vacío sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### b) $[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (2 g) de sulfato de vanadilo se disuelven en 5 ml de agua, y se añade a una solución de 7,9 mmol (1,28 g) de ligando en 30 ml de metanol. La mezcla se lleva a evaporar. Se obtiene un precipitado azul claro que se lava con metanol y se seca sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### c) $[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (1,39 g) de BPH se disuelven en 20 ml de metanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de etanol. Se lleva a baño maría para evaporar parte del disolvente. Se observa la formación de un precipitado marrón. Se recoge, se lava con etanol y se seca sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### d) $[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,39 g) de BPH en 40 ml de etanol. La mezcla se lleva a reflujo en un baño de agua durante 2 horas a 80° C. Los líquidos se llevan a evaporar y se recoge un precipitado verde, que se lava con etanol y se seca sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### e) $[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 100 ml de etanol, y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,97 g) del ligando en 200 ml de mezcla etanol-acetona (4:1) en caliente. Se forma un precipitado verde claro. Se filtra y se lava con etanol, y se seca sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### f) $[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7,9 mmol (2 g) de  $\text{VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 5 ml de agua y se añade sobre una solución de 7,9 mmol (1,97 g) del ligando en 200 ml de una mezcla etanol-acetona (4:1). Se forma un precipitado de color verde. Se filtra, se lava con etanol y se seca sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

### II.B.2.2.- SOLUBILIDAD

En general, son solubles en metanol, parcialmente solubles en agua y etanol e insolubles en hexano, ciclohexano, benceno, cloroformo, diclorometano y éter etílico.

### II.B.2.3.- ANALISIS, MOMENTO MAGNETICO Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar, realizados en metanol, se reflejan en la Tabla II.7

### II.B.2.4.- ESPECTROS INFRARROJOS

En la Tabla II.8 se indican las frecuencias de las bandas principales y en las figuras II.13 a II.15 se muestran los espectros registrados.

#### **II.B.2.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los compuestos se han realizado sobre disolución de los productos en metanol a concentraciones de 1 mg/ml y 0,1 mg/ml.

En la Tabla II.9 se indican las bandas que se registran en zona visible y ultravioleta. En las figuras II.16 a II.18 se muestran los espectros obtenidos.

TABLA II.7: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
[VO(BEH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SV)	Azul	29,76 (29,92)	3,69 (3,90)	7,59 (7,75)	13,82 (14,10)	1,55	213
[VO(BEH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> SV)	Azul	26,92 (27,21)	4,75 (4,56)	7,40 (7,05)	12,61 (12,82)	1,59	195
[VO(BPH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SV)	Marrón	32,43 (32,01)	4,51 (4,29)	7,12 (7,46)	13,34 (13,57)	1,41	187
[VO(BPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> SV)	Verde	29,45 (29,20)	4,91 (4,89)	7,12 (6,81)	12,61 (12,38)	1,67	224
[VO(BCH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SV)	Verde	42,45 (42,77)	3,99 (4,03)	6,66 (6,23)	11,32 (11,33)	1,71	235
[VO(BCH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> SV)	Verde	39,43 (39,59)	4,06 (4,56)	6,11 (5,77)	10,58 (10,49)	1,45	248



TABLA II.8: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N} + \delta\text{NH}$	AMIDA III	$\nu\text{N}-\text{N}$	$\nu\text{N}->\text{V}$	$\nu\text{SO}_4^{2-}$	$\nu\text{V}=\text{O}$
[VO(BEH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1635	1605	1560	1400	895	320	1035 1120 1185	975
[VO(BEH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1640	1608	1560-1542	1355	895	322	1035 1125 1180	980
[VO(BPH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1637	1605	1540	1395	897	320	1035 1130 1175	977
[VO(BPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1635	1605	1555-1540	1395	895	320	1035 1120 1185	980
[VO(BCH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1622	1605	1560	1387	905	310	1050 1110 1190	985
[VO(BCH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1630	1607	1565	1387	907	310	1000 1020 1052 1115	985

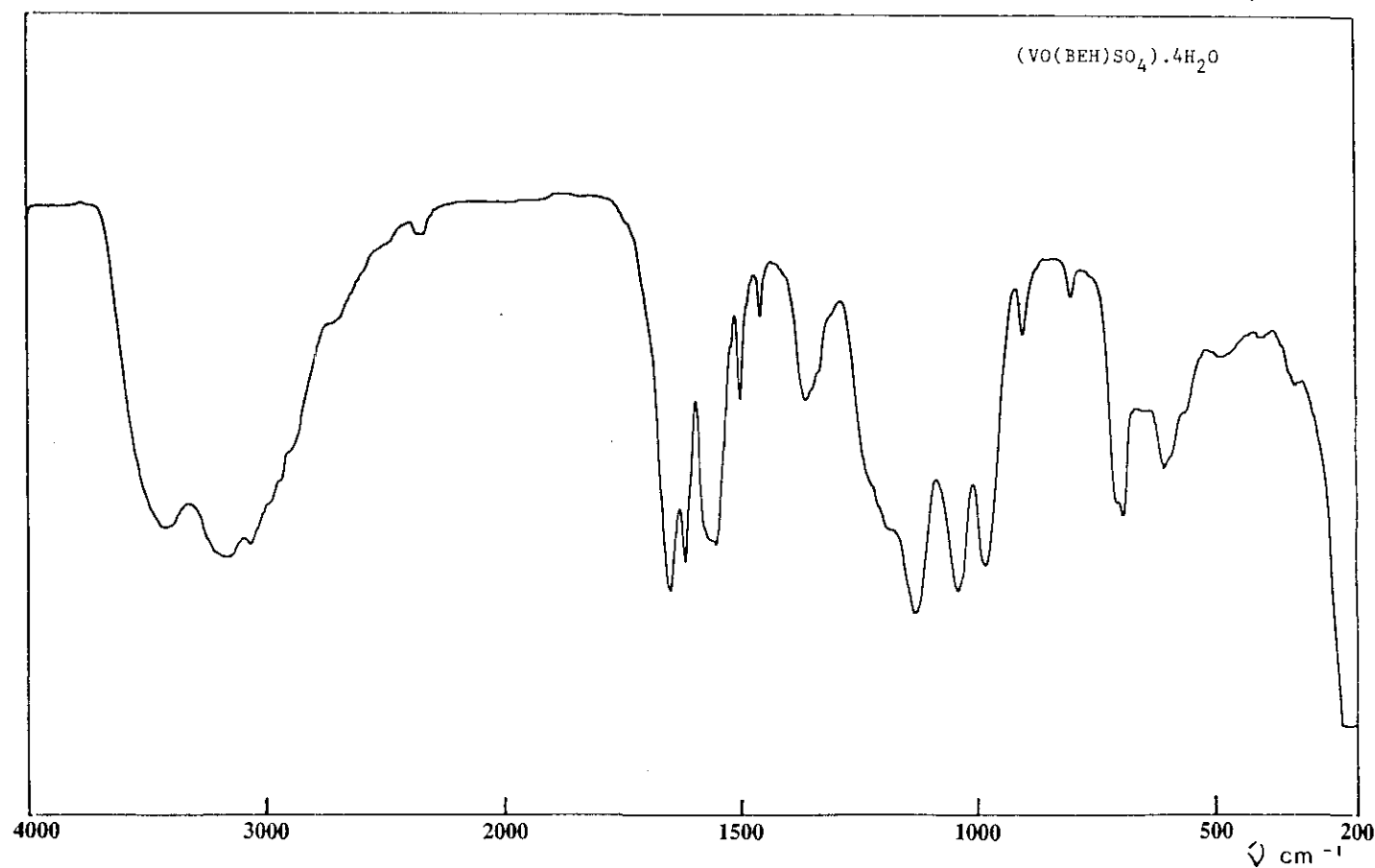
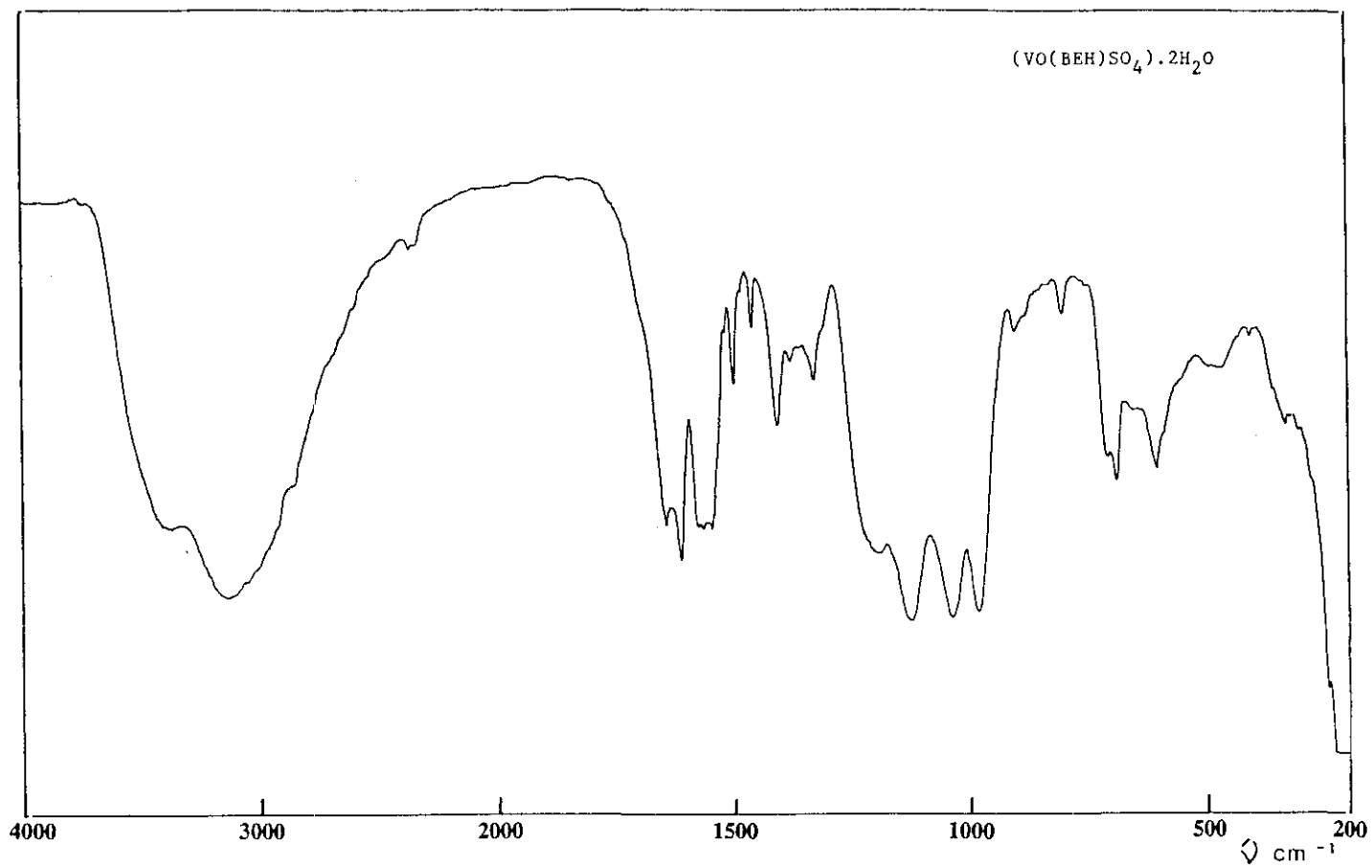


Fig.II.13 - Espectros infrarrojos

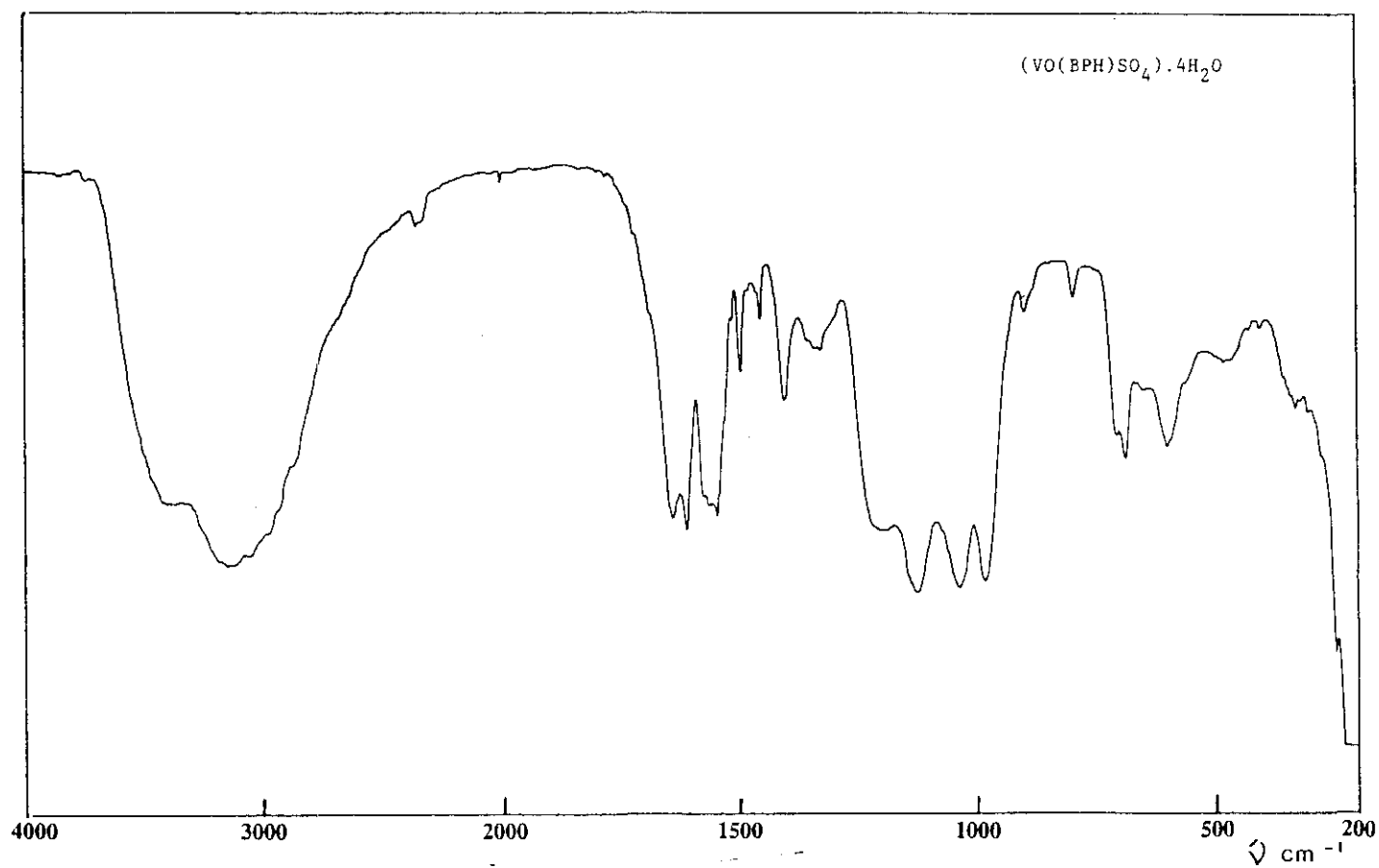
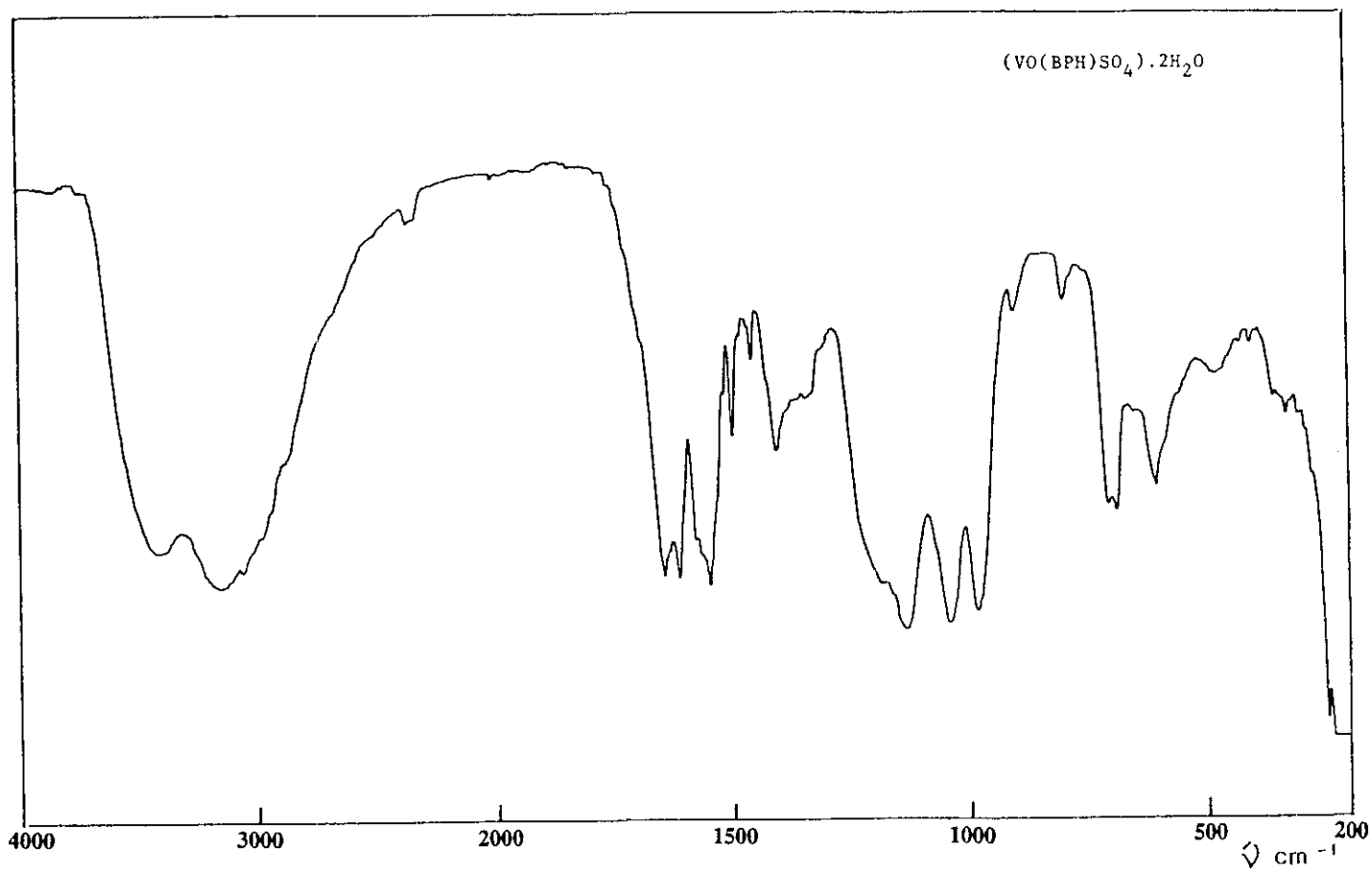


Fig.II.14 - Espectros infrarrojos

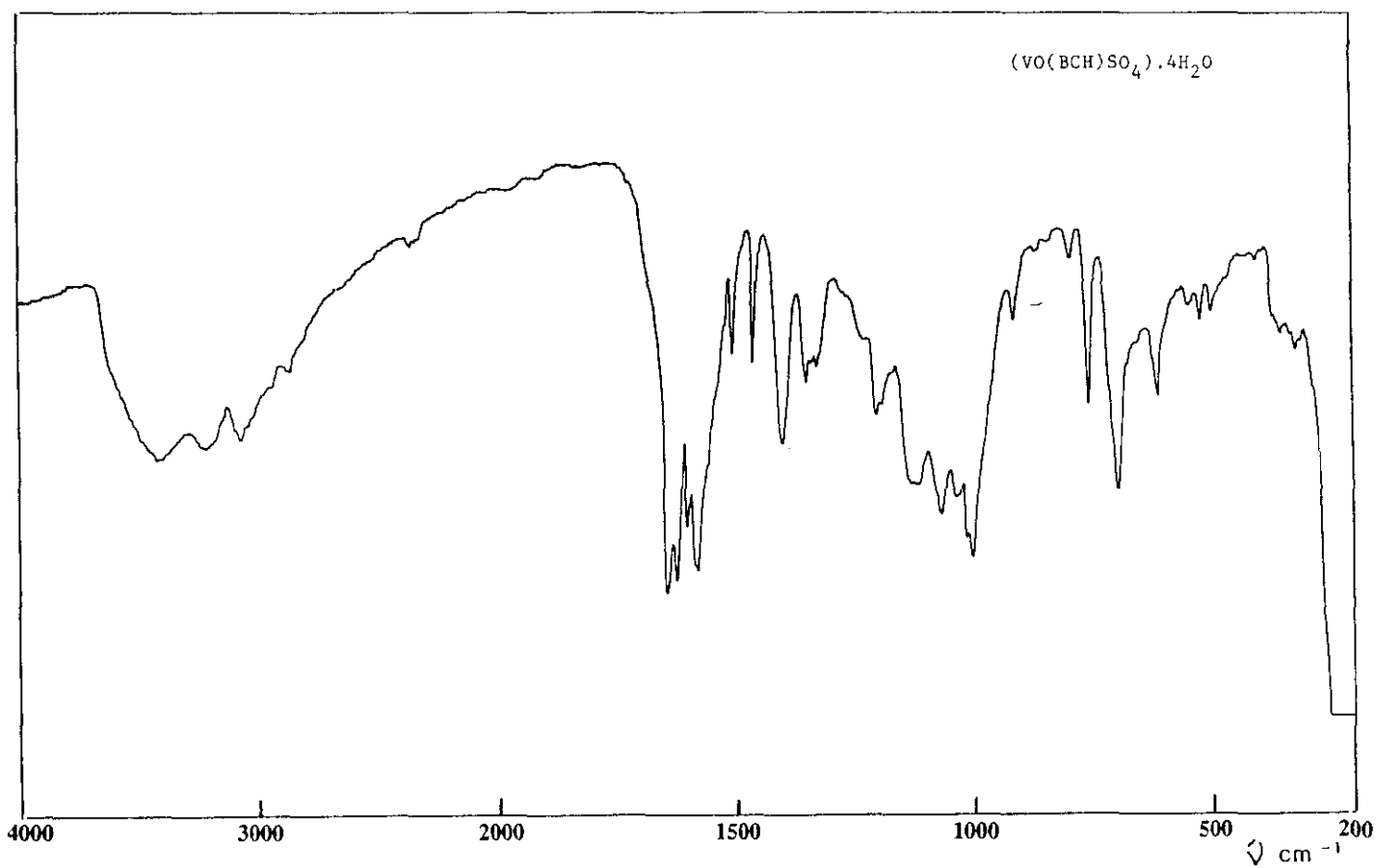
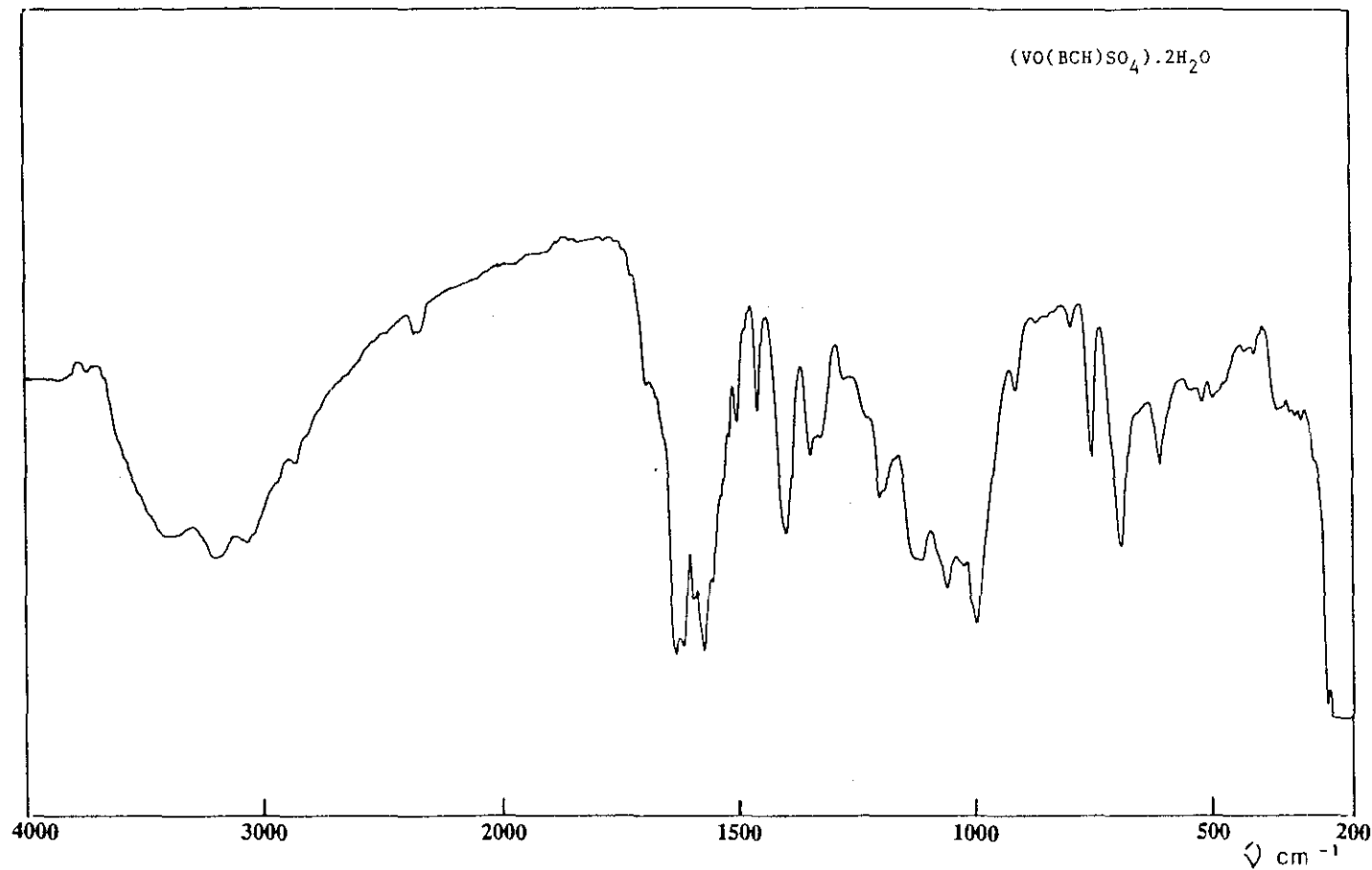


Fig. II.15 - Espectros infrarrojos

TABLA II.9: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
[VO(BEH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,64 (20)	19,84 (36)	24,96 (192)	32,94 (1196) h 42,92 (11331)
[VO(BEH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,68 (17)	19,62 (50)	25,00 (398)	38,31 (5380) h 43,10 (12660)
[VO(BPH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,57 (21)	19,28 (206)	24,57 (1296)	33,55 (3224) h 38,31 (7638)
[VO(BPH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,55 (25)	19,90 (35)	24,50 (174)	37,87 (8392) h 42,91 (13992)
[VO(BCH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,56 (26)	16,36 (12)	25,80 (291)	28,86 (8505) 34,72 (9798) 43,10 (9058)
[VO(BCH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	12,52 (36)	19,94 (29)	26,73 (1310)	29,24 (17058) 34,01 (18405) 43,29 (16058)

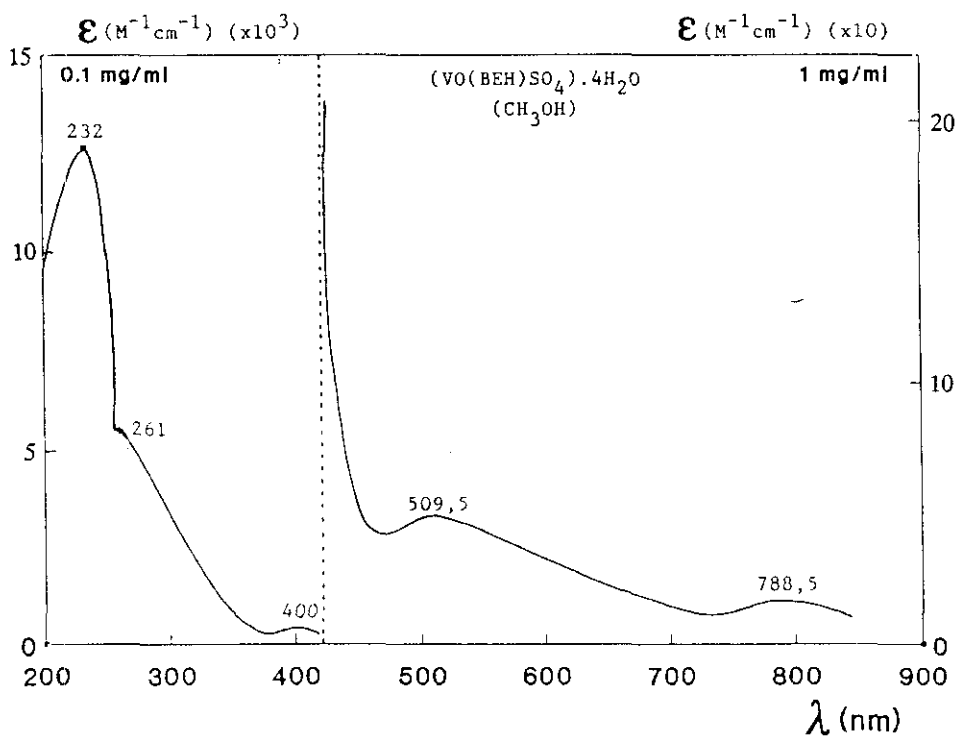
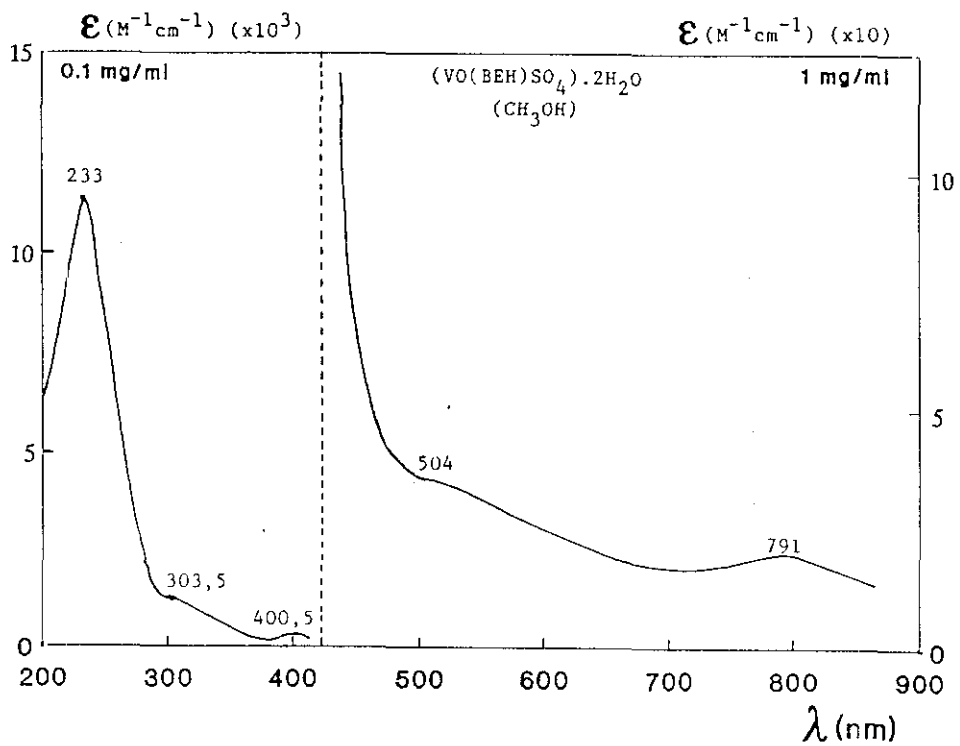


Fig.II.16 - Espectros electrónicos

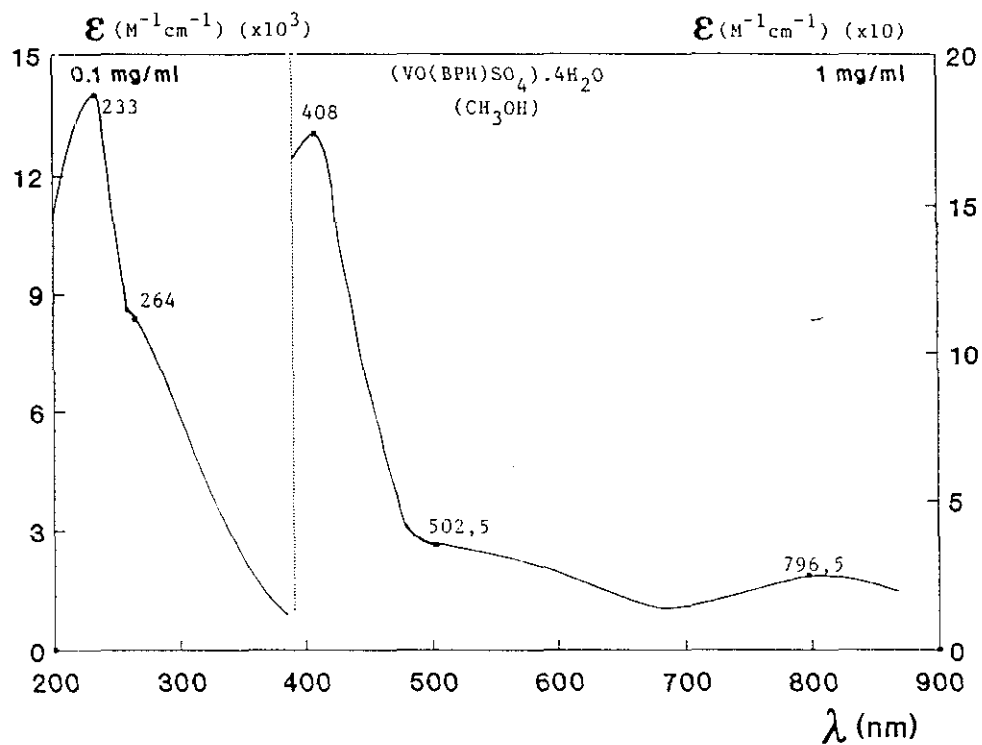
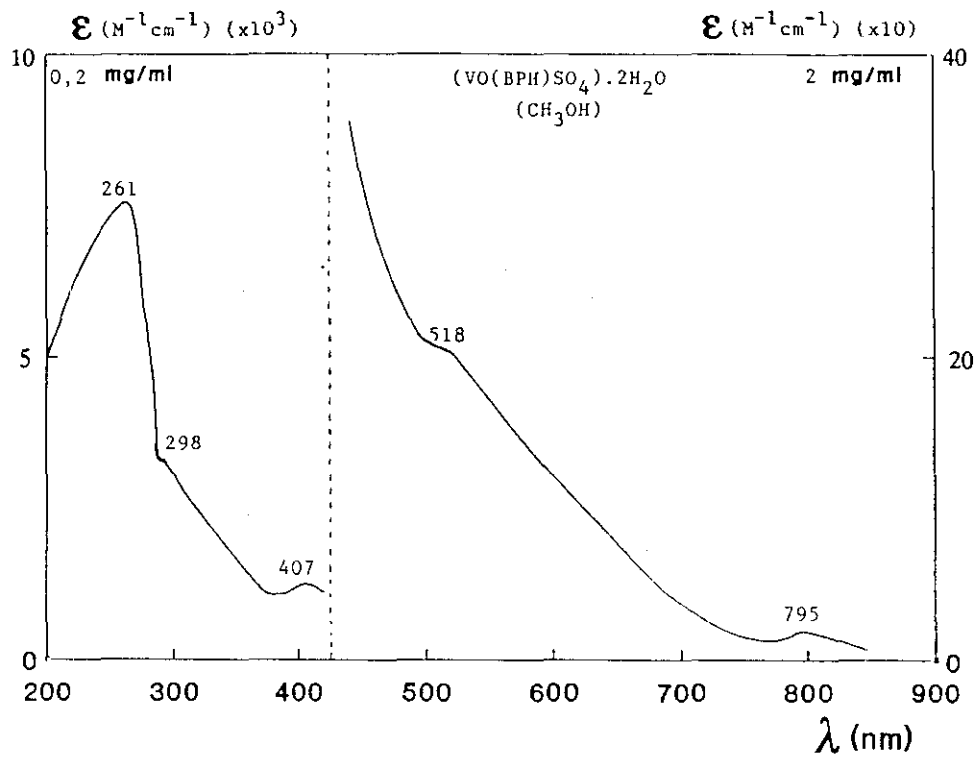


Fig.II.17 - Espectros electrónicos

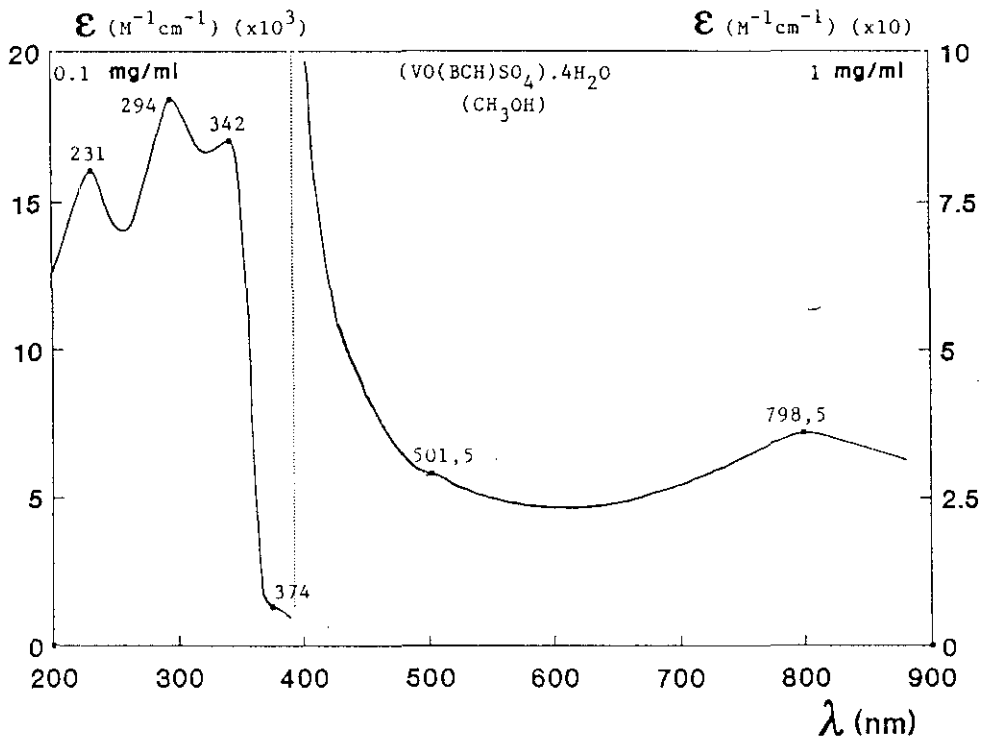
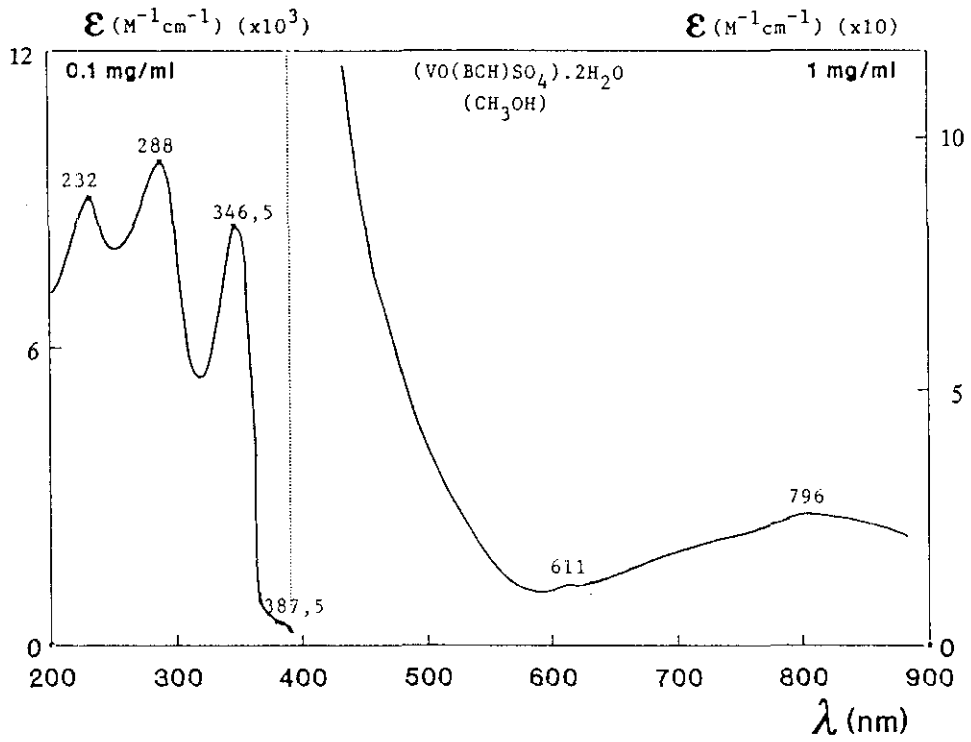


Fig. II.18 - Espectros electrónicos



## II.B.2.6. RESULTADOS

Solamente han podido aislarse complejos de fórmula general  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4]$  con tres de las hidrazonas sintetizadas, y en todos los casos se presentan con dos o cuatro moléculas de agua.

El **análisis elemental y la determinación de vanadio** realizada para estos compuestos (Tabla II.7) nos indica una relación 1:1 ligando - metal.

La determinación de la **conductividad molar** (Tabla II.7) realizada sobre la disolución de los complejos en metanol, nos da valores elevados de  $\Lambda_M$  entre  $248 - 187 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que indica un carácter electrolítico para estos compuestos.

Las medidas de **susceptibilidad magnética** realizadas a temperatura ambiente, nos confirman la presencia de especies monómeras de vanadio (IV) ya que se obtienen valores de  $\mu$  entre 1,71 y 1,41 M.B.

Los **espectros infrarrojos** de los complejos (Tabla II.8 , Figuras II.13 a II.15) muestran la coordinación del ligando al átomo de vanadio a través del agrupamiento  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ , observándose un desplazamiento de las bandas correspondientes hacia menores frecuencias en relación a las del ligando libre.

La banda correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{O}$  se observa entre  $1640 - 1622 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda está desplazada entre  $-28$  y  $-13 \text{ cm}^{-1}$  en relación con el valor de dicha frecuencia en los ligandos libres. Este hecho indica un debilitamiento en el doble enlace carbono - oxígeno como consecuencia de la coordinación al átomo de vanadio por el átomo de oxígeno.

El mismo efecto se produce para la vibración de tensión del enlace C=N, que se desplaza entre -25 y -12  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica la coordinación a través del átomo de nitrógeno, encontrándose dicha banda a frecuencias de 1608 - 1605  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda N-N aparece a menores frecuencias que en el ligando libre como consecuencia del debilitamiento del enlace producido por la coordinación a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno.

En todos ellos se observa una banda intensa entre 985 - 975  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del enlace V=O y otra banda de poca intensidad entre 322 - 310  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos al enlace coordinado N->V.

La presencia del grupo sulfato queda confirmada por tres bandas entre 1190 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  coordinado.

Los **espectros electrónicos** presentan tres bandas en zona visible que corresponden a las transiciones  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  (12,68 - 12,52 kK),  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  (19,94 - 16,36 kK) y  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$  (26,73 - 24,50 kK), que de acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray para los complejos de vanadilo, se corresponde con un índice de coordinación cinco para el átomo de vanadio con una estructura central del complejo de pirámide cuadrada. Dichas transiciones presentan bajos valores de  $\epsilon$ , si bien en los complejos con BPH y dos moléculas de agua y el complejo con BCH y cuatro moléculas de agua, dicho valor en la transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$  es superior a  $10^3$  por lo que podría atribuirse a una transferencia de carga.

En zona ultravioleta se observan tres bandas para los complejos con BCH y dos para los obtenidos con BEH y BPH. En todos los casos se corresponden a transiciones intraligando con elevados valores de  $\epsilon$ .

### II.B.3.- COMPLEJOS DE FORMULA $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2].n\text{H}_2\text{O}$

Se han obtenido complejos de fórmula  $(\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2).n\text{H}_2\text{O}$  con las benzoilhidrazonas de los siguientes aldehidos:

- Etanal → BEH
- Propanal → BPH
- Benzaldehido → BBH
- 4 - Hidroxibenzaldehido → BHBH
- 4 - Metoxibenzaldehido (aldehido anísico) → BAH
- 3 - Fenil - 2 - eno - propanal (aldehido cinámico) → BCH

#### II.B.3.1.- SINTESIS

En primer lugar se ha preparado el  $\text{VOCl}_2$ , según Brauer (80). El  $\text{V}_2\text{O}_5$  se calienta en exceso de  $\text{ClH}$  concentrado, hasta que la solución toma color verde. La eliminación de  $\text{Cl}_2$  se favorece mediante la adición de etanol y posterior reducción de volumen, hasta la obtención de una solución de aspecto siruposo.

La síntesis de los complejos se ha realizado, de forma general, por reacción de 10,9 mmoles del ligando disueltos en etanol o en mezcla etanol - acetona (4:1) con una solución etanólica de 10,9 mmoles de  $\text{VOCl}_2$ . La mezcla se lleva a evaporación total del disolvente. El producto obtenido se lava con éter etílico, se filtra y se deseca a vacío sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### II.B.3.2.- SOLUBILIDAD

Solubles en metanol, etanol y acetona, parcialmente solubles en agua y éter etílico, e insolubles en benceno, hexano y ciclohexano.

### **II.B.3.3.- ANALISIS, MOMENTO MAGNETICO Y CONDUCTIVIDAD MOLAR**

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar realizados en agua o metanol, se reflejan en la Tabla II.10

### **II.B.3.4.- ESPECTROS INFRARROJOS**

En las figuras II.19 a II.21 se muestran los espectros infrarrojos de los complejos y en la tabla II.11 se indican las frecuencias de las asignaciones correspondientes.

### **II.B.3.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS**

Los espectros electrónicos de los compuestos (Fig.II.22 a II.24) se han realizado sobre disolución de los productos en metanol, a concentraciones de 1, 0.1, 0.01 y 0.02 mg/ml respectivamente. 166

En la Tabla II.12 se indican las bandas registradas en la zona visible y ultravioleta.

TABLA II.10: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)					$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	Cl	V		
[VO(BEH)Cl <sub>2</sub> ] (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Marrón	36,34 (36,03)	2,97 (3,35)	9,01 (9,33)	24,02 (23,63)	16,68 (16,98)	1,38	234
[VO(BPH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Marrón	34,25 (34,31)	4,25 (4,60)	8,03 (8,00)	20,37 (20,25)	14,69 (14,55)	1,45	247
[VO(BBH)Cl <sub>2</sub> ] (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Marrón	46,33 (46,44)	3,68 (3,34)	7,62 (7,73)	19,63 (19,58)	13,82 (14,07)	1,26	253
[VO(BHBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	36,95 (37,35)	4,24 (4,47)	6,17 (6,22)	15,49 (15,75)	11,18 (11,31)	1,34	249
[VO(BAH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	42,44 (42,08)	4,55 (4,23)	6,68 (6,54)	16,80 (16,56)	11,51 (11,90)	1,13	257
[VO(BCH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	45,11 (45,30)	4,17 (4,27)	6,56 (6,60)	16,65 (16,71)	11,66 (12,01)	1,11	238

TABLA II.11: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-N} + \delta_{NH}$	AMIDA III	$\nu_{N-N}$	$\nu_{N \rightarrow V}$	$\nu_{V=O}$	$\nu_{V-Cl}$
[VO(BEH)Cl <sub>2</sub> ]	1640	1607	1550	1340	980	355	915	305
[VO(BPH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1635	1605	1540	1325	895	395	980	320
[VO(BBH)Cl <sub>2</sub> ]	1635	1600	1547	1332	922	395	995	355
[VO(BHBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	1597	1570	1510	1340	895	375	980	345
[VO(BAH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1605	1590	1508	1318	935	390	985	320
[VO(BCH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1615	1580	1555	1380	910	350	985	310

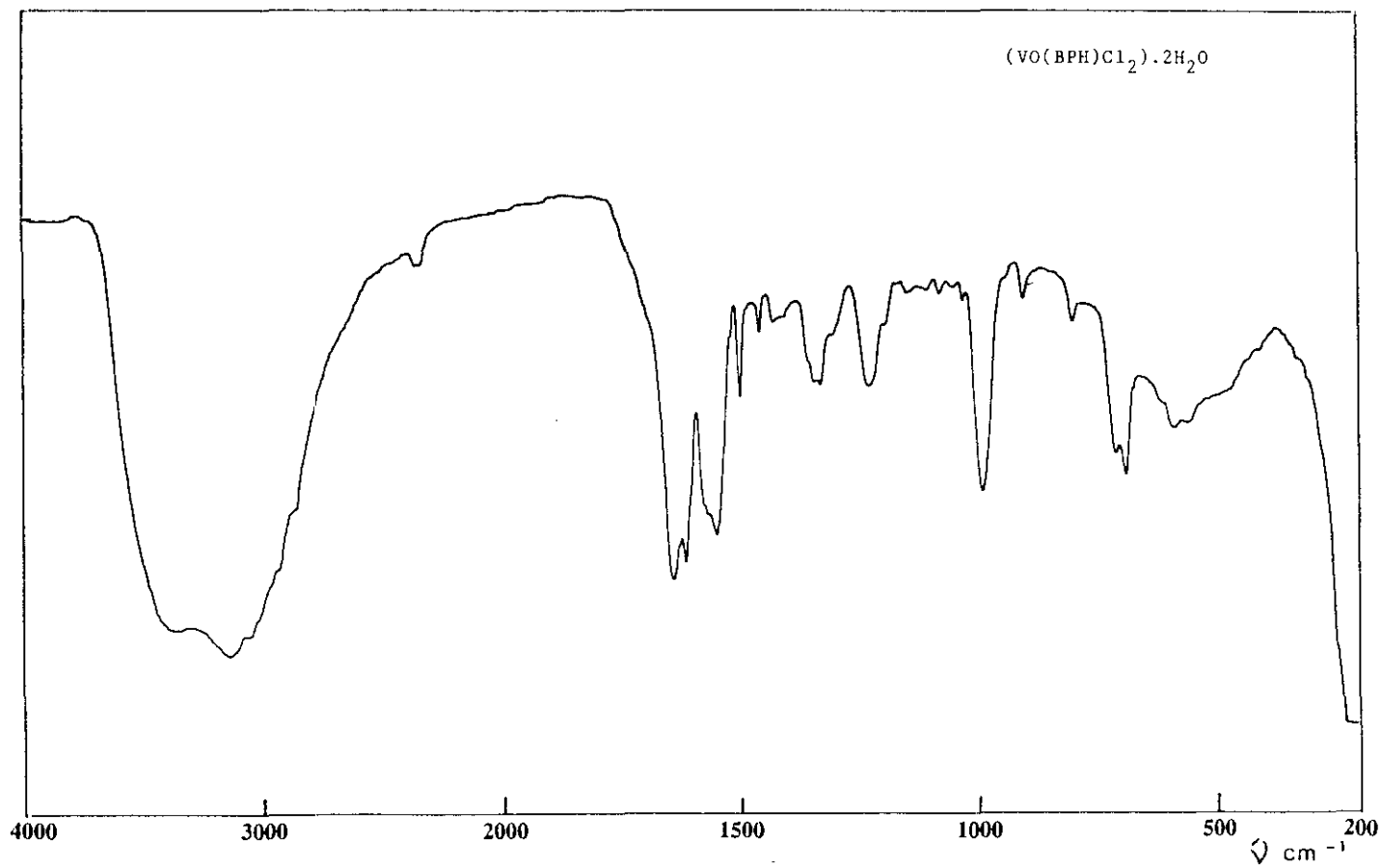
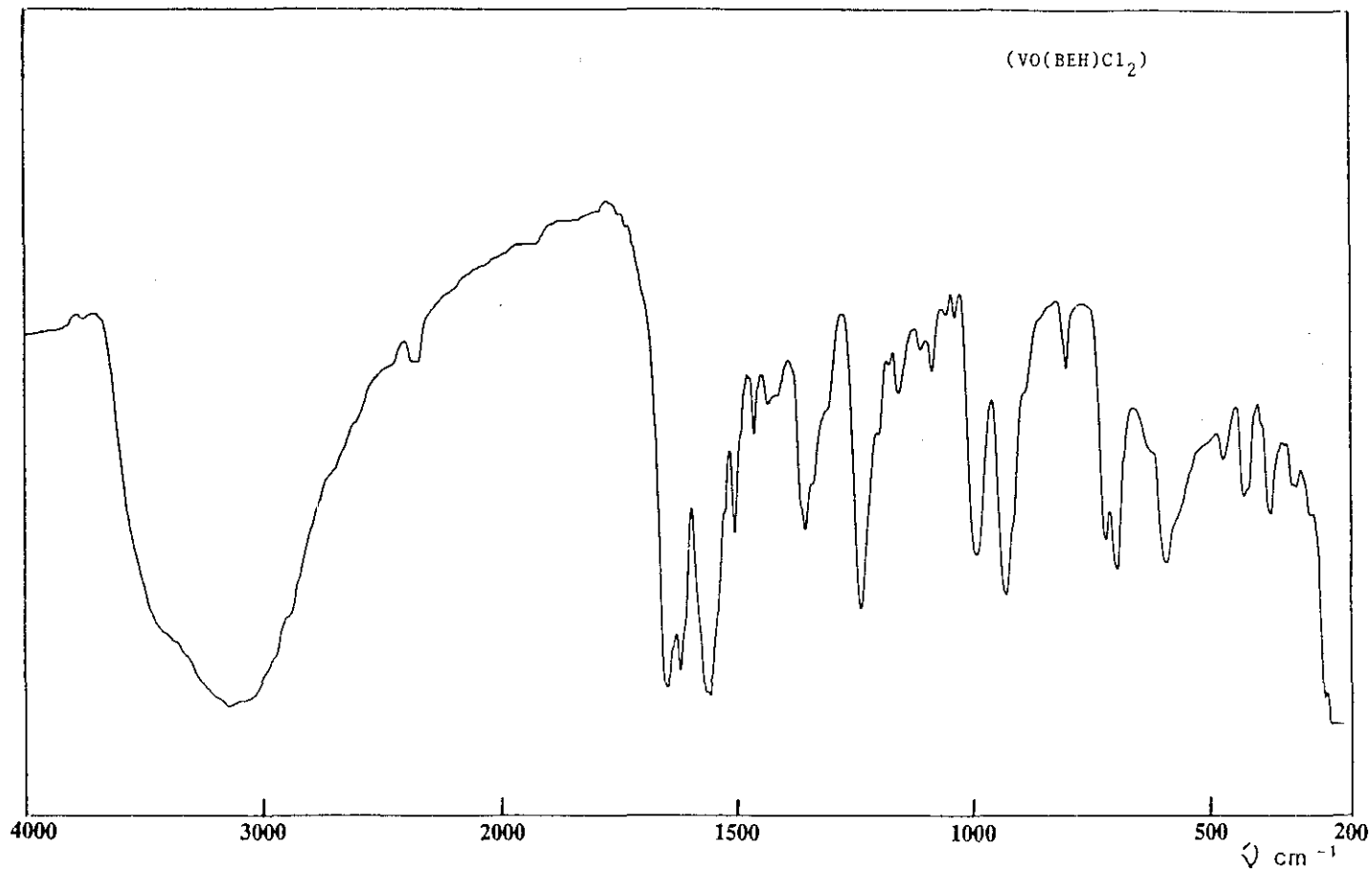


Fig. II.19 - Espectros infrarrojos

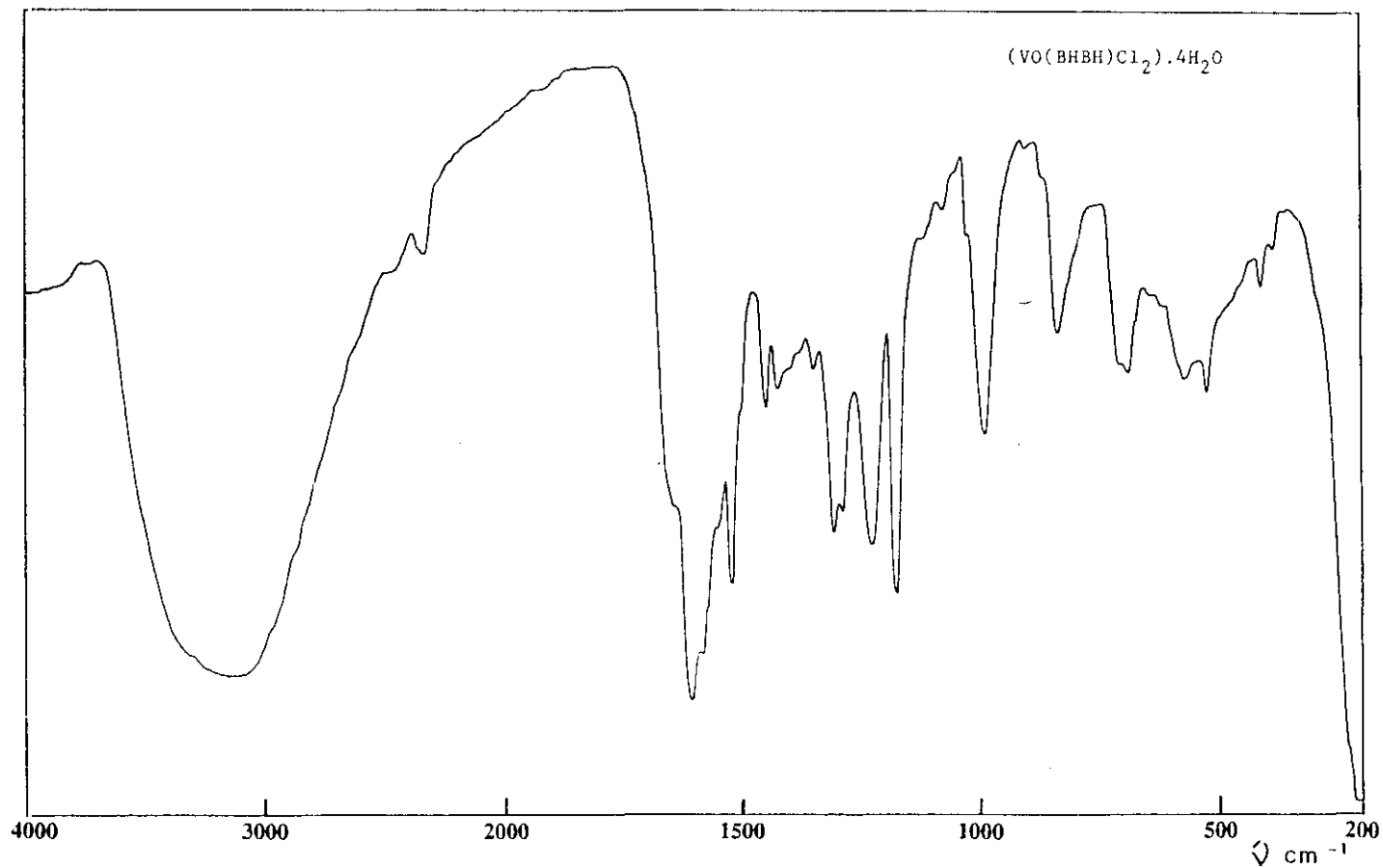
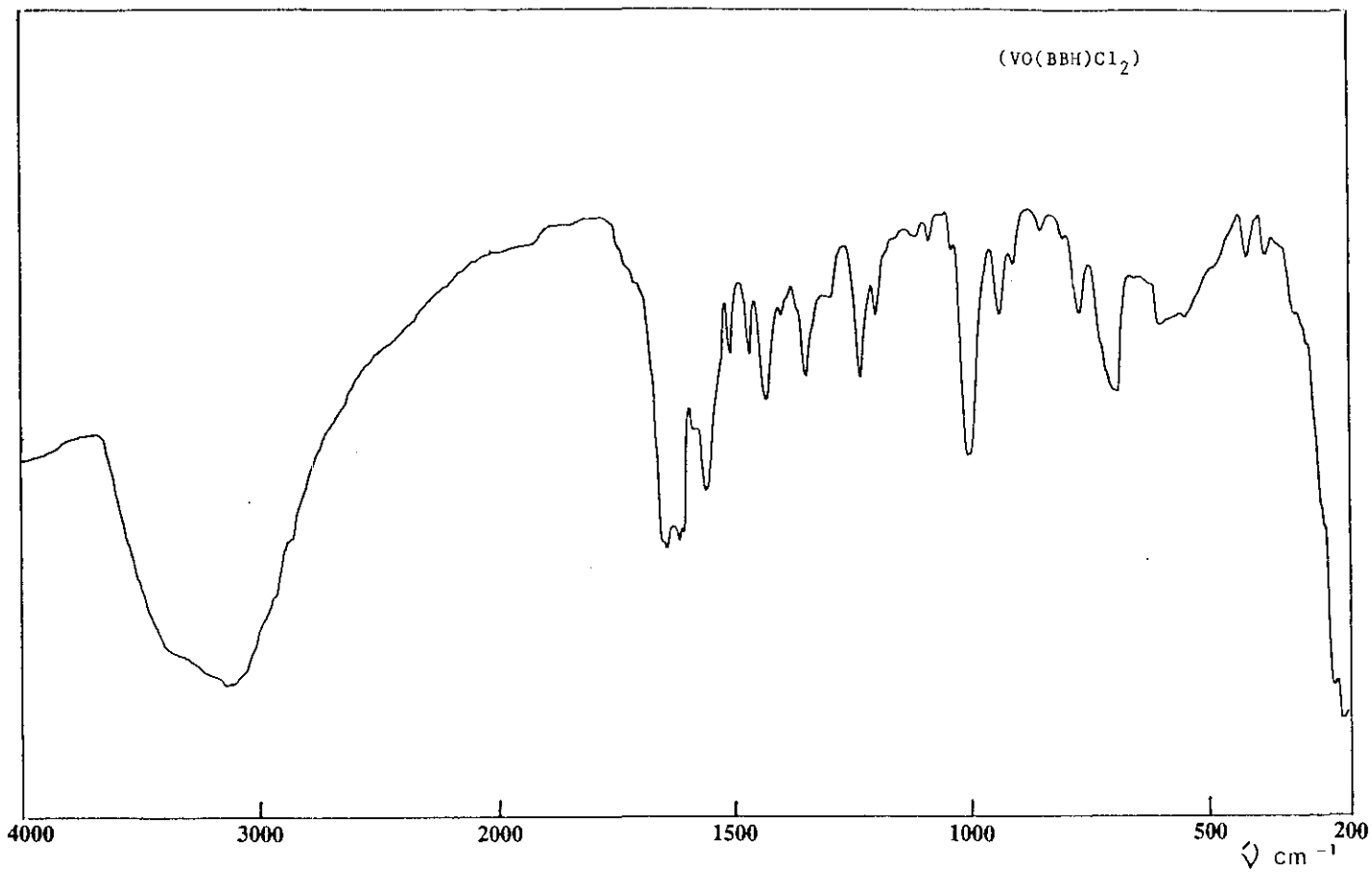


Fig. II.20 - Espectros infrarrojos



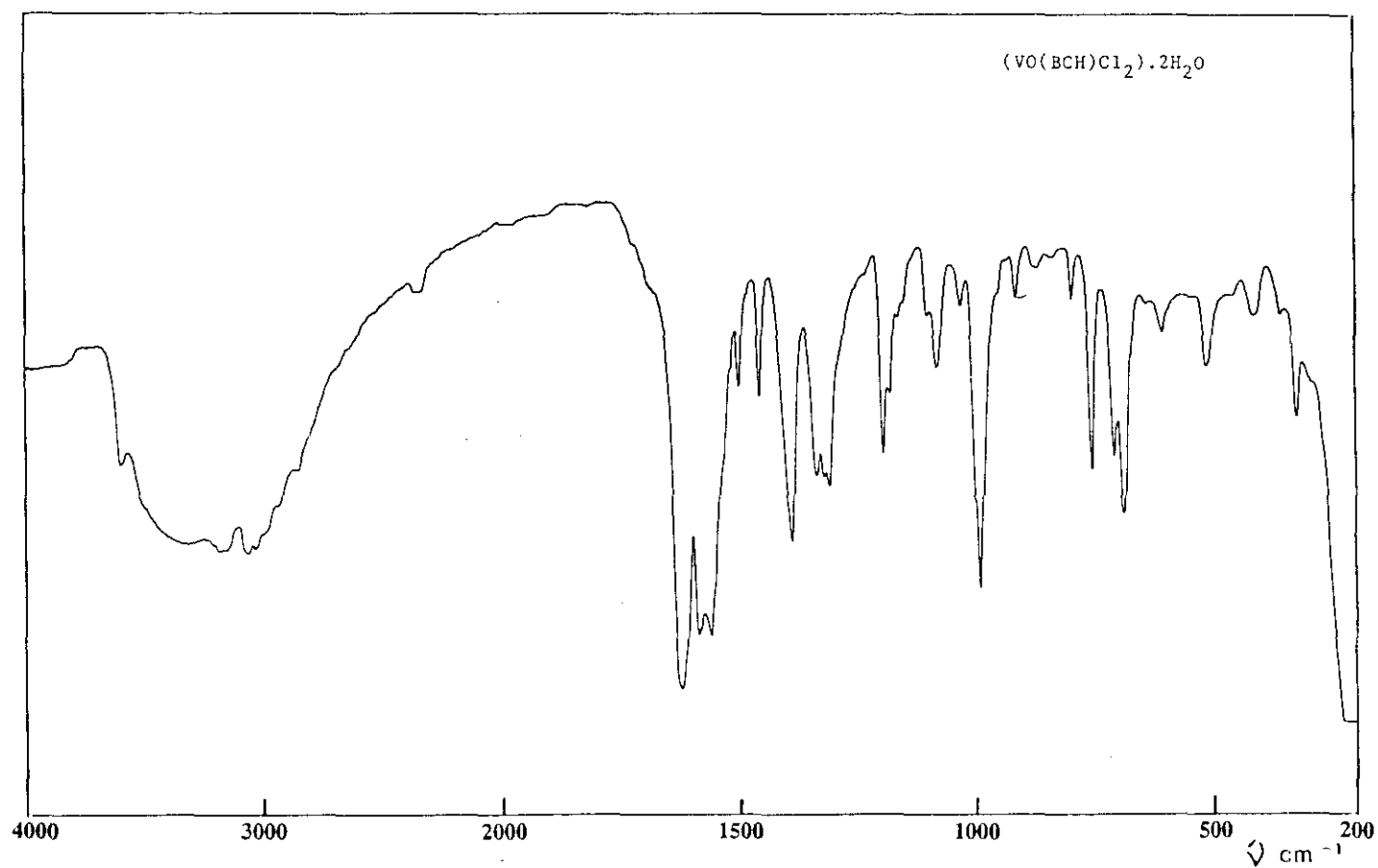
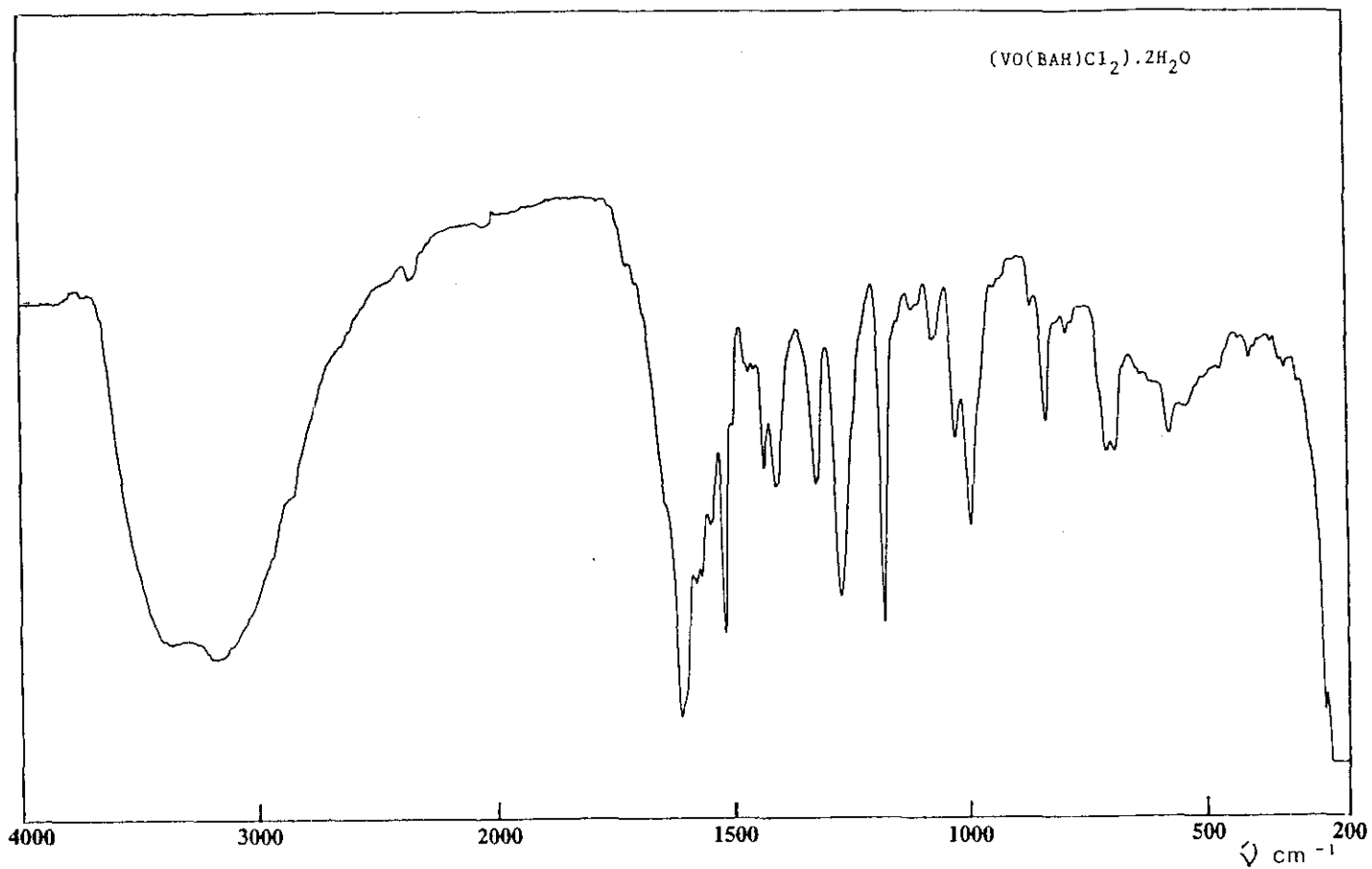


Fig. II.21 - Espectros infrarrojos

TABLA II.12: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACIONES kK (ε)			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
[VO(BEH)Cl <sub>2</sub> ]	Metanol	14,07 (37)	19,80 (143) h	25 (343)	33,22 (1190) h 36,69 (2811) h 42,82 (10320)
[VO(BPH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	13,10 (26)	19,84 (41)	24,90 (432)	38,24 (4428) h 43,01 (11479)
[VO(BBH)Cl <sub>2</sub> ]	Metanol	13,25 (25)	18,00 (28) h	---	28,13 (2018) h 33,84 (9826) 44,84 (11456)
[VO(BHBH)Cl <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Metanol	13,60 (56)	18,69 (72) h	---	31,25 (27918) 44,34 (19851) 48,89 (17889)
[VO(BAH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,80 (27)	18,24 (20) h	---	25,97 (1859) h 30,96 (15147) 32,36 (16302) 43,57 (14857)
[VO(BCH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Metanol	12,86 (43)	18,00 (34) h	---	26,56 (6123) h 30,96 (38726) 43,66 (21967) h 48,31 (29453)

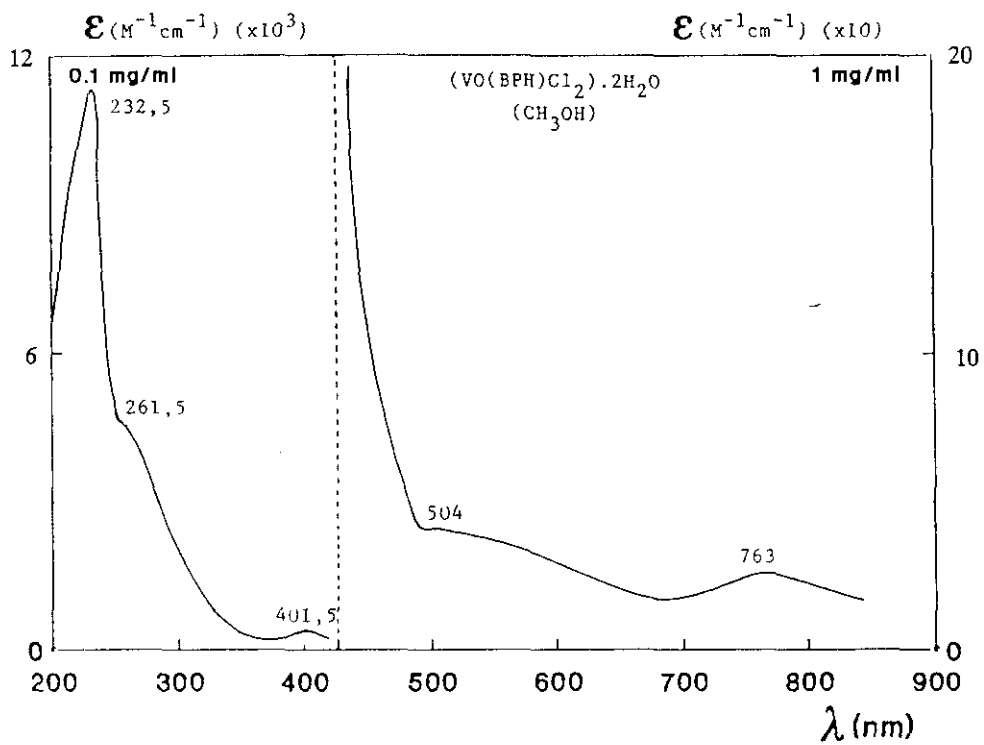
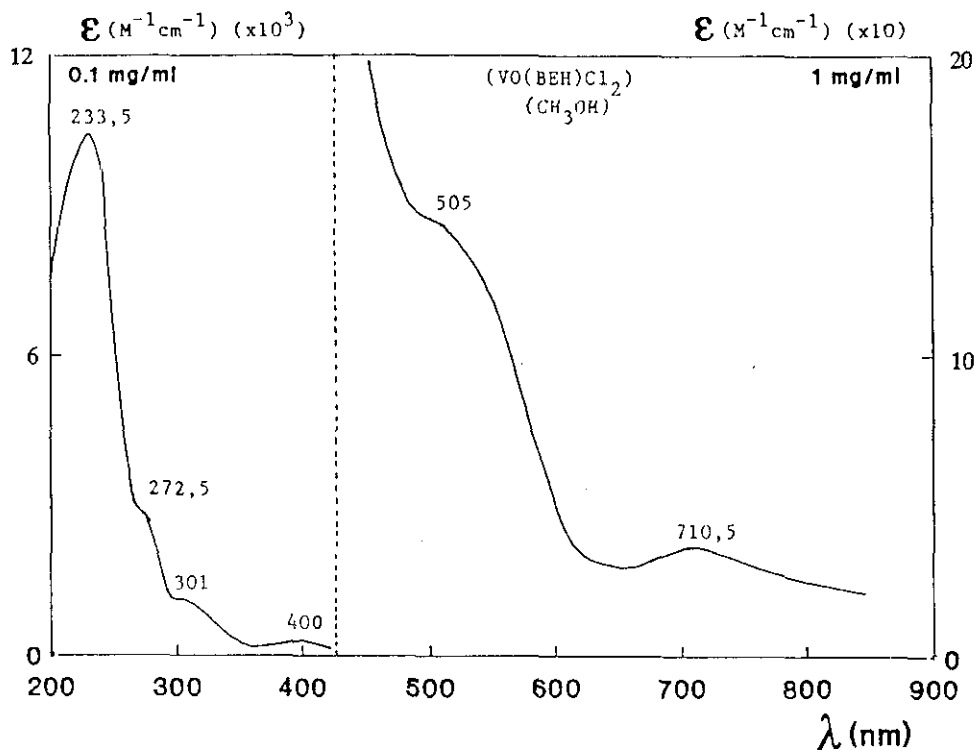


Fig. II.22 - Espectros electrónicos

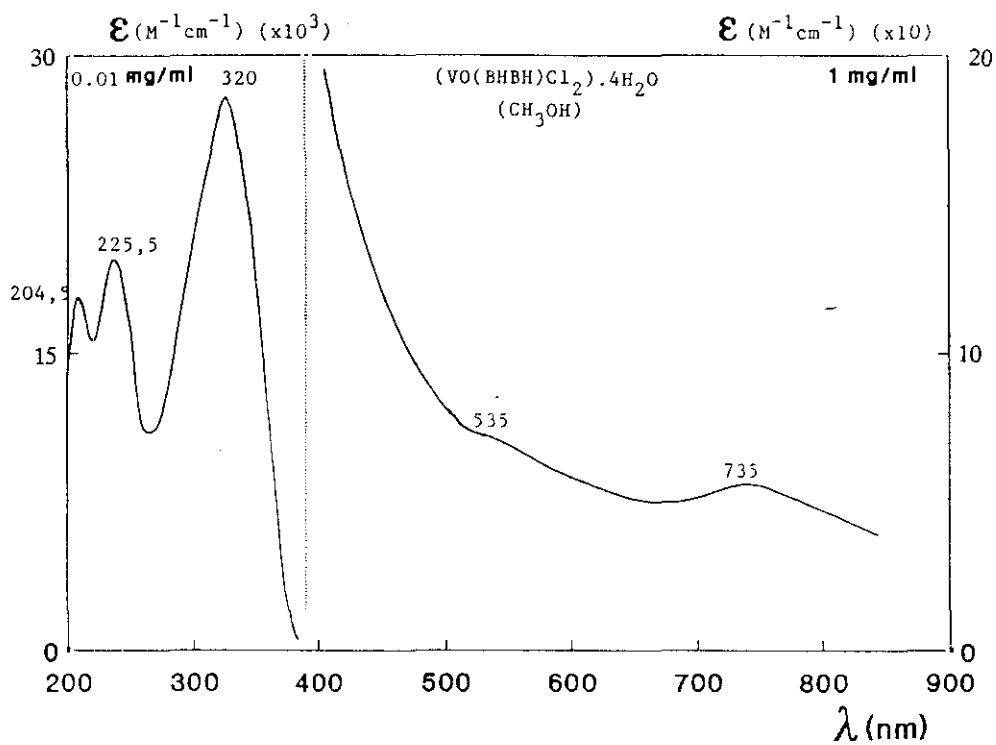
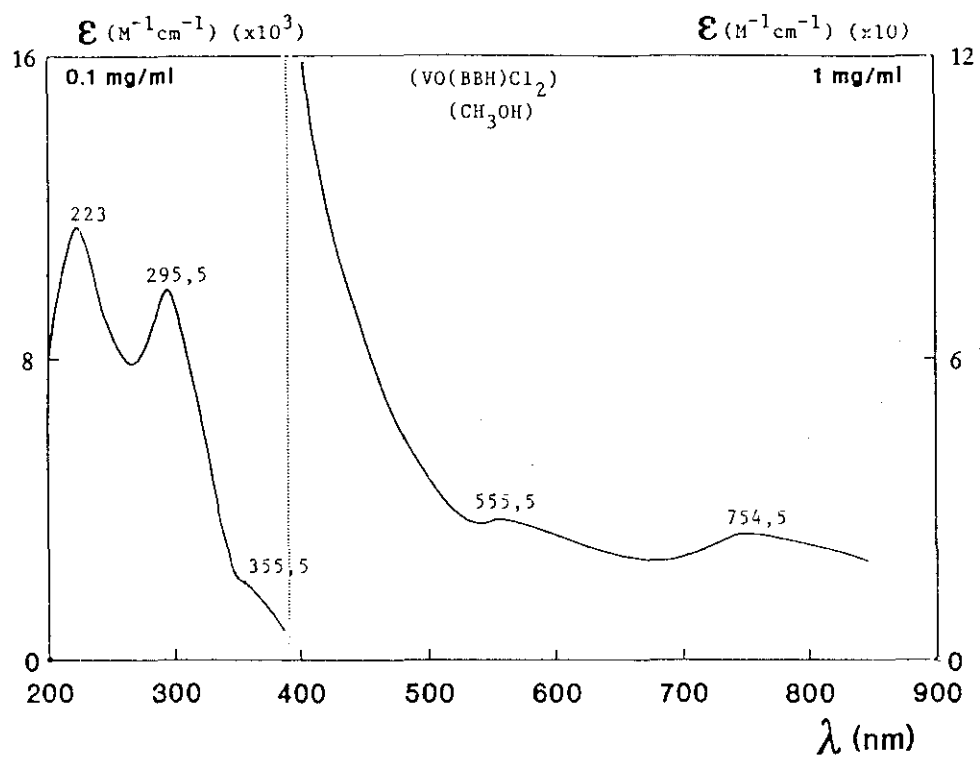


Fig. II.23 - Espectros electrónicos

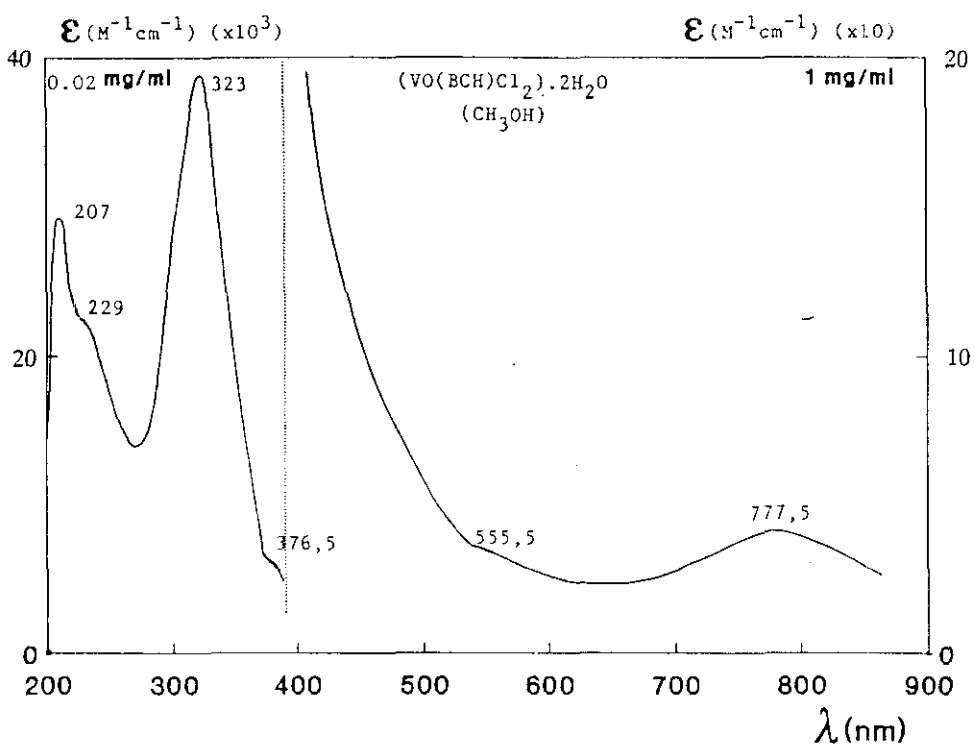
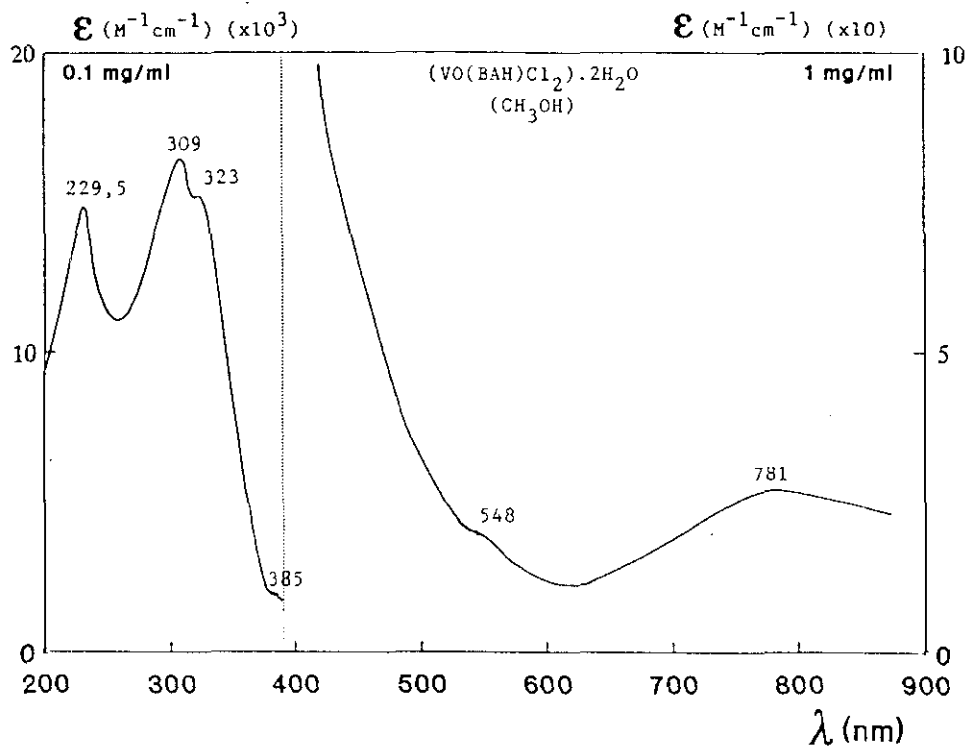


Fig. II.24 - Espectros electrónicos

### II.B.3.6. RESULTADOS

La reacción de los ligandos en medio ácido con una solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  da lugar a una serie de complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , siendo  $\text{LH} = \text{BEH}$ ,  $\text{BPH}$ ,  $\text{BBH}$ ,  $\text{BHBH}$ ,  $\text{BAH}$  y  $\text{BCH}$ .

El **análisis elemental y la determinación de vanadio y cloro** confirman la relación 1:1 ligando metal (Tabla II.10).

Los valores de  $\mu$  obtenidos a partir de las medidas de susceptibilidad magnética, se encuentran entre 1,45 y 1,11 M.B. Dichos valores son inferiores al esperado para un ión  $d^1$  ( $\text{V}(\text{IV})$ ), lo cual puede atribuirse a los efectos inductivos del cloro, así como a una posible deslocalización electrónica  $d$  a través de los ligandos.

La **conductividad molar**, determinada sobre una disolución de los complejos en metanol presenta valores entre  $257 - 234 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , indicando la naturaleza electrolítica de los complejos.

Los **espectros infrarrojos** (Tabla II.11) de estos complejos registran dos bandas entre  $1640 - 1597 \text{ cm}^{-1}$  y  $1607 - 1570 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a los modos de vibración de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{N}$ . Así mismo se observa una banda entre  $1555 - 1508 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la suma de modos de vibración del enlace  $\text{C}-\text{N}$  más el de flexión del enlace  $\text{NH}$ .

Dichas bandas se encuentran desplazadas hacia menores frecuencias en relación con las registradas para el ligando libre. Este hecho indica que el oxígeno cetónico del agrupamiento amido toma parte en la coordinación del ligando al metal, así como el átomo de nitrógeno del grupo azometano, lo cual produce en ambos casos un debilitamiento en el carácter de doble enlace en ambos grupos.

Por otra parte, como consecuencia de esta coordinación, el enlace N-N se debilita, registrándose la banda correspondiente entre 980 - 895  $\text{cm}^{-1}$ , es decir a frecuencias inferiores a las encontradas en el ligando libre.

La coordinación a través del átomo de nitrógeno al vanadio queda confirmada por la banda  $\text{N}\rightarrow\text{V}$  entre 395 - 350  $\text{cm}^{-1}$ .

En todos los complejos se observa una banda entre 355 - 305  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión V-Cl.

La presencia del agrupamiento vanadilo en los complejos queda confirmada por una banda intensa entre 995 - 980  $\text{cm}^{-1}$ . El bajo valor encontrado para el complejo con BEH, 915  $\text{cm}^{-1}$ , podría atribuirse a una interacción del tipo  $\text{V}=\text{O}\dots\text{V}=\text{O}\dots\text{V}=\text{O}$  entre las moléculas del complejo debido a los efectos inductivos del cloro y el menor tamaño del ligando.

Los espectros electrónicos (Tabla II.12) registrados sobre una disolución de los complejos en metanol, presentan una banda entre 14,07 - 12,80 kK que atribuimos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$  y un hombro entre 19,84 - 18,00 kK, que corresponde a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  de acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray con bajos valores de  $\epsilon$ .

Entre 25,00 - 24,90 kK se registra para los complejos con BEH y BPH una banda que podríamos atribuir a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$  con valores de  $\epsilon = 432 - 343$ . Los demás complejos presentan dicha banda entre 28,13 - 25,97 kK pero con valores de  $\epsilon$  más elevados (6123 - 1859) lo que parece indicar que dicha transición se corresponde con una transferencia de carga metal - ligando que enmascara la transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ .

En zona ultravioleta se registran dos o tres bandas que atribuimos a transiciones intraligando y que se encuentran desplazadas en relación a las que corresponden al ligando libre.



## II.B.4. COMPLEJOS DE FORMULA $VO_2$

Se han obtenido complejos neutros de estequiometria 2:1 con las benzoilhidrazonas derivadas de los siguientes aldehídos:

- 4 hidroxibenzaldehído → BHBH
- 4 metoxibenzaldehído → BAH
- 3 fenil-2-eno-propanal → BCH
- 3 fenilpropanal → BFPH

### II.B.4.1.- SINTESIS

#### a) $VO(BHBH)_2$

4 mmol (1 g) de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  se disuelven en 100 ml de etanol y se añade sobre una solución de 8 mmol (1,9 g) de BHBH en 100 ml de etanol en caliente. Se añade NaOH 2N hasta  $pH=6$ . Precipita un producto verde que se lava con agua caliente y etanol y se seca sobre  $P_4O_{10}$ .

#### b) $VO(BAH)_2$

4 mmol (1 g) de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  se disuelven en 100 ml de etanol, y se añade sobre una solución de 8 mmol (2 g) de BAH en 150 ml de mezcla etanol-acetona (4:1) en caliente. Se echa NaOH 2N hasta  $pH 6$ , aproximadamente. Se deja en reposo. Se recoge un precipitado verde que se lava con éter etílico. Se filtra y se seca sobre  $P_4O_{10}$ .

#### c) $VO(BCH)_2$

4 mmol (1 g) de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  se disuelven en 100 ml de etanol. 8 mmol (2 g) de BCH se disuelven en 200 ml de una mezcla etanol-acetona (4:1) agitando y calentando, y se le añade la solución del metal. Se añade NaOH 2N hasta  $pH=6$ . Se observa la formación de

un precipitado verde amarillento que se filtra y se lava con agua caliente y etanol, y se seca sobre  $P_4O_{10}$ .

#### d) $VO(BFPH)_2$

4 mmol (1 g) de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  se disuelven en 5 ml de agua y 3 ml de etanol y se añade sobre una solución de 8 mmol (2 g) de BFPH en 60 ml de metanol. La mezcla se lleva a  $pH=6$  con NaOH 2N hasta que precipita un producto verde claro. Se filtra y se lava con agua caliente y etanol y se seca sobre  $P_4O_{10}$ .

### II.B.4.2.- SOLUBILIDAD

Son solubles en dimetilformamida y dimetil-sulfóxido, parcialmente solubles en mezcla etanol-acetona, cloroformo y diclorometano e insolubles en agua, hexano y benceno

### II.B.4.3.- ANALISIS, MOMENTO MAGNETICO Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

El análisis realizado para estos compuestos, los valores de los momentos magnéticos calculados y los datos de conductividad molar, realizados en DMF, se ven en la Tabla II.13

### II.B.4.4.- ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros infrarrojos de los compuestos obtenidos se recogen en las figuras II.25 y II.26.

Las frecuencias de las bandas principales se indican en la tabla II.14

### II.B.4.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS

Los espectros electrónicos (Fig.II.27 y II.28) de los compuestos se han realizado sobre disolución de los productos en dimetilformamida a concentraciones de 1 mg/ml y 0,1 mg/ml.

En la tabla II.15 se indican las bandas que aparecen en la zona visible y ultravioleta.

TABLA II.13: ANALISIS, MOMENTOS MAGNETICOS Y CONDUCTIVIDAD MOLAR

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Delta_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
VO(BHBH) <sub>2</sub> (C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> V)	Verde	61,55 (61,65)	3,89 (4,06)	9,89 (10,27)	9,19 (9,34)	1,71	2,8
VO(BAH) <sub>2</sub> (C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> V)	Verde	63,02 (62,83)	4,41 (4,56)	9,36 (9,76)	8,83 (8,88)	1,72	3,2
VO(BCH) <sub>2</sub> (C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> V)	Verde	67,68 (67,96)	4,56 (4,63)	9,50 (9,90)	9,46 (9,00)	1,64	3,9
VO(BFPH) <sub>2</sub> (C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> V)	Verde	67,59 (67,48)	5,01 (5,30)	9,80 (9,83)	8,66 (8,94)	1,69	2,9

TABLA II.14: ESPECTROS INFRARROJOS

COMPLEJO	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{(C-O-V)}}$	$\nu_{\text{N-N}}$	$\nu_{\text{V}=\text{O}}$	$\nu_{\text{a}}\text{V-O}$	$\nu_{\text{s}}\text{V-O}$	$\nu_{\text{N-}>\text{V}}$
$\text{VO}(\text{BHBH})_2$	1610-1565	1287	1365	995	965	600	510	320
$\text{VO}(\text{BAH})_2$	1612-1575	1262	1427	1030	970	605	470	370
$\text{VO}(\text{BCH})_2$	1615-1595	1300	1380	995	970	570	435	345
$\text{VO}(\text{BFPH})_2$	1630-1590	1295	1375	970	895	550	420	395

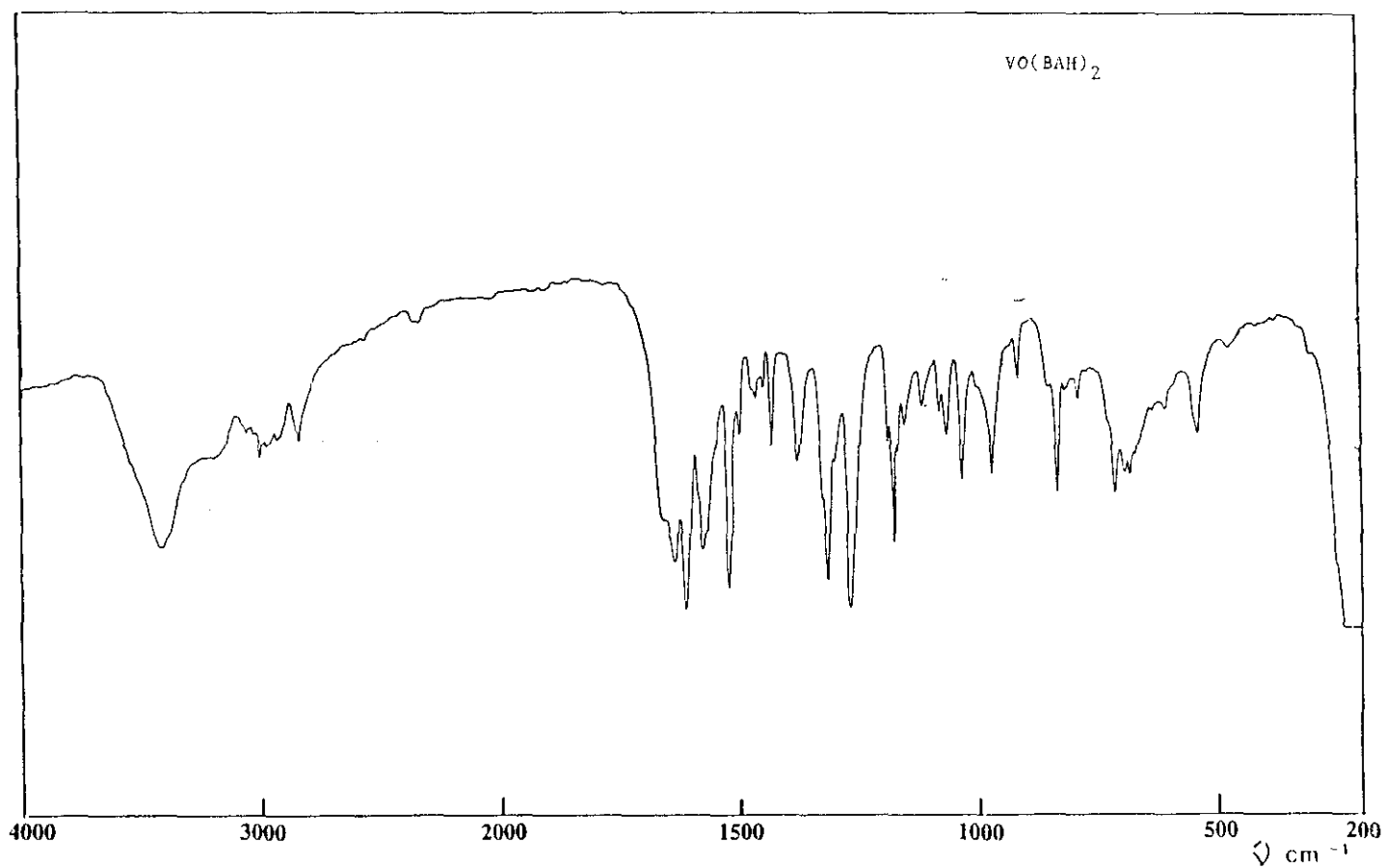
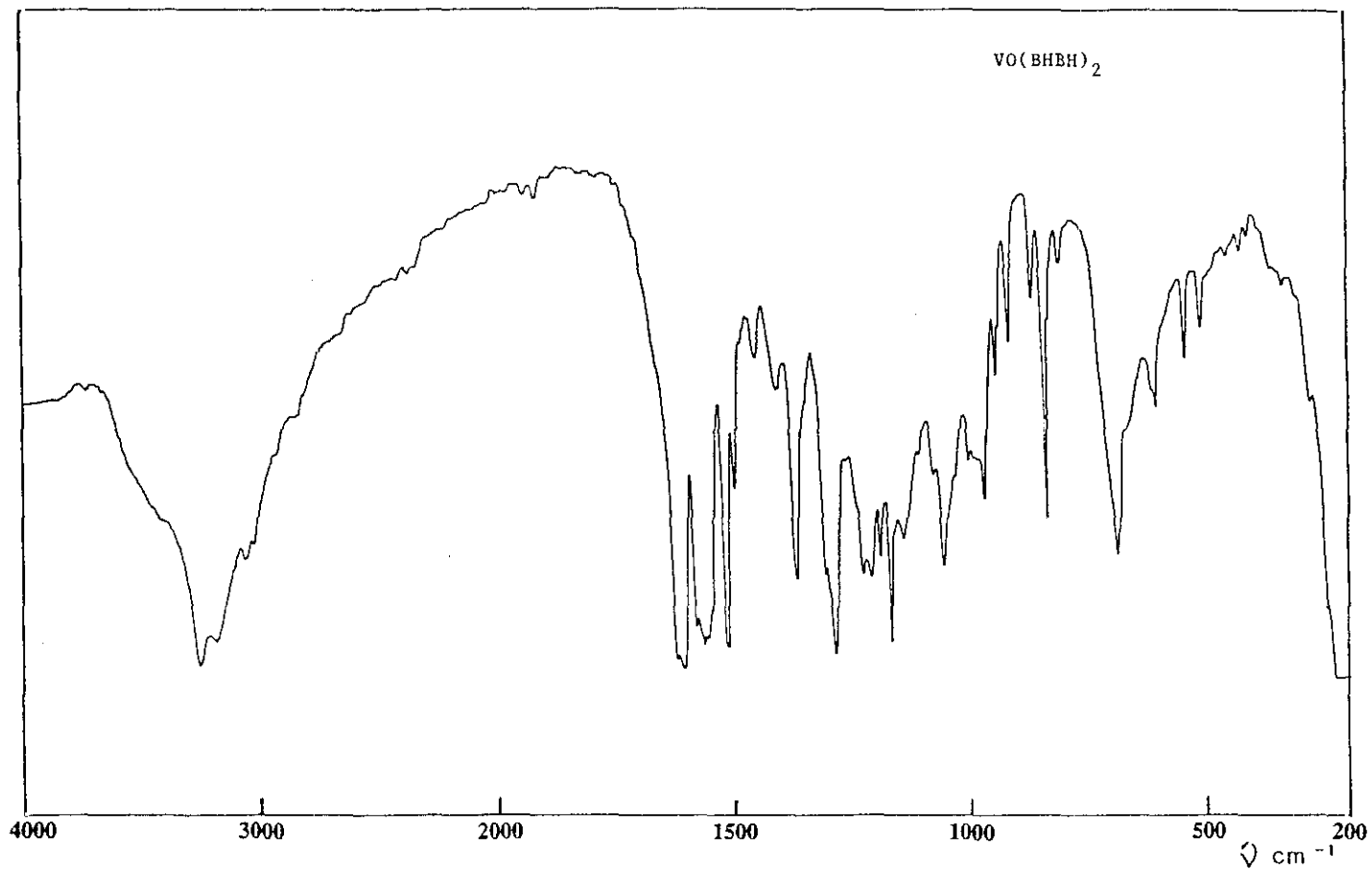


Fig. II.25 - Espectros infrarrojos

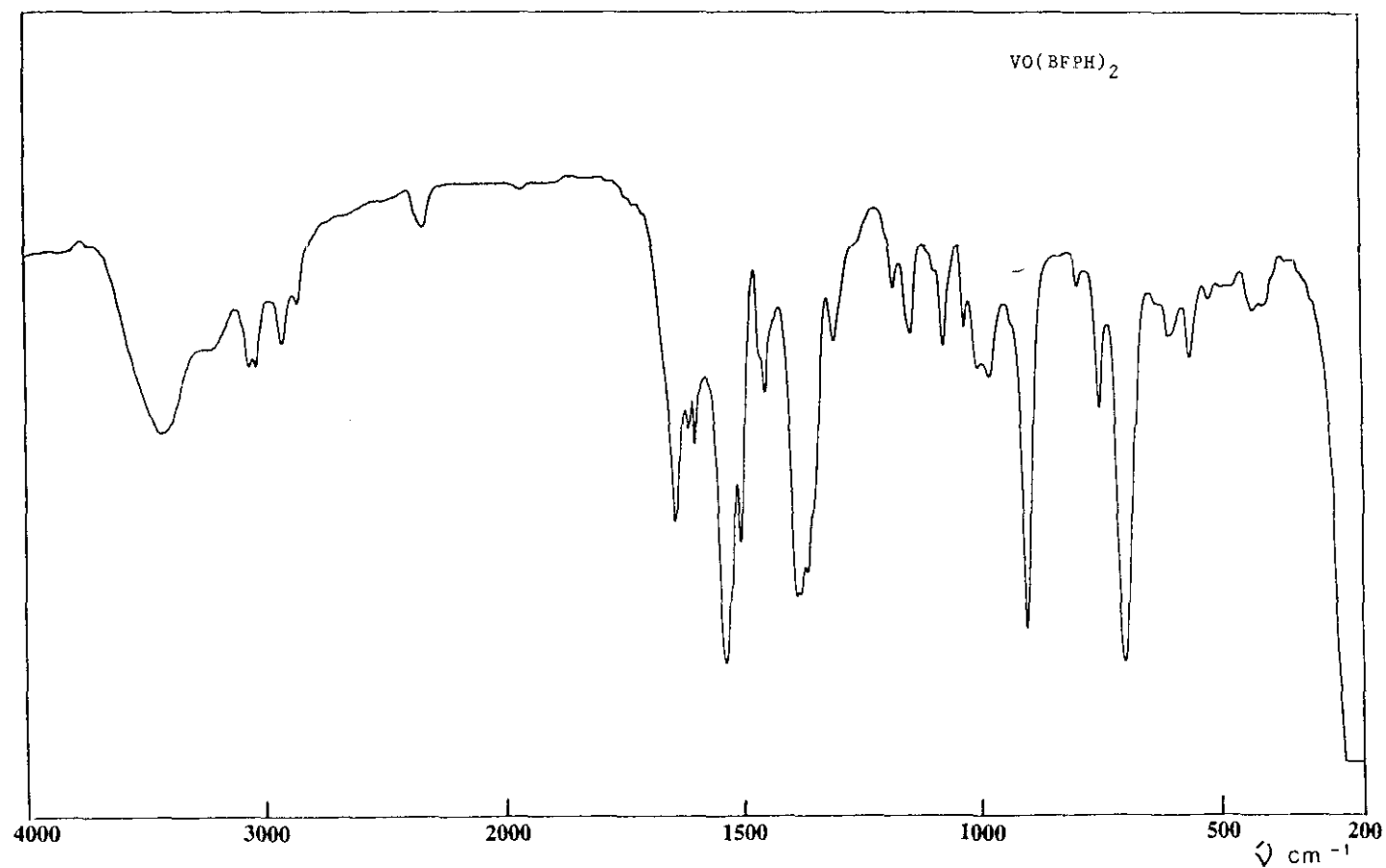
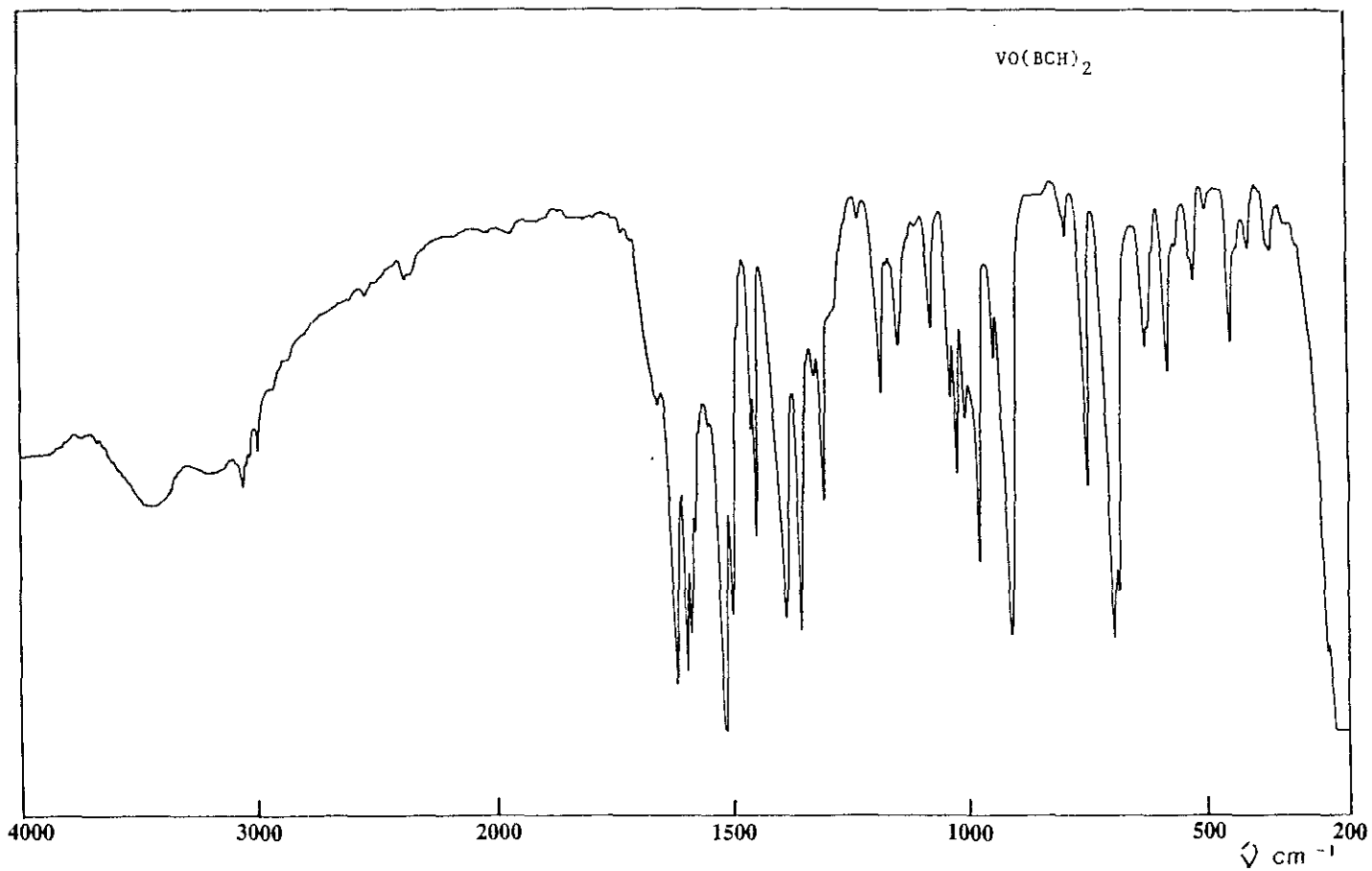


Fig. II.26 - Espectros infrarrojos

TABLA II.15: ESPECTROS ELECTRONICOS

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK (ε)			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
VO(BHBH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	12,67 (50)	18,00 (66)	24,37 (120) h	31,54 (27209) 32,78 (24040) 38,24 (10708)
VO(BAH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	12,87 (181)	16,77 (187)	-----	30,21 (18480) 34,42 (21225) 35,33 (21260)
VO(BCH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	13,19 (54)	16,73 (63)	24,51 (960)	25,87 (11907) 28,57 (24872) 34,24 (22083)
VO(BFPH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	13,03 (91)	19,23 (234)	20,96 (228) h	25,97 (1196) 33,67 (7881) 37,10 (14089)

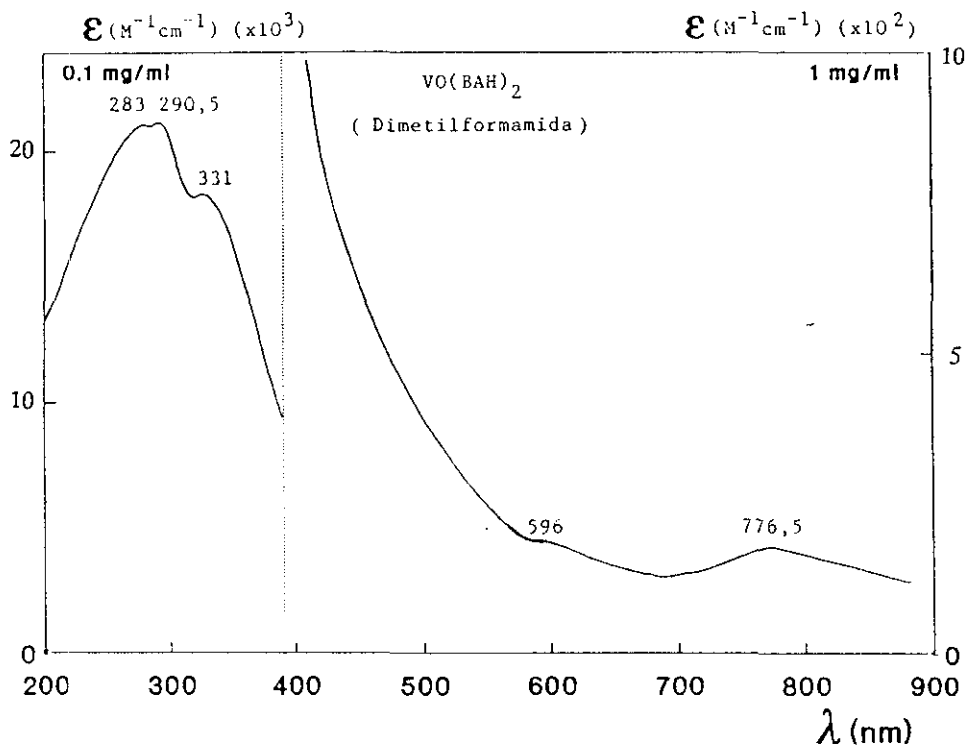
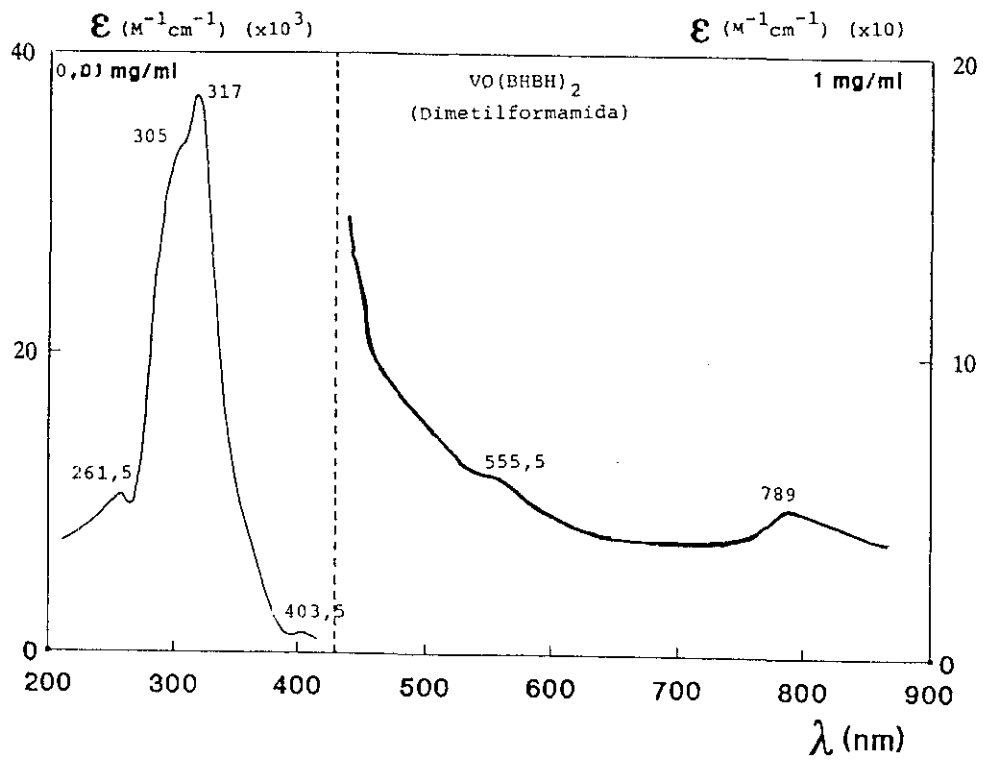


Fig. II.27 - Espectros electrónicos



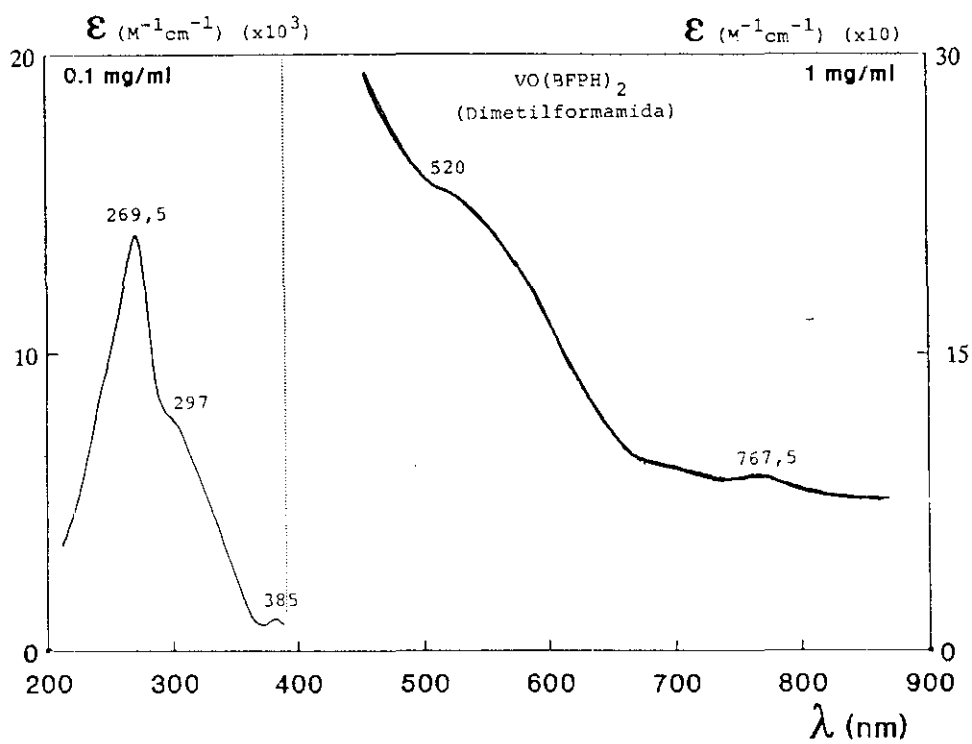
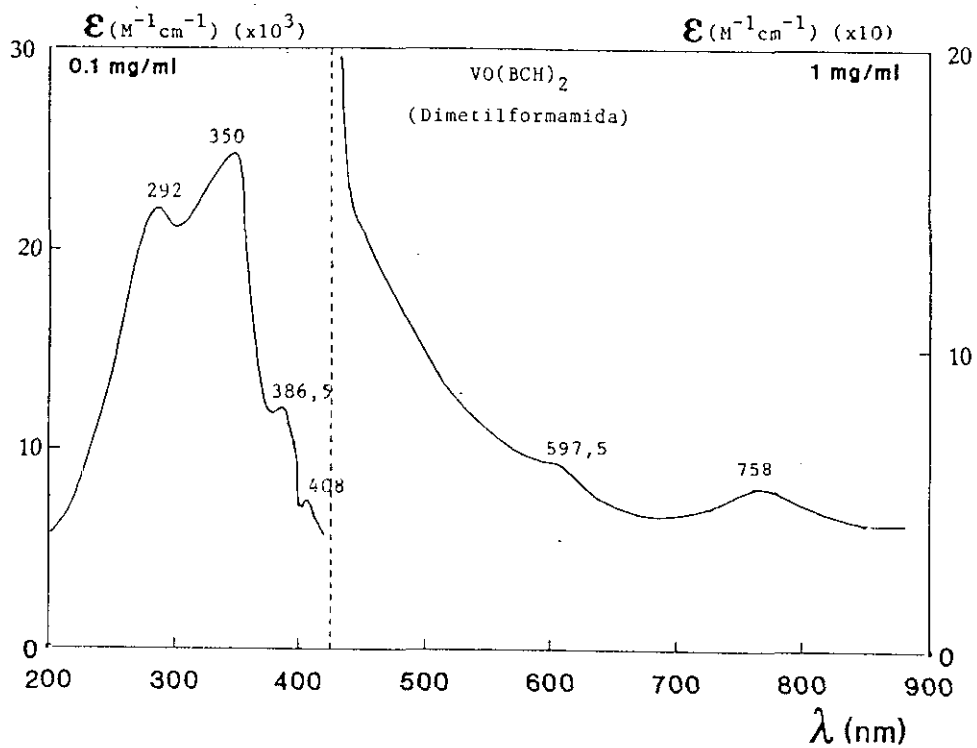


Fig. II.28 - Espectros electrónicos

#### II.B.4.6. RESULTADOS

A partir de la reacción del  $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con las benzoilhidrazonas derivadas a  $\text{pH} = 5-6$ , se han aislado cuatro complejos de fórmula general  $\text{VOL}_2$ , siendo  $\text{L} = \text{BHBH}$ ,  $\text{BAH}$ ,  $\text{BCH}$  y  $\text{BFPH}$ . Todos ellos son compuestos de color verde y estables en condiciones normales.

La **determinación de vanadio y el análisis elemental** (Tabla II.13) realizado sobre los complejos indica una relación 2:1 ligando - metal.

El carácter neutro de dichos complejos queda confirmado por los bajos valores de  $\Lambda_M$  (entre  $3,9 - 2,8 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) determinados sobre la disolución de los complejos en DMF.

La **medida de susceptibilidad magnética** confirma la existencia de especies monómeras de oxovanadio (IV) ya que obtenemos valores de  $\mu$  entre 1,72 y 1,64 M.B. que corresponden a un electrón desapareado ( $d^1$ ).

En los **espectros infrarrojos** (Tabla II.14) de estos compuestos no se observa el modo de vibración correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{O}$  del grupo amido, presente en los ligandos en su forma ceto.

Sin embargo, entre  $1630 - 1565 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda intensa que atribuimos al enlace  $\text{C}=\text{N}$  y que junto con la registrada entre  $1300 - 1262 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}-\text{O}$ , parecen indicar la coordinación del ligando en su forma enólica, dando lugar a complejos neutros.

En todos ellos aparece una banda entre 1427 - 1365  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del enlace C-O-V y que, junto a la banda  $\nu\text{N} \rightarrow \text{V}$  entre 395 - 320  $\text{cm}^{-1}$ , confirman la formación del anillo quelato.

La banda  $\nu\text{V}=\text{O}$  se registra entre 970 - 895  $\text{cm}^{-1}$  y las correspondientes a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace V-O<sub>L</sub> entre 510 - 420  $\text{cm}^{-1}$  y 605 - 550  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Los **espectros electrónicos** (Tabla II.15) de los complejos muestran una banda entre 13,19 - 12,67 kK que atribuimos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}_1$ , de bajo valor de  $\epsilon$  (50 - 181) y un hombro entre 19,23 - 16,73 kK también de bajo valor de  $\epsilon$  (234 - 63), correspondiente a la transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ . Entre 24,51 y 20,96 kK se observa, menos para el complejo con BAH, una banda que atribuimos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$  con valores de  $\epsilon$  entre 120 - 960 y una transición entre 25,97 y 24,51 kK que por presentar elevados valores de  $\epsilon$  no atribuimos a la transición de tipo d-d, sino a una transferencia de carga.

En zona ultravioleta se observan dos o tres bandas con elevados valores de  $\epsilon$  que corresponden a transiciones intraligando.

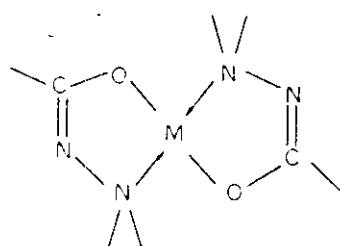
## **DISCUSION DE RESULTADOS**

## DISCUSION DE RESULTADOS.

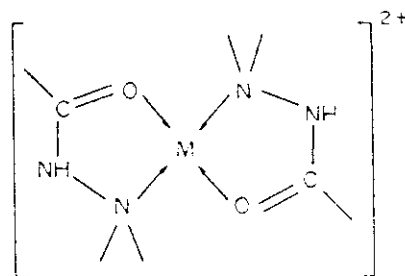
La química de coordinación de arilhidrazidas y aroilhidrazonas está siendo ampliamente investigada en los últimos años debido a su acción farmacológica, su uso en química analítica como agente de extracción de metales, o por su actividad biológica, especialmente como inhibidores de la acción catalítica de diferentes enzimas (55, 56).

Estas características de las arilhidrazidas  $R-CO-NH-NH_2$  y aroilhidrazonas  $R-CO-NH-N=C-R'$  se atribuyen a su capacidad de formar quelatos estables con iones de metales de transición presentes en el interior de la célula, o en líquidos biológicos, inhibiendo de ese modo las reacciones enzimáticas catalizadas por los mismos (59). La mayor o menor acción de estos compuestos depende fundamentalmente de su estructura, presentando en general menores efectos tóxicos las hidrazonas respecto a las hidrazidas de partida debido al bloqueo del grupo  $-NH_2$ .

Tanto las arilhidrazidas como las aroilhidrazonas, derivadas de la condensación de las primeras con compuestos orgánicos con grupos carbonilo, son capaces de dar lugar a un tautomerismo ceto-enólico, coordinándose a los metales de transición en ambas formas a través de los átomos oxígeno-acilo y/o nitrógeno-imino:



(a)



(b)

En función del pH del medio, estos ligandos pueden actuar como ligandos neutros (forma ceto) o aniónicos (forma enólica), produciéndose la pérdida de un protón en el grupo amido (-CO-NH-) del ligando coordinado (60). Esta pérdida de protón parece en principio más favorable en aroilhidrazonas que en arilhidrazidas ya que la condensación del -NH<sub>2</sub> terminal de estas últimas con aldehidos o cetonas debería hacer más lábil el protón del grupo -CO-NH- favoreciendo la unión del ligando en su forma enólica (61).

Por otro lado y siguiendo con la línea de investigación del departamento hemos realizado un estudio sobre compuestos de coordinación de oxovanadio (IV), teniendo en cuenta al mismo tiempo su interés a nivel biológico.

La química de coordinación del vanadio (IV) está íntimamente ligada al catión vanadilo (VO<sup>2+</sup>) siendo una especie muy estable que se mantiene en una amplia serie de reacciones.

Los complejos de oxovanadio (IV) son generalmente azul-verdosos y suelen presentar estructura de pirámide cuadrada pentacoordinada u octaédrica distorsionada con índice de coordinación seis. No obstante se han obtenido complejos de vanadilo con bases de Schiff que presentan coloraciones marrón verdosas y grises (6, 7). Así mismo se han aislado compuestos pentacoordinado cuya estructura ha sido asignada a bpirámide trigonal (8, 9) presentando el grupo vanadilo en el plano ecuatorial de la bpirámide.

A su vez los compuestos de oxovanadio (IV) pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, lo que depende en parte de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones de reacción.

Teniendo en cuenta las características anteriores, en el presente trabajo hemos realizado un estudio sobre la síntesis y estructura de diferentes complejos de oxovanadio (IV) con arilhidrazidas y aroilhidrazonas derivadas, con o sin acción farmacológica, con la

finalidad de obtener compuestos que posean en su estructura anillos heterocíclicos de los cuales forme parte el átomo de vanadio. También hemos pretendido estudiar la influencia que ejerce la composición del ligando, en lo que respecta a la posición relativa de los grupos donadores y la presencia de distintos radicales en su estructura, sobre:

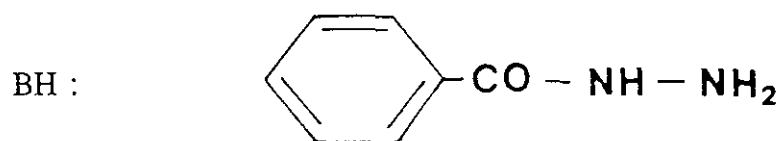
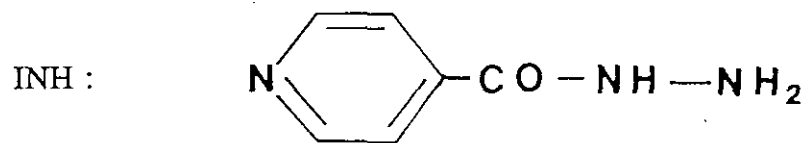
- La formación de heterociclos de distinto número de elementos, que dependerá de los átomos específicos que actúen como dadores.
- Tipos de enlaces que se establecen en el entorno más próximo al átomo de vanadio.
- Naturaleza monómera o dímica de los complejos.
- Influencia de los radicales en la disposición espacial de los enlaces como consecuencia de factores estéricos.
- Influencia de los radicales en la coordinación del ligando en su forma ceto o enólica.

De acuerdo con lo indicado hemos agrupado, para su discusión, los productos obtenidos en dos bloques en función del tipo de ligando:

- A.- Complejos de oxovanadio con arilhidrazidas.
- B.- Complejos de oxovanadio con aroilhidrazonas.

### A.- Complejos de oxovanadio con arilhidrazidas.

En primer lugar hemos realizado la síntesis de dos series de complejos derivados de la isonicotilhidrazida (INH) y de la benzoilhidrazida (BH):



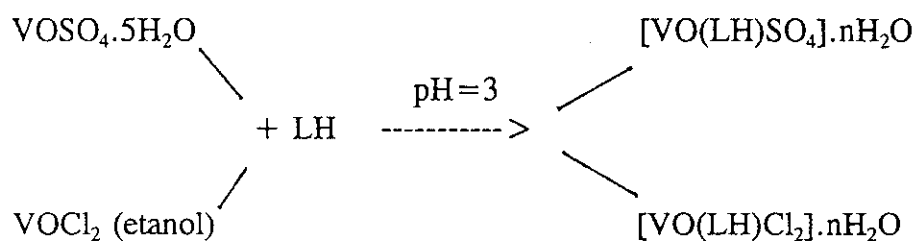
Con ambos ligandos, en función de los datos obtenidos mediante el análisis elemental y la determinación de vanadio (Tabla 1), se han obtenido complejos de estequiometría 1:1 y 2:1 ligando metal, de acuerdo con las fórmulas generales siguientes:

- $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{VO}\text{L}_2$

Los complejos de relación 1:1 son de color verde o azul mientras que los de relación 2:1 presentan color marrón. Todos ellos son estables en condiciones normales de presión y temperatura.

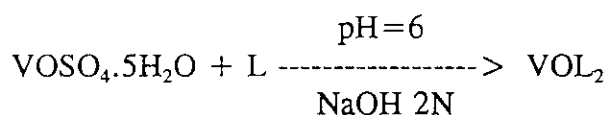


Los complejos 1:1 se han obtenido por reacción del ligando correspondiente con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o con una solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  a  $\text{pH}=3$ :



Dichos compuestos son solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos.

Los complejos 2:1 se han sintetizado mediante la reacción del  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con el ligando en medio etanol-acetona a  $\text{pH}=6$ :



Ambos complejos son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos.

Todos los complejos presentan valores positivos de **susceptibilidad molar**, con valores de  $\mu$  entre 1,73 y 1,50 M.B. a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ). Estos valores se corresponden con un electrón desapareado y confirman la presencia de especies monómeras de vanadio (IV) (Tabla 1).

Las medidas de **conductividad** para los complejos 1:1 realizadas a concentraciones de  $5 \cdot 10^{-4}$  M en agua a  $25^\circ\text{C}$  dan valores de  $\Lambda_M$  entre  $256$  y  $116 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que indica la naturaleza electrolítica de estos compuestos. Para los complejos 2:1 se observan bajos valores de  $\Lambda_M$  ( $<5$ ) lo que es significativo del carácter neutro de los mismos (Tabla 1).

TABLA 1: Análisis,  $\mu$  y  $\Lambda_M$  para los complejos de oxovanadio (IV) con arilhidrazidas

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)					$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	Cl	V		
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ] (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>6</sub> V)	Verde	23,80 (24,00)	2,10 (2,33)	13,85 (14,00)	----	17,23 (16,98)	1,73	144
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>8</sub> V)	Verde	21,20 (21,41)	2,97 (3,27)	12,39 (12,50)	----	15,19 (15,15)	1,58	256
[VO(INH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> V)	Verde	22,78 (23,15)	3,35 (3,53)	13,06 (14,00)	22,47 (22,79)	16,48 (16,39)	1,62	217
VO(INH) <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> V)	Marrón	42,22 (42,48)	3,48 (3,54)	24,53 (24,78)	----	14,58 (15,02)	1,55	<2
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> SV)	Verde	24,96 (25,05)	3,40 (3,57)	8,18 (8,35)	----	15,23 (15,21)	1,50	120
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub> SV)	Azul	22,50 (22,62)	4,12 (4,30)	7,23 (7,54)	----	13,80 (13,73)	1,70	143
[VO(BH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> V)	Verde	26,84 (27,09)	3,52 (3,87)	8,79 (9,03)	22,52 (22,87)	16,32 (16,45)	1,57	116
VO(BH) <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> V)	Marrón	49,60 (49,81)	4,11 (4,15)	16,43 (16,60)	----	14,81 (15,10)	1,71	<5

En el **espectro infrarrojo** de los ligandos se observan principalmente las bandas correspondientes al agrupamiento amido. Así en ambos se observan tres bandas entre 1670-1615  $\text{cm}^{-1}$ , 1570 - 1560  $\text{cm}^{-1}$  y 1348 - 1338  $\text{cm}^{-1}$ , que atribuimos a los modos de vibración Amida I ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), Amida II ( $\nu\text{C}=\text{N} + \delta\text{NH}$ ) y Amida III ( $\nu\text{NH}$ ) del grupo hidrazido (81) (Tabla 2)

En los espectros infrarrojos de los complejos 1:1 (Tabla 2) las bandas correspondientes a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{O}$  y la de vibración del enlace  $\text{C}-\text{N}$  más flexión  $\text{NH}$  se desplazan hacia menores frecuencias en relación al ligando libre. Sin embargo la banda Amida III se desplaza hacia mayores frecuencias. Estos cambios en las frecuencias de vibración del agrupamiento amido indican que el oxígeno cetónico de éste toma parte en la coordinación del ligando al metal.

La banda correspondiente al enlace  $\text{N}-\text{N}$ , que se registra entre 990 - 985  $\text{cm}^{-1}$  en el ligando libre se desplaza en los complejos a menores frecuencias (935 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ). Este hecho se atribuye a la donación electrónica del grupo  $-\text{NH}_2$  terminal hacia el átomo de vanadio, confirmada, además, por la banda registrada entre 380 - 310  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace  $\text{N}\rightarrow\text{V}$ .

En todos ellos se observa una banda intensa entre 985 - 970  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración del enlace  $\text{V}=\text{O}$  terminal.

Para los complejos  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $n=0$  o 2, la coordinación del grupo sulfato puede confirmarse por las bandas a 835, 1005, 1130 y 1190  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración de dicho grupo cuando éste actúa como bidentado (84).

TABLA 2: Espectros infrarrojos (asignaciones en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos de oxovanadio (IV) con arilhidrazidas

COMPLEJO	$\nu \text{C}=\text{O}$	$\nu \text{C-N} + \delta \text{NH}$	AMIDA III	$\nu \text{N-N}$	$\nu \text{N} \rightarrow \text{V}$	$\nu \text{SO}_4^{2-}$	$\nu \text{V}=\text{O}$	
INH	1670-1640	1560	1338	990	---	---	---	
$[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4]$	1660-1605	1550	1360	900	320	835 1040 1130 1190	978	
$[\text{VO}(\text{INH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1659-1600	1540	1360	905	380	835 1005 1130 1200	985	
$[\text{VO}(\text{INH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1655-1600	1550	1350	905	315	---	980	
BH	1660-1615	1570	1348	985	---	---	---	
$[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1600-1595	1525	1400	935	310	985 1025 1120 1220	895	
$[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1640-1605	1542	1355	900	325	1035 1125 1185	975	
$[\text{VO}(\text{BH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1700-1620	1550	1350	910	350	---	980	
COMPLEJO	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu \text{C-O}$	$\nu(\text{C-O-V})$	$\nu \text{N-N}$	$\nu \text{N} \rightarrow \text{V}$	$\nu_s \text{V-O}$	$\nu_a \text{V-O}$	$\nu \text{V}=\text{O}$
$\text{VO}(\text{INH})_2$	1625-1580	1275	1415	915	370	610	485	990
$\text{VO}(\text{BH})_2$	1620-1595	1275	1450	925	390	600	430	998

En el complejo  $[\text{VO}(\text{BH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se observan tres bandas a 760, 445 y 365  $\text{cm}^{-1}$  que asignamos a los modos de vibración de la molécula de agua coordinada (84), junto a tres bandas a 1035, 1125 y 1185  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al anión sulfato.

El enlace V-Cl para los compuestos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2]$  queda confirmado por una banda poco intensa entre 280 - 270  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de dicho enlace.

En el espectro infrarrojo de los complejos de relación 2:1,  $\text{VOL}_2$  (Tabla 2), se observa una banda intensa entre 1625 - 1580  $\text{cm}^{-1}$  que atribuimos a la vibración del enlace C=N y otra banda a 1275  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración del enlace C-O. Ambas bandas no se observan en el espectro infrarrojo del ligando libre. Este hecho, junto al registro de las bandas a 1450 - 1415  $\text{cm}^{-1}$  y 390 - 370  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los enlaces C-O-V y N->V confirman la actuación de los ligandos en forma enólica y la formación de un anillo quelato pentagonal.

Los enlaces V=O se observan en dichos espectros a 998 y 990  $\text{cm}^{-1}$  para los complejos con BH e INH respectivamente, indicando una menor intensidad en la unión del V al átomo de oxígeno terminal en el complejo con INH y, por tanto, una mayor donación ligando metal en este último, hecho que queda confirmado por el registro de los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace V-O<sub>Ligando</sub> que se observa en el complejo con INH a 485 - 610  $\text{cm}^{-1}$  y a 430 - 600  $\text{cm}^{-1}$  para el complejo con BH.

Los **espectros electrónicos** (Tabla 3) de los complejos de fórmula general  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VOL}_2$  presentan tres bandas en zona visible entre 14,95 - 13,07 kK, 19,80 - 17,96 kK y 25,25 - 20 kK que atribuimos a las transiciones  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ ,  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  y  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ , todos ellos con bajos valores de  $\epsilon$ , por lo que se corresponden a transiciones d-d. De acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray para los complejos de vanadilo, dichas transiciones

TABLA 3: Espectros electrónicos de los complejos de oxovanadio (IV) con arilhidrazidas

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )				
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	TRANSF. DE CARGA	INTRALIGANDO
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ]	H <sub>2</sub> O	13,26 (24)	19,49 (141)	24,42 (366)	----	38,09 (4003) 45,87 (7319)
[VO(INH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,23 (64)	19,26 (203)	24,50 (363)	----	38,09 (4421) 46,51 (9071)
[VO(INH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	12,99 (12)	----	----	23,92 (1747) h	37,87 (5612)
VO(INH) <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	14,95 (41)	17,96 (58)	20,59 (79) h	----	32,89 (10064) 35,33 (10711) 42,73 (9602)
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,13 (28)	19,80 (59)	25,25 (314)	----	37,03 (6671) 42,46 (15412)
[VO(BH)SO <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,07 (20)	19,80 (61)	25,12 (449)	----	33,89 (7388) 43,29 (17379)
[VO(BH)Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	13,07 (19)	----	----	25,12 (1618)	40,73 (10783)
VO(BH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14,07 (19)	18,34 (20)	20,00 (30)	----	32,89 (10014) 35,33 (10658) 42,73 (9555)

indican una estructura central del complejo de pirámide de base cuadrada y un índice de coordinación cinco para el átomo de vanadio.

En zona ultravioleta se observan dos bandas entre 46,51 - 42,46 kK y 38,09 - 33,89kK para los complejos  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y tres para los de fórmula general  $\text{VO}\text{L}_2$  entre 42,73 - 32,89 kK que corresponden a transiciones intraligando, con elevados valores de  $\epsilon$ .

En el caso de los complejos  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se observa una sola banda en zona visible a 12,99 kK (LH = INH) ó 13,07 kK (LH = BH), de bajos valores de  $\epsilon$ , y un hombro a 23,91 ó 25,12 kK que presenta valores de  $\epsilon > 10^3$ , por lo que se atribuye a una transferencia de carga ligando - metal. En zona ultravioleta se observa una sola banda con elevados valores de  $\epsilon$  que atribuimos a una transición intraligando.

La estructura podría explicarse por el hecho de que al disolver el complejo en agua, éste adopta una coordinación seis con estructura octaédrica distorsionada por coordinación de una molécula de agua.

## B.- Complejos de oxovanadio con aroilhidrazonas.

A partir de la benzoilhidrazida y de la isonicotilhidrazida se han obtenido una serie de aroilhidrazonas por condensación de las primeras con los aldehídos, de cadena lineal o cíclica, siguientes:

- Etanal.
- Propanal.
- Benzaldehído.
- 4-Hidroxibenzaldehído.
- 4-Metoxibenzaldehído.
- 2-Feniletanal.
- 3-Fenil-2-eno-propanal.
- 3-Fenilpropanal.

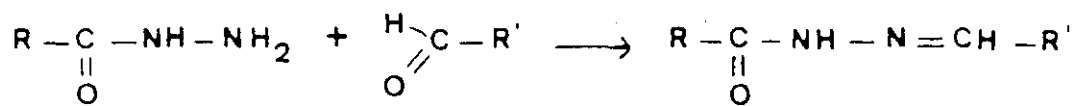
La utilización de ambos tipos de radicales se ha realizado con el fin de observar la mayor o menor tendencia de los ligandos a actuar en su forma ceto o enólica, así como su influencia en la formación y estabilidad del complejo.


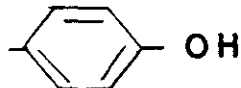
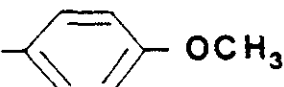



Todas las aroilhidrazonas sintetizadas se han aislado en estado sólido, presentando colores blanco-amarillentos y han sido recristalizadas en mezcla etanol-acetona.

En general son solubles en metanol, etanol y mezcla etanol-acetona, e insolubles en agua, eter etílico, hexano y benceno. Todos ellos son estables al aire en condiciones normales.

En el siguiente cuadro se indica la denominación abreviada de los ligandos obtenidos:





$\begin{array}{c} \text{L} \\ \text{(R}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N)} \end{array}$	$\text{R}'$	$\begin{array}{c} \text{L} \\ \text{(R}=\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$
IEH	-CH <sub>3</sub>	BEH
IPH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	BPH
IBH		BBH
IHBH	 OH	BHBH
IAH	 OCH <sub>3</sub>	BAH
IFEH	-CH <sub>2</sub> - 	BFEH
ICH	-CH=CH- 	BCH
IFPH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 	BFPH

La caracterización de las mismas por análisis elemental nos da valores concordantes con los asignados teóricamente (Tabla 4).

En su estudio por espectroscopía infrarroja (Tabla 5) se observan las bandas pertenecientes al agrupamiento  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ . Así las dos bandas entre  $1693 - 1610 \text{ cm}^{-1}$  y  $1630 - 1570 \text{ cm}^{-1}$  corresponden respectivamente a la vibración de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{N}$  del grupo azometano. La banda del enlace  $\text{C}-\text{N}$  más la de flexión del enlace  $\text{NH}$  se registra entre  $1575 - 1510 \text{ cm}^{-1}$ . La banda Amida III se observa entre  $1370 - 1258 \text{ cm}^{-1}$  y la correspondiente al enlace  $\text{N}-\text{N}$  entre  $1020 - 965 \text{ cm}^{-1}$ . Dichas bandas se registran a menores valores que en las arilhidrazidas de partida.

Los espectros electrónicos realizados sobre la disolución de los ligandos en metanol y en zona ultravioleta (Tabla 6) registran una serie de bandas entre  $49,38 - 30,91 \text{ kK}$  que presentan elevados valores de  $\epsilon$  y que atribuimos a transiciones intraligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  correspondientes principalmente a los enlaces  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}=\text{O}$ .

TABLA 4: Análisis elemental de las aroilhidrazonas derivadas de INH y BH

LIGANDO	% TEORICO			% PRACTICO		
	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
IEH (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O)	58,89	5,55	25,75	58,58	5,86	25,72
IPH (C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O)	61,00	6,25	23,71	60,93	6,09	23,80
IBH (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O)	69,32	4,92	18,65	68,89	5,01	18,52
IHBH (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	64,72	4,59	17,42	64,70	4,78	17,02
IAH (C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	65,87	5,13	16,46	65,72	4,92	16,59
IFEH (C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O)	70,28	5,47	17,56	69,95	5,36	17,35
ICH (C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O)	71,70	5,21	16,72	71,92	5,43	16,45
IFPH (C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O)	71,13	5,96	16,59	70,80	6,10	16,69
BEH (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O)	66,65	6,21	17,28	66,55	6,20	17,27
BPH (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O)	68,16	6,86	15,90	67,97	6,81	15,78
BBH (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O)	74,99	5,39	12,49	74,72	5,50	12,49
BHBH (C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	69,99	5,03	11,66	69,82	5,06	11,66
BAH (C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70,85	5,54	11,01	70,87	5,58	11,06
BFEH (C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O)	75,61	5,92	11,76	75,43	6,02	11,65
BCH (C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O)	76,78	5,63	11,19	76,53	5,70	11,20
BFPH (C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O)	76,17	6,39	11,10	76,10	6,15	10,99

TABLA 5: Espectros infrarrojos de las aroilhidrazonas derivadas de INH y BH

LIGANDO	$\nu$ NH	$\nu$ C=N	$\nu$ C=O	$\nu$ C-N+ $\delta$ N-H	AMIDA III	$\nu$ N-N
IEH	3040-3205	1600	1655	1537	1298	987
IPH	3050-3210	1603	1660	1557	1302	990
IBH	3030-3200	1600	1693	1562	1285	995
IHBH	3250	1600	1660	1555	1287	970
IAH	3042	1600	1660	1550	1258	1000
IFEH	3053-3205	1600	1650	1545	1300	970
ICH	3060-3240	1585	1650	1545	1297	975
IFPH	3028-3257	1625	1655	1535	1287	972
BEH	3020-3050	1620	1655	1565	1350	990
BPH	3050-3210	1625	1650	1560-1575	1360	1015
BBH	3030-3060	1600	1640	1550	1365	970
BHBH	3030-3060- 3270	1570	1610	1515	1365	965
BAH	3080-3260	1610	1650	1510	1367	1020
BFEH	3070-3230	1630	1650	1565	1360	1000
BCH	3030-3060- 3270	1630	1650	1540	1370	985
BFPH	3060-3240	1630	1650	1535	1365	970

TABLA 6: Espectros electrónicos de las aroilhidrazonas derivadas de INH y BH

LIGANDO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )	LIGANDO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )
		INTRALIGANDO			INTRALIGANDO
IEH	Metanol	39,14 (6109) 45,77 (5309)	BEH	Metanol	41,41 (5738)
IPH	Metanol	38,83 (6762) 45,77 (5887)	BPH	Metanol	41,24 (6275)
IBH	Metanol	33,28 (26698) 48,54 (25842)	BBH	Metanol	33,84 (32987) 45,87 (20882) 48,90 (25598)
IHBH	Metanol	31,25 (28449) 36,10 (12019) h 45,25 (16377) h 48,78 (19366)	BHBH	Metanol	31,74 (34672) 44,15 (20841) 49,38 (22648)
IAH	Metanol	31,40 (30665) 36,83 (12146) h 45,87 (17313) h 49,02 (19652)	BAH	Metanol	31,90 (37449) 44,54 (22361) 49,02 (24207)
IFEH	Metanol	38,99 (8997) 45,04 (8068)	BFEH	Metanol	40,82 (8652)
ICH	Metanol	31,01 (48337) 35,91 (17158) h 44,64 (16786) h 49,14 (20586)	BCH	Metanol	30,91 (52355) 43,38 (17129) 49,14 (22170)
IFPH	Metanol	38,53 (8973) 45,77 (8129)	BFPH	Metanol	41,24 (8978)

Mediante la reacción del  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ó de la solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  con las aroilhidrazonas sintetizadas, se han obtenido tres series de complejos de diferente estequiometría que podemos agrupar según las siguientes fórmulas generales:

- Complejos de estequiometría 1:1 :
  - $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
  - $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Complejos de estequiometría 2:1 :
  - $\text{VOL}_2$

Dichas series presentan fórmulas generales análogas a las obtenidas para las arilhidrazidas, si bien con las aroilhidrazonas, como veremos posteriormente, no en todos los casos se aíslan los tres tipos de compuestos para un mismo ligando.

### *Complejos 1:1*

Por reacción de las hidrazonas derivadas con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH} = 3$  se han aislado complejos de fórmula general  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  de acuerdo con los datos analíticos obtenidos (Tabla 7).

En este tipo de complejos la primera diferencia encontrada entre ambas series de ligandos es que todas las hidrazonas derivadas de la isonicotilhidrazida son capaces de coordinarse al átomo de vanadio en su forma ceto, mientras que sólo tres derivados de la benzoilhidrazida van a dar lugar a este tipo de compuestos. Así, solamente se forman compuestos con las benzoilhidrazonas derivadas del etanal, propanal y 3-fenil-2-eno-propanaldehído.

Si la reacción se lleva a cabo con una solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  se obtienen complejos con las hidrazonas derivadas, tanto de la BH como de la INH, de los aldehídos:

propanal, benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído y 3-fenil-2-eno-propanaldehído; y solamente en el caso de la benzoilhidrazida, también con el etanaldehído (Tabla 8).

El **análisis elemental y la determinación de vanadio y cloro** nos permite asignar a estos compuestos una relación 1:1 ligando metal y fórmula general  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Las medidas de **susceptibilidad magnética** realizadas a temperatura ambiente en los compuestos de relación 1:1 indican que todos ellos son paramagnéticos con valores de  $\chi_M$  positivos.

Los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  presentan valores de  $\mu$  entre 1,71 y 1,41 M.B. Dichos valores son inferiores en algunos casos al esperado para un electrón desapareado (V(IV) - ión  $d^1$ ), lo que atribuimos a una deslocalización de densidad electrónica "d" en la estructura conjugada de los ligandos (Tabla 7).

En el caso de los compuestos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  los valores de  $\mu$  están entre 1,5 y 1,11 M.B. En este caso, los valores más bajos en relación al esperado teóricamente lo atribuimos tanto a la deslocalización electrónica "d" como a los efectos inductivos de los átomos de cloro (Tabla 8).

La determinación de la **conductividad molar** realizada sobre la disolución de los complejos en metanol a temperatura ambiente, nos da valores de  $\Lambda_M$  entre 257 y 187  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que indica una naturaleza electrolítica para los mismos (Tablas 7 y 8).

TABLA 7: Análisis,  $\mu$  y  $\Lambda_M$  de los complejos con aroilhidrazonas de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
$[\text{VO}(\text{IEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Verde	23,83 (24,12)	4,12 (4,29)	10,10 (10,55)	13,24 (12,79)	1,50	197
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Amarillo	26,30 (26,22)	4,34 (4,64)	10,09 (10,19)	12,42 (12,35)	1,56	203
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{SO}_4]$ ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6\text{SV}$ )	Marrón	39,89 (40,21)	2,57 (2,85)	10,52 (10,82)	12,78 (13,12)	1,54	198
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Verde	33,60 (33,92)	3,85 (4,15)	8,90 (9,13)	10,95 (11,06)	1,52	187
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{SO}_4]$ ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_7\text{SV}$ )	Marrón	38,40 (38,62)	3,00 (2,74)	9,98 (10,39)	12,42 (12,60)	1,52	207
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_9\text{SV}$ )	Verde	35,60 (35,46)	3,48 (3,43)	9,37 (9,54)	11,71 (11,57)	1,51	222
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{SV}$ )	Marrón	36,68 (37,01)	3,72 (3,77)	9,50 (9,25)	11,54 (11,21)	1,48	195
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{SV}$ )	Marrón	33,92 (34,29)	3,97 (4,31)	8,56 (8,57)	10,31 (10,39)	1,45	198
$[\text{VO}(\text{IFEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8\text{SV}$ )	Verde	38,17 (38,36)	3,67 (3,90)	9,35 (9,58)	11,55 (11,62)	1,56	213
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Amarillo	36,84 (37,04)	3,96 (4,34)	9,08 (8,64)	10,27 (10,47)	1,47	205
$[\text{VO}(\text{IFPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_8\text{SV}$ )	Verde	39,65 (39,83)	4,05 (4,23)	9,51 (9,29)	11,43 (11,26)	1,52	207
$[\text{VO}(\text{IFPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Marrón	36,49 (36,89)	5,05 (4,74)	8,43 (8,60)	10,06 (10,43)	1,59	199



TABLA 7 (cont.): Análisis,  $\mu$  y  $\Lambda_M$  de los complejos con aroilhidrazonas de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{SV}$ )	Azul	29,76 (29,92)	3,69 (3,90)	7,59 (7,75)	13,82 (14,10)	1,55	213
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Azul	26,92 (27,21)	4,75 (4,56)	7,40 (7,05)	12,61 (12,82)	1,59	195
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{SV}$ )	Marrón	32,43 (32,01)	4,51 (4,29)	7,12 (7,46)	13,34 (13,57)	1,41	187
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Verde	29,45 (29,20)	4,91 (4,89)	7,12 (6,81)	12,61 (12,38)	1,67	224
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{SV}$ )	Verde	42,45 (42,77)	3,99 (4,03)	6,66 (6,23)	11,32 (11,33)	1,71	235
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{SV}$ )	Verde	39,43 (39,59)	4,06 (4,56)	6,11 (5,77)	10,58 (10,49)	1,45	248

TABLA 8: Análisis,  $\mu$  y  $\Lambda_M$  de los complejos con aroilhidrazonas de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)					$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
		C	H	N	Cl	V		
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	27,59 (27,92)	4,68 (4,94)	10,71 (10,85)	18,46 (18,31)	12,83 (13,16)	1,43	234
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}_2\text{V}$ )	Marrón	35,58 (35,88)	4,32 (4,39)	9,36 (9,65)	16,10 (16,29)	11,74 (11,70)	1,20	247
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	34,83 (34,61)	4,54 (4,24)	9,43 (9,31)	15,63 (15,71)	10,95 (11,29)	1,47	253
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{Cl}_2]$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	42,85 (42,77)	3,36 (3,33)	10,56 (10,68)	17,84 (18,03)	13,03 (12,95)	1,33	229
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	42,13 (42,37)	3,65 (4,02)	9,75 (9,88)	16,40 (16,67)	12,32 (11,98)	1,50	241
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{Cl}_2]$ ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{V}$ )	Marrón	36,34 (36,03)	2,97 (3,35)	9,01 (9,33)	24,02 (23,63)	16,68 (16,98)	1,38	234
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{V}$ )	Marrón	34,25 (34,31)	4,25 (4,60)	8,03 (8,00)	20,37 (20,25)	14,69 (14,55)	1,45	247
$[\text{VO}(\text{BBH})\text{Cl}_2]$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{V}$ )	Marrón	46,33 (46,44)	3,68 (3,34)	7,62 (7,73)	19,63 (19,58)	13,82 (14,07)	1,26	253
$[\text{VO}(\text{BHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	36,95 (37,35)	4,24 (4,47)	6,17 (6,22)	15,49 (15,75)	11,18 (11,31)	1,34	249
$[\text{VO}(\text{BAH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	42,44 (42,08)	4,55 (4,23)	6,68 (6,54)	16,80 (16,56)	11,51 (11,90)	1,13	257
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{V}$ )	Verde	45,11 (45,30)	4,17 (4,27)	6,56 (6,60)	16,65 (16,71)	11,66 (12,01)	1,11	238

El estudio por **espectroscopía infrarroja** de los compuestos estudiados muestra la coordinación del ligando al átomo de vanadio a través del agrupamiento  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$ , observándose un desplazamiento en las frecuencias de dicho agrupamiento en relación a los del ligando libre (Tablas 9 y 10).

Así las bandas correspondientes a los modos de vibración de los enlaces  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}=\text{O}$  se encuentran desplazadas en los complejos hacia menores frecuencias en relación con las registradas para el ligando libre. Este hecho indica que el oxígeno cetónico del agrupamiento amido toma parte en la coordinación del ligando al metal, así como el átomo de nitrógeno del grupo azometano, lo cual produce en ambos casos un debilitamiento en el carácter de doble enlace de ambos grupos funcionales.

La banda Amida II, combinación de la vibración de flexión del enlace  $\text{NH}$  y tensión del enlace  $\text{C}-\text{N}$  se desplaza también hacia menores frecuencias como consecuencia de dicha coordinación.

La vibración del enlace  $\text{N}-\text{N}$  se registra en todos los complejos a menores frecuencias que en el ligando libre, lo que atribuimos a la donación electrónica del nitrógeno del grupo azo hacia el átomo de vanadio, que queda reflejada por la banda registrada a bajas frecuencias ( $400 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente al enlace  $\text{N}\rightarrow\text{V}$ . Esta última banda junto a la variación en las frecuencias de los enlaces  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}=\text{O}$  indican la actuación del ligando como bidentado y en su forma ceto, dando lugar a un anillo quelato pentagonal.

En los complejos  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4].n\text{H}_2\text{O}$ , la presencia del grupo sulfato queda confirmada por las bandas entre  $1255 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , que de acuerdo con los datos bibliográficos (84) se corresponden a los modos de vibración del anión sulfato coordinado (Tabla 9).

Para los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  la unión del halógeno al átomo de vanadio queda confirmada por una banda de baja intensidad que se registra entre 355 -290  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del enlace V-Cl (Tabla 10).

Entre 995 -957  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda intensa que corresponde a la vibración de tensión del agrupamiento vanadilo ( $\text{V}=\text{O}$ ). Dicho enlace, es sensible al carácter dador electrónico de los ligandos, ya que éstos al aumentar la densidad electrónica sobre el átomo de vanadio hacen disminuir la capacidad aceptora de éste frente al átomo de oxígeno, produciéndose una disminución en la fuerza del enlace  $\text{V}=\text{O}$ , desplazándose hacia menores frecuencias la vibración de tensión de dicho enlace.

Dos complejos,  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2]$  obtenidos con BEH e IAH, registran dicha banda a valores inferiores, 915 y 897  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Este hecho, de acuerdo con los datos bibliográficos (84), podemos atribuirlo a una interacción  $\text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O}$  entre las moléculas del complejo, debido a los efectos inductivos del cloro.

TABLA 9: Espectros infrarrojos de los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con aroilhidrazonas

COMPLEJO	$\nu \text{ C=O}$	$\nu \text{ C=N}$	$\nu \text{ C-N} + \delta \text{ NH}$	AMIDA III	$\nu \text{ N-N}$	$\nu \text{ N} \rightarrow \text{V}$	$\nu \text{ SO}_4^{2-}$	$\nu \text{ V=O}$
$[\text{VO}(\text{IEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1655	1562	1500	1364	905	345	1025 1120 1180	975
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1635	1560	1520	1377	---	348	1035 1130 1185	967
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{SO}_4]$	1640	1600	1552	1370	---	320	1032 1120 1180	970
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1672	1600	1554	1367	917	320	1040 1125 1175	965
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{SO}_4]$	1636	1578	1500	1360	920	320	1027 1110 1167	968
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1640	1595	1555	1362	925	317	1035 1119 1169	977
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1635	1588	1550-1500	1363	915	320	1015 1050 1135 1170	957
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1637	1590	1550-1500	1363	920	345	1020 1125 1170 1255	970
$[\text{VO}(\text{IFEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1625	1557	1496	1375	---	350	1027 1115 1180	975
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1610	1580	1500	1382	925	345	1035 1140 1167	980
$[\text{VO}(\text{IFPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1628	1568	1498	1375	---	322	1028 1118 1185	975
$[\text{VO}(\text{IFPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1625	1560	1522	1378	---	350	1030 1125 1180	965

TABLA 9 (cont.): Espectros infrarrojos de los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con aroilhidrazonas

COMPLEJO	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N} + \delta\text{NH}$	AMIDA III	$\nu\text{N}-\text{N}$	$\nu\text{N}->\text{V}$	$\nu\text{SO}_4^{2-}$	$\nu\text{V}=\text{O}$
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1635	1605	1560	1400	895	320	1035 1120 1185	975
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1640	1608	1560-1542	1355	895	322	1035 1125 1180	980
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1637	1605	1540	1395	897	320	1035 1130 1175	977
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1635	1605	1555-1540	1395	895	320	1035 1120 1185	980
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1622	1605	1560	1387	905	310	1050 1110 1190	985
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1630	1607	1565	1387	907	310	1000 1020 1052 1115	985

TABLA 10: Espectros infrarrojos de los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con aroilhidrazonas

COMPLEJO	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N} + \delta\text{NH}$	AMIDA III	$\nu\text{N}-\text{N}$	$\nu\text{N}->\text{V}$	$\nu\text{V}-\text{Cl}$	$\nu\text{V}=\text{O}$
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660	1603	1500	1297	905	360	315	984
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1638	1600	1550	1357	915	345	320	985
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1639	1595	1557	1360	915	397	310	985
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{Cl}_2]$	1635	1595	1542	1355	951	345	310	897
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1610	1585	1540	1280	913	367	294	972
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{Cl}_2]$	1640	1607	1550	1340	980	355	305	915
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1635	1605	1540	1325	895	395	320	980
$[\text{VO}(\text{BBH})\text{Cl}_2]$	1635	1600	1547	1332	922	395	355	995
$[\text{VO}(\text{BHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1597	1570	1510	1340	895	375	345	980
$[\text{VO}(\text{BAH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1605	1590	1508	1318	935	390	320	985
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1615	1580	1555	1380	910	350	310	985

Los espectros electrónicos de los complejos 1:1 (Tablas 11 y 12), están de acuerdo con el esquema de Ballhausen - Gray para los compuestos de oxovanadio (IV) en los que éste actúa con índice de coordinación cinco y estructura central del complejo de pirámide cuadrada. En zona visible se observan tres transiciones que corresponden:

- Banda I: Se atribuye a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  ó bien  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ .
- Banda II: Corresponde a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  ó  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ .
- Banda III: Se asigna a una transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$  ó  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ .

Dichas bandas presentan bajos valores de  $\epsilon$  por lo que corresponden a transiciones d-d. Para los complejos, obtenidos combinando isonicotilhidrazonas derivadas, se observan, también, bandas entre 27,81 - 23,50 kK que atribuimos a una transferencia de carga.

En los complejos derivados de las benzoilhidrazonas, las transiciones  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$  y  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$  se presentan a mayores valores, en relación a los de isonicotilhidrazonas derivados. Dado que dichas bandas son sensibles a la unión del metal a los ligandos, parece indicar una menor intensidad de dicho enlace en estos compuestos.

La banda I, correspondiente a la transición  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$  ó  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ , sensible a las variaciones en el carácter de doble enlace V=O, no presenta cambios significativos en función del ligando utilizado, obteniéndose datos similares a los encontrados por espectroscopía infrarroja.

En zona ultravioleta se observan una serie de bandas que atribuimos a transiciones intraligando, y que en general están desplazadas a longitudes de onda inferiores a las que corresponden al ligando libre.



TABLA 11: Asignaciones de los espectros electrónicos para los complejos con aroilhidrazonas de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )			
		${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(1)$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$	INTRALIGANDO
$[\text{VO}(\text{IEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,82 (48)	14,06 (50)	19,41 (96)	23,81 (202) * 38,31 (15210) 48,31 (12792)
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,85 (30)	14,64 (58)	19,43 (455)	23,81 (895) * 38,02 (8079) 46,73 (12187)
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{SO}_4]$	Metanol	12,59 (20)	15,00 (24)	19,90 (352)	24,24 (726) * 34,48 (13337) 45,14 (12386)
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,59 (20)	----	19,88 (27)	31,54 (13812) h 34,84 (17278) 44,84 (14480)
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{SO}_4]$	Metanol	12,84 (38)	15,26 (40)	19,53 (266)	24,03 (1471) * 31,20 (5853) 36,43 (4870) 47,28 (8239)
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,64 (22)	----	19,57 (201)	31,39 (16269) 35,90 (11262) 45,24 (15338)
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,78 (34)	15,22 (49)	19,60 (209)	27,62 (5150) h 31,69 (16293) 34,54 (12030) 45,97 (17121)
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	13,56 (19)	14,80 (18)	19,30 (201)	31,20 (19752) 34,72 (16775) 44,24 (17538)
$[\text{VO}(\text{IFEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,92 (20)	14,32 (20)	19,30 (193)	23,50 (439) * 37,95 (9500) 46,62 (13035)
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,78 (49)	14,71 (36)	19,32 (179)	24,27 (4508) 26,66 (9970) 30,96 (37833) 35,21 (19901) h 44,94 (18821) 48,78 (21428)
$[\text{VO}(\text{IFPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,59 (12)	15,62 (20)	19,68 (168)	23,64 (262) * 38,38 (8691) 46,62 (12662)
$[\text{VO}(\text{IFPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,59 (15)	15,62 (20)	19,88 (125)	23,64 (251) * 38,38 (10293) 46,40 (13965)

\* Transferencia de carga.

TABLA 11(cont.): Asignaciones de los espectros electrónicos para los complejos con aroilhidrazonas de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION $kK$ ( $\epsilon$ )			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(1)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,64 (20)	19,84 (36)	24,96 (192)	32,94 (1196) h 42,92 (11331)
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,68 (17)	19,62 (50)	25,00 (398)	38,31 (5380) h 43,10 (12660)
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,57 (21)	19,28 (206)	24,57 (1296)	33,55 (3224) h 38,31 (7638)
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,55 (25)	19,90 (35)	24,50 (174)	37,87 (8392) h 42,91 (13992)
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,56 (26)	16,36 (12)	25,80 (291)	28,86 (8505) 34,72 (9798) 43,10 (9058)
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,52 (36)	19,94 (29)	26,73 (1310)	29,24 (17058) 34,01 (18405) 43,29 (16058)

TABLA 12: Asignaciones de los espectros electrónicos para los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con aroilhidrazonas

COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )			INTRALIGANDO
		${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}(\text{I})$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$	${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$	
$[\text{VO}(\text{IPH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	13,18 (23)	15,15 (22)	20,66 (45) h	37,17 (3731) 46,95 (8642)
$[\text{VO}(\text{IBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,68 (30)	15,00 (26)	19,26 (48) h	27,81 (2076) h 33,44 (14085) 45,56 (13582)
$[\text{VO}(\text{IHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,80 (30)	15,07 (25)	19,01 (147) h	25,67 (4245) h 30,35 (11638) 36,03 (9055) 46,40 (13714)
$[\text{VO}(\text{IAH})\text{Cl}_2]$	Metanol	12,87 (77)	16,77 (55)	18,92 (62) h	26,95 (8352) h 31,59 (18402) 34,96 (14479) 44,44 (14791)
$[\text{VO}(\text{ICH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,72 (86)	15,15 (67)	19,23 (70) h	27,10 (23777) h 30,67 (37810) 34,01 (28070) h 48,07 (25504)
$[\text{VO}(\text{BEH})\text{Cl}_2]$	Metanol	14,07 (37)	19,80 (143) h	25 (343)	33,22 (1190) h 36,69 (2811) h 42,82 (10320)
$[\text{VO}(\text{BPH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	13,10 (26)	19,84 (41)	24,90 (432)	38,24 (4428) h 43,01 (11479)
$[\text{VO}(\text{BBH})\text{Cl}_2]$	Metanol	13,25 (25)	18,00 (28) h	---	28,13 (2018) h 33,84 (9826) 44,84 (11456)
$[\text{VO}(\text{BHBH})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Metanol	13,60 (56)	18,69 (72) h	---	31,25 (27918) 44,34 (19851) 48,89 (17889)
$[\text{VO}(\text{BAH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,80 (27)	18,24 (20) h	---	25,97 (1859) h 30,96 (15147) 32,36 (16302) 43,57 (14857)
$[\text{VO}(\text{BCH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Metanol	12,86 (43)	18,00 (34) h	---	26,56 (6123) h 30,96 (38726) 43,66 (21967) h 48,31 (29453)

### **Complejos 2:1**

Los complejos con aroilhidrazonas en los que, según los **análisis** realizados (Tabla 13), la relación ligando - metal es 2:1, de fórmula  $\text{VOL}_2$ , han sido obtenidos a  $\text{pH} = 5-6$  mediante la reacción del  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con el ligando y posterior modificación del  $\text{pH}$  con  $\text{NaOH}$  2N.

Dichos complejos se han intentado aislar a partir de la solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$  pero los compuestos obtenidos son más impuros y con menor rendimiento.

De las dos series de aroilhidrazonas utilizadas solamente se han aislado complejos de relación 2:1 estables con los derivados de los aldehidos anísico, cinámico y 3-fenilpropanal, tanto de la BH como de la INH, y también con el 4-hidroxibenzaldehido, en el caso de la BH, y con 2-feniletanal, en el caso de la INH.

Todos ellos son estables en condiciones normales, y menos los complejos con IFEH e IFPH, que son de color marrón, los demás son verdes.

La medida de la **conductividad molar** (Tabla 13) realizada a temperatura ambiente, sobre disolución de los complejos en acetona (INH derivados) o DMF (BH derivados), nos indica el carácter neutro de dichos complejos ya que presentan valores de  $\Lambda_M$  de  $3,9 - 2,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

Las medidas de **susceptibilidad magnética** realizadas sobre los complejos a temperatura ambiente confirman la existencia de especies monómeras de vanadio (IV) ya que proporcionan valores de  $\mu$  entre  $1,72 - 1,57 \text{ M.B.}$ , valores que corresponden a un electrón desapareado (ión  $d^1$ ).

TABLA 13: Análisis,  $\mu$  y  $\Lambda_M$  de los complejos de oxovanadio (IV) con aroilhidrazonas de fórmula  $VO L_2$

COMPLEJO	COLOR	% PRACTICO (% TEORICO)				$\mu$ (M.B.)	$\Lambda_M$ $\Omega^1 \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
		C	H	N	V		
$VO(IAH)_2$ ( $C_{28}H_{24}N_6O_5V$ )	Verde	58,61 (58,44)	4,15 (4,20)	14,30 (14,60)	8,58 (8,85)	1,57	3,1
$VO(IFEH)_2$ ( $C_{28}H_{24}N_6O_3V$ )	Marrón	61,51 (61,88)	4,28 (4,44)	15,49 (15,46)	9,03 (9,37)	1,61	2,5
$VO(ICH)_2$ ( $C_{30}H_{24}N_6O_3V$ )	Verde	63,15 (63,49)	4,32 (4,25)	14,43 (14,80)	9,05 (8,97)	1,64	3,3
$VO(IFPH)_2$ ( $C_{30}H_{28}N_6O_3V$ )	Marrón	62,91 (63,04)	5,10 (4,93)	14,81 (14,70)	8,57 (8,91)	1,67	3,6
$VO(BHBH)_2$ ( $C_{28}H_{22}N_4O_5V$ )	Verde	61,55 (61,65)	3,89 (4,06)	9,89 (10,27)	9,19 (9,34)	1,71	2,8
$VO(BAH)_2$ ( $C_{30}H_{26}N_4O_5V$ )	Verde	63,02 (62,83)	4,41 (4,56)	9,36 (9,76)	8,83 (8,88)	1,72	3,2
$VO(BCH)_2$ ( $C_{32}H_{26}N_4O_3V$ )	Verde	67,68 (67,96)	4,56 (4,63)	9,50 (9,90)	9,46 (9,00)	1,64	3,9
$VO(BFPH)_2$ ( $C_{32}H_{30}N_4O_3V$ )	Verde	67,59 (67,48)	5,01 (5,30)	9,80 (9,83)	8,66 (8,94)	1,69	2,9

El estudio por **espectroscopía infrarroja** de los compuestos obtenidos nos confirma la coordinación del ligando en su forma enólica. Así, la banda observada en los ligandos entre  $1660 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{O}$  desaparece, registrándose las vibraciones correspondientes a los enlaces  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}-\text{O}$  entre  $1630 - 1565 \text{ cm}^{-1}$  y  $1300 - 1147 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Así mismo, en todos ellos se confirma la formación del anillo quelato por las bandas registradas a  $1427 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  y  $395 - 320 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de vibración de los enlaces  $\text{C}-\text{O}-\text{V}$  y  $\text{N}-\text{V}$  respectivamente.

La unión del vanadio al átomo de nitrógeno queda también evidenciada por el desplazamiento a mayores frecuencias de la banda  $\nu(\text{N}-\text{N})$  en los complejos en relación al ligando libre.

La vibración correspondiente al enlace  $\text{V}=\text{O}$  se registra entre  $977 - 895 \text{ cm}^{-1}$ , y las correspondientes a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace  $\text{V}-\text{O}$  del plano ecuatorial entre  $530 - 420$  y  $605 - 550 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Los **espectros electrónicos** de los compuestos estudiados (Tabla 15) corresponden a la norma habitual para los complejos de vanadilo y pueden interpretarse en función del esquema de Ballhausen-Gray aceptando un índice de coordinación cinco para el átomo de vanadio y una estructura central del complejo de pirámide de base cuadrada.

Todos los complejos  $\text{VOL}_2$  presentan dos bandas en zona visible que atribuimos a las transiciones  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  ó  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$  (Banda I) y  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$  ó  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (Banda II), sensibles al carácter de doble enlace  $\text{V}=\text{O}$  y a la mayor o menor intensidad de unión del metal a los ligandos. Los complejos con BHBH, BCH y BFPH presentan un hombro entre 24,51 y 20,96 kK que atribuimos a una transición  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{A}_1$ .

En zona ultravioleta se observan una serie de bandas que atribuimos a transiciones intraligando.

TABLA 14: Asignaciones para los espectros infrarrojos de los complejos de vanadio con aroilhidrazonas de fórmula  $VO_L_2$

COMPLEJO	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-O}$	$\nu_{(C-O-V)}$	$\nu_{N-N}$	$\nu_{V=O}$	$\nu_s V-O$	$\nu_a V-O$	$\nu_{N->V}$
VO(IAH) <sub>2</sub>	1597	1171	1365	1020	965	592	530	390
VO(IFEH) <sub>2</sub>	1600-1575	1157	1370	1030	955	565	525	347
VO(ICH) <sub>2</sub>	1615-1587	1173	1350-1380	1015	977	565	510	350
VO(IFPH) <sub>2</sub>	1610-1575	1147	1375	1025	955	575	485	345
VO(BHBH) <sub>2</sub>	1610-1565	1287	1365	995	965	600	510	320
VO(BAH) <sub>2</sub>	1612-1575	1262	1427	1030	970	605	470	370
VO(BCH) <sub>2</sub>	1615-1595	1300	1380	995	970	570	435	345
VO(BFPH) <sub>2</sub>	1630-1590	1295	1375	970	895	550	420	395



TABLA 15: Asignaciones para los espectros electrónicos de los complejos de vanadio con aroilhidrazonas de fórmula  $VO_L_2$ 

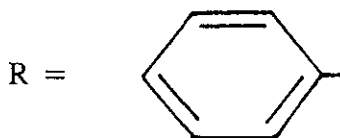
COMPLEJO	DISOLVENTE	ASIGNACION kK ( $\epsilon$ )			
		${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$	INTRALIGANDO
VO(IAH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12,74 (33)	18,62 (52)	—	26,84 (9386) h 31,39 (31485) 37,31 (20913)
VO(IFEH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,64 (83)	19,19 (223)	—	26,63 (2266) h • 33,22 (13054) 36,49 (15488) 43,76 (20749)
VO(ICH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,27 (74)	18,71 (98)	—	26,11 (27532) 30,21 (51737) 35,21 (26981) h
VO(IFPH) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13,44 (74)	19,74 (99)	—	26,63 (2080) h • 33,22 (12996) 36,43 (15076) 43,86 (20585)
VO(BHBH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	12,67 (50)	18,00 (66)	24,37 (120) h	31,54 (27209) 32,78 (24040) 38,24 (10708)
VO(BAH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	12,87 (181)	16,77 (187)	—	30,21 (18480) 34,42 (21225) 35,33 (21260)
VO(BCH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	13,19 (54)	16,73 (63)	24,51 (960)	25,87 (11907) 28,57 (24872) 34,24 (22083)
VO(BFPH) <sub>2</sub>	Dimetilformamida	13,03 (91)	19,23 (234)	20,96 (228) h	25,97 (1196) • 33,67 (7881) 37,10 (14089)

\* Transferencia de carga.

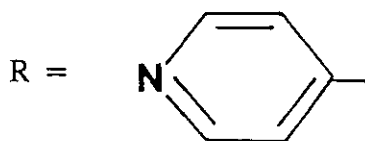
## **CONCLUSIONES**

1º) Utilizando técnicas de síntesis originales se han sintetizado una serie de complejos de oxovanadio (IV) con dos tipos de ligandos oxígeno - nitrógeno dadores:

-ARILHIDRAZIDAS :  $R-CO-NH-NH_2$



Benzoilhidrazida (BH)



Isonicotilhidrazida (INH)

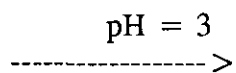
- AROILHIDRAZONAS :  $R-CO-NH-N=CH-R'$ .

Estos ligandos se han sintetizado mediante la reacción de las hidrazidas anteriores con los siguientes aldehídos :

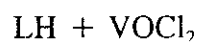
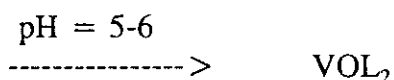
- Etanal
- Propanal
- Benzaldehido
- 4-Hidroxibenzaldehido
- 4-Metoxibenzaldehido (aldehido anísico)
- 2-Feniletanal
- 3-Fenil-2-eno-propanal (aldehido cinámico)
- 3-Fenilpropanal

Las aroilhidrazonas sintetizadas son estables en condiciones normales. Su estudio por espectroscopía infrarroja y electrónica así como su análisis elemental muestran datos concordantes con los esperados teóricamente.

- 2º) La coordinación de los ligandos en su forma ceto y con relación 1:1 está favorecida cuando la reacción se lleva a cabo a pH=3, dando lugar a compuestos de tipo:



Si la reacción se lleva a cabo a pH = 5 ó 6, el ligando se coordina en su forma enólica dando lugar a complejos neutros con relación 2:1 ligando - metal:



En estos últimos se obtiene mejor rendimiento si se utiliza el sulfato de vanadilo como sal inorgánica de partida.

- 3º) Los tres tipos de complejos se aíslan tanto con la isoniazida como con la benzoilhidrazida.
- 4º) Todas las hidrazonas derivadas de la isonicotilhidrazida por reacción con  $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  a pH=3 se coordinan al átomo de vanadio en su forma ceto, dando lugar a complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , mientras que solo tres derivadas de la benzoilhidrazida van a dar lugar a este tipo de compuestos (BEH, BPH y BCH).

Si la reacción se lleva a cabo con una solución etanólica de  $\text{VOCl}_2$ , a  $\text{pH}=3$ , se obtienen complejos con las aroilhidrazonas derivadas, tanto de la BH como de la INH, de los aldehídos : propanal, benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído y 3-fenil-2-eno-propanaldehído, y solamente en el caso de la BH también con el etanaldehído.

- 5º) Complejos neutros de relación 2:1 ligando metal, se han aislado a  $\text{pH}=6$ , a partir de las hidrazonas derivadas de los aldehídos anísico, cinámico y 3-fenilpropanal con ambas hidrazidas. También, en el caso de la BH con el 4-hidroxibenzaldehído y en el de la INH con el feniletanaldehído.
- 6º) Los complejos de relación 1:1 presentan valores de conductividad molar entre 257 y  $116 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que indica una naturaleza electrolítica de los mismos. Sin embargo, en los de relación 2:1 dichos valores son muy bajos ( $< 5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ), pudiendo asignar a dichos complejos un carácter neutro.
- 7º) Las medidas de susceptibilidad magnética, realizadas a temperatura ambiente, nos indican que todos los compuestos son paramagnéticos, con valores de  $\chi_m$  positivos; los valores de  $\mu$  anómalos a temperatura ambiente de algunos complejos, inferiores al que corresponde a un electrón desapareado (1,7 M.B), podemos considerarlos como consecuencia de una deslocalización de la densidad electrónica "d" en la estructura conjugada de los ligandos, así como a los efectos inductivos del cloro, ya que en función de los datos espectroscópicos obtenidos dichos compuestos presentan una estructura monómera.
- 8º) Los espectros infrarrojos de los ligandos registran principalmente las bandas correspondientes a los modos de vibración de los enlaces del grupo  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{}$ . Dichas frecuencias se observan a menores valores en las aroilhidrazonas que en las aroilhidrazidas de partida.

- 9º) En los espectros infrarrojos de los complejos 1:1, las bandas correspondientes a la vibración del enlace C=O y la del enlace C-N más la de flexión NH se desplazan hacia menores frecuencias en relación al ligando libre. Este hecho, junto con el debilitamiento del enlace N-N debido a la donación del grupo NH terminal o -N= (azo) hacia el átomo de vanadio indica la coordinación del ligando en su forma ceto.
- 10º) La existencia en los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  del anión  $\text{SO}_4^{2-}$  queda reflejada en el espectro infrarrojo de los mismos por una serie de bandas intensas a  $835 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones de tensión de dicho grupo cuando este actúa como bidentado.
- En los complejos de fórmula general  $[\text{VO}(\text{LH})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  la unión del cloro al átomo de vanadio queda reflejado en los espectros infrarrojos por la presencia de una banda entre  $355 - 255 \text{ cm}^{-1}$  de baja intensidad correspondiente al enlace V-Cl.
- 11º) En el espectro infrarrojo de los complejos 2:1,  $\text{VOL}_2$ , se observan las bandas correspondientes a los enlaces C=N y C-O. Dichas bandas no se observan en el espectro i.r. del ligando libre. Esto junto al registro de las bandas asignadas a los enlaces C-O-V y N→V confirman la actuación de los ligandos en su forma enólica y la formación de un anillo quelato pentagonal.
- Así mismo estos compuestos registran dos bandas correspondientes a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del enlace V-O
- En todos los complejos se observa una banda intensa entre  $1000 - 900 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos al enlace V=O.
- 12º) Los espectros electrónicos de los complejos de acuerdo con el esquema de Ballhausen-Gray para los complejos de vanadilo, nos permiten asignar un índice de coordinación cinco para el átomo de vanadio con una estructura central del complejo de pirámide de base cuadrada para los compuestos de fórmula  $[\text{VO}(\text{LH})\text{SO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VOL}_2$ .

Para los complejos de fórmula  $[\text{VO}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dicho esquema parece indicar en algunos casos un índice de coordinación seis con una estructura octaédrica.

## **BIBLIOGRAFIA**



1. M. Pasquaci, F. Marchetti, C. Floriani; *Inorg. Chem.* 18: 2401 (1979).
2. K.P. Callahan, E.J. Duran; *Inorg. Chem.* 19: 3211 (1980).
3. D.A. Rice; *Coord. Chem. Rev.* 45: 67 (1982).
4. M.R. Caira, J.M. Haigh, L.R. Nassimbeni; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 3171 (1972).
5. J. Martínez, A. Martínez y A. Doadrio; *Thermochim. Acta* 140, 179-189 (1989).
6. N.J. Stoklosa, J.R. Wasson, B.J. Mc Kornick; *Inorg. Chem.* 13, 592 (1974).
7. C.E. Manix, A.P. Zipp; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 59 (1979).
8. A. L. Doadrio Villarejo, A. Doadrio, R. Lozano, C.V. Ragel; *Anales de Química* 77B, 50 (1981).
9. R.D. Henry, P.C.M. Michel, J.E. Prue; *Inorg. Chem. Acta* 31, 125 (1973).
10. V.V. Zelentsov; *Russ. J. Inorg. Chem.* 7, 670 (1962).
11. *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 7 pag. 118-119 (1966).
12. A.P. Ginsberg, E. Koubeck, H.J. Williams; *Inorg. Chem.* 11: 1591 (1972).
13. T.M. Aminabhvi, N.S. Biradar, S.D. Angadi, W.E. Rudzinski; *Inorg. Chim. Acta* 118, L-17 (1986).
14. R.S. Drago, T.C. Kuechler, M. Kroeger; *Inorg. Chem.* 18, 2337 (1979).
15. D.K. Rastogi, S.K. Shani, V.B. Rana, K. Due, S.K. Dua; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 21 (1979).
16. A. Syamal; *Coord. Chem. Rev.* 16, 309 (1975).
17. J. Selbin, L.H. Holmes, S.P. Mc Glynn; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1359 (1963).
18. D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 207 (1968).
19. N.S. Al-Niami, A.R. Al-Karaghoul, S.M. Aliwi, M.G. Jalhoam; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 283 (1974).
20. A. Pasini, M. Gullotti; *J. Coord. Chem.* 3, 319 (1974).

21. B.R. Havinale, I.B. Pujal; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 2689 (1981).
22. A. Syamal, K.S. Kale; *Inorg. Chem.* 18, 992 (1979).
23. N.D. Chasteen, R.L. Belford, J.C. Paul; *Inorg. Chem.* 8, 408 (1969).
24. J. Selbin, G. Maus, D.L. Johnson; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1735 (1967).
25. J. Martínez, R. Lozano, A. Martínez, A. Doadrio; *An. Quim.* 79B, 486 (1983); 80, 271 (1984).
26. A. Doadrio, J. Martínez; *An. Quim.* 73, 956 (1977).
27. R.P. Henry, P.C.H. Mitchell, J.E. Prue; *Inorg. Chim. Acta* 7, 125 (1973).
28. R. Lozano, J. Martínez, J. Roman, A. Martínez, A. Doadrio; *Polyhedron* 5, 1341 (1986).
29. C.J. Ballhausen, H.B. Gray; *Inorg. Chem.* 1, 111 (1962).
30. N.S. Biradar, V.L. Roddabasanagoudar, T.M. Aminabhavi; *Polyhedron* 3, 575 (1984).
31. D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 297 (1965).
32. D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 2277 (1966).
33. J. Selbin; *Coord. Chem. Rev.* 1, 293 (1966).
34. K.S. Patel, G.A. Kolanole; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3107 (1981).
35. O. Piovesana, J. Selbin; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 433 (1969).
36. K. Ramaiah, D.F. Martin; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1663 (1965).
37. H.J. Stoklosa, J.R. Wasson, B.J. McCormick; *Inorg. Chem.* 13, 592 (1974).
38. S. Kher, S.K. Shani, V. Kumari, R.N. Kapoor; *Inorg. Chim. Acta* 37, 121 (1979).
39. N.D. Chasteen, R.L. Belford, J.C. Paul; *Inorg. Chem.* 8, 408 (1969).
40. B.S. Jandhyala, G.J. Hom; *Physiological and pharmacological properties of vanadium. Life Sciences Vol* 33: 1325 (1983).

41. M. Hoch, R. Rehder, C. Weidemann; *Inorg. Chim. Acta* 92, L5 (1984).
42. J.F. Escanero; *Revista de la Sociedad Española de Química Clínica* 11 : 119-122 (1992).
43. P. Frank, R.M.K. Carlson, K.O. Hodgson; *Inorg. Chem.* 25: 470 (1986).
44. N.D. Chasteen, E.M. Lord, H.J. Thompson, J.K. Grady; *Biochim. Biophys. Acta* 884 (1): 84 (1986).
45. A. Doadrio López. *Química Bioinorgánica*. Ed. LAEF. (1987). Cap. IX.
46. A. Butler, S.M. Parsons, S.K. Yamagata, R.I. de la Rosa; *Inorg. Chim. Acta* 163: 1 (1989).
47. P.L. Maekinen; *J. Invest. Dermatol.* 85 : 118 (1985).
48. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.M. McCleverty; *Comprehensive Coordination Chemistry*. Pergamon Press. Oxford. Vol 6: pg 665 (1987).
49. L.D. Cantley, L. Josephson, R. Warner, M. Yanagisawa, C. Lechene, G. Guidotti; *The journal of biological chemistry* 252, 7421 (1977).
50. F.A. Cotton, G. Wilkinson; *Advanced Inorganic Chemistry*. 5a. ed. pg. 1375,(1988).
51. R.R. Everett, A. Butler; *Inorg. Chem.* 28: 395 (1989).
52. G. Micera, S. Deiana, A. Dessi, A. Pusino, C. Gessa; *Inorg. Chim. Acta* 120: 49 (1986).
53. G. Micera, A. Dessi; *J. Inorg. Biochem.* 35: 71 (1989).
54. S. Bencosme, M. Labady, C. Romero; *Inorg. Chim. Acta* 123: 15 (1986).
55. P. Domiano, C. Pelizzi, G. Predieri, C. Vignali, G. Palla; *Polyhedron* 3: 281 (1984).
56. M.A. Yongxiang, Z. Gang; *Polyhedron* 7: 1101 (1988).
57. A.K. Jain, R.N. Goyal, D.D. Agarwal; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43: 2005 (1981).
58. D.K. Rastogi, S.K. Sahni, V.B. Rana, S.K. Dua; *J. Coord. Chem.* 8: 97 (1978).
59. S.R. Patil; U.N. Kantak, D.N. Sen; *Inorg. Chim. Acta* 63: 261 (1982).

60. M. Nonoyama, M. Sugimoto; *Inorg. Chim. Acta* 35: 131 (1979).
61. K.K. Narang, A. Aggarwal; *Inorg. Chim. Acta* 9: 137-142 (1974).
62. M.F. Iskander, S. Saddeck; *Inorg. Chim. Acta* 22: 141 (1977).
63. L. Sacconi; *J. Am. Chem. Soc.* 76: 3400 (1954).
64. L.J. Bellamy; *The infrared spectra of complex molecules*. Vol 1. 3<sup>a</sup> Ed. pg 231 (1975).
65. R.C. Aggarwal, A. Bahadur; *Ind. J. Chem.* 7: 1038 (1969).
66. M.A. Yongxiang, Z. Gang; *Polyhedron* 7: 1101 (1988).
67. Z. Gang, L. Feng, X. Jishan, M. Yongxiang; *Polyhedron* 7: 393 (1988).
68. Z. Gang, M.A. Yongxiang; *Polyhedron* 10: 2185 (1991).
69. M. F. Iskander, L. Sayed, M.A. Lasheen; *Inorg. Chim. Acta* 16: 147 (1976).
70. M.F. Iskander, S. Saddeck; *Inorg. Chim. Acta* 22: 141 (1977).
71. D.K. Rastogi, S.K. Dua, V.B. Rana, S.K. Sahni; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40: 1323 (1978).
72. T.A. Tossidis, C.A. Bolos; *Inorg. Chim. Acta* 112: 93 (1986).
73. W. Radecka-Paryzek, E. Jankowska, E. Luks; *Polyhedron* 7: 439 (1988).
74. N.S. Biradar, S.D. Angadi; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38: 1407 (1976).
75. K.M. Ibrahim, M.M. Bekheit, G.M. Abu El-Reash, M.M. Mostafa; *Polyhedron* 5: 1635 (1986).
76. A. El-Dissouky, A.M. Hindawey, A. Abdel-Salam; *Inorg. Chim. Acta.* 119: 207 (1986).
77. L.G. Gouy; *Comp. Rend.* 109: 935 (1989).
78. N.F. Curtis; *J. Chem. Soc.* 3: 147 (1961).
79. P.W. Selwood; *Magnetochemistry*, Interscience N.Y. (1956) pg. 178.

80. G. Brauer; Química Inorgánica Preparativa; Ed. Reverté S.A. 1958, pg. 759.
81. L. J. Bellamy. "The Infrared Spectra of Complex Molecules". Vol. 1, 3<sup>a</sup>, ed. Chapman and Hall, London.(1975).
82. S. K. Sengupta, S. K. Sahni y R. N. Kapoor; J. Coord. Chem., 12, 113 (1982).
83. M. Mikami, I. Nakagawa y T. Schimanonchi; Spectrochim. Acta, 25.A, 365 (1969)
84. K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds". 4<sup>a</sup> ed. Wiley Interscience 1986.

Presidentes  
Dr. M. Vallés Ripá

Vocales:  
Dr. J. L. Muñoz Peláez-Rollestar  
Dr. V. Elorza Herrero  
Dr. L. Soto Turo

Secretario:  
Dr. R. Jiménez Aparicio

M. Vallés

J. Elorza

R. Jiménez

J. L. Muñoz Peláez

Excmo., en el día de hoy, el Tribunal que en  
orden se expresa, para (pagar esta cuota doctoral),  
acordó por UNANIMIDAD calificarla  
de APTO "CUM LAUDE"

Madrid, 12 de JULIO de 1999

El Secretario del Tribunal

[Signature]