An. Real Acad. Farm. 1984, 50 : 727-738

Espectros infrarrojos y electrónicos de complejos de V(IV) con ligandos ditiocarbamatos

por

A. L. DOADRIO VILLAREJO, C. V. RAGEL Y A. DOADRIO
Departamento de Química Inorgánica y Analítica. Facultad de Farmacia
Universidad Complutense. Madrid 28003

Resumen

En el presente trabajo, se ha realizado la asignación de bandas en el espectro I.R., de una serie de ditiocarbamatos de V(IV), de fórmula general $(RNCS_2)_2VO$, donde R = dietil, din-propil, diisopropil, din-butil, diiso-butil, diciclohexil, ciclohexil, piperidin, pirrolidin y morfolin, correspondientes a los enlaces V = O (ν_s = 950-1000 cm^{-1}), V-S (ν_a = 390-370 cm^{-1}, ν_s = 340-380 cm^{-1}), C = N (ν = 1515-1480 cm^{-1}) y C-S (ν = 1150-1130 cm^{-1}), comparando los resultados obtenidos en la variación del grupo R con el fin de establecer la influencia de los posibles efectos de impedimento estérico o de resonancia de los ligandos en dichas bandas. Así mismo, hemos asignado las bandas que se registran en el espectro electrónico, obteniendo una correlación entre el desplazamiento de la banda $b_2 \rightarrow e^*_\pi$ y la ν_s V = O.

Summary

In this work, we studied the I.R. spectra, of ten vanadiun (IV) complexes with substituted dithiocarbamates, of general formula $VO(RNCS_2)_2$, were R = diethyl, din-propyl, diiso-propyl, din-butyl, diiso-butyl, dicyclohexil, cyclohexil, piperidine, pirrolidine and morpholine. We have assigned the following bands: ν_s V = O (950-1000 cm^{-1}), ν_a V-S (390-370 cm^{-1}), ν_s V-S (340-380 cm^{-1}), ν C = N (1515-1480 cm^{-1}) and ν C-S (1130-1150 cm^{-1}), and the effects wich varying the R groups have on the V = O, C = N and C = S stretching frecuencies are discusssed. Also, we have assigned the bands in the electronic spectra, fiding a correlation in the place of the bond $b_2 \rightarrow e^*_\pi$ and the ν_s V = O stretching frequence.

Introduccion

En trabajos anteriores hemos descrito la obtención y caracterización de diversos ditiocarbamatos metálicos (1 – 5).

McCormick (6,7), Vigee (8) y otros autores (9 – 11) sintetizan distintos ditiocarbamatos de V(IV) con diferentes ligandos, así como los aductos que forman con piridina, sin que exista acuerdo sobre el tipo de estructura en estos últimos.

Los radicales R de los complejos de ditiocarbamatos, juegan un importante papel en el comportamineto electrónico de estos, de tal manera que in-

crementando la capacidad de movilidad electrónica del grupo NR_2 se fuerza una mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre, por la vía del sistema π y en dirección al átomo metálico. Cotton (12) estableció que la estereoquímica del complejo, el estado de oxidación y tipo de ión metálico, también tienen un importante papel en el comportamiento del ligando ditiocarbamato. Posteriormente, Coucouvanis (13), concluye que en los ditiocarbamatos de Ni (II), los grupos R y R', aumentan la capacidad donadora de electrones, siendo el efecto del radical R sobre el ligando, de resonancia y no de efecto inducido como expone Cotton.

Todo ello hace que radicales unidos a los ditiocarbamatos metálicos, puedan ejercer un influencia considerable sobre los enlaces que se establecen entre el metal y el ligando, que se deben manifestar por desplazamientos de frecuencias en la banda correspondiente al enlace V = O terminal en el espectro I.R., que es la más sensible a las variaciones en los enlaces de los ligandos.

Por todo ello, en este trabajo, hemos realizado una comparación de los espectros infrarrojos de una serie de ditiocarbamatos de V(IV) de cadena lineal, ramificada y cíclica, asignando las bandas correspondientes a los enlaces V = O, V-S, C = N y C-S, estudiando todos los posibles efectos.

Además, hemos realizado la asignación de bandas en el espectro electrónico de los ditiocarbamatos de V(IV), obteniendo una correlación entre la frecuencia de la banda $b_2 \rightarrow e^*_\pi$ y el desplazamiento que se registra en la banda V = O en el espectro I.R., con las variaciones en el tipo de radical empleado.

Parte Experimental

Materiales.

Se ha utilizado $VOSO_4 . 5H_2O$, hidróxido potásico, alquil, dialquil y cicloalquil aminas, productos comerciales, calidad de síntesis Merck. Las sales potásicos de los ligandos se han obtenido previamente por un método descrito (1). Los disolventes utilizados para obtener los complejos son de grado analítico Merck. Las disoluciones para los espectros de absorción se han preparado con CH_2Cl_2 Merck-Uvasol.

Métodos.

El análisis elemental (C, H y N) se ha efectuado por un método microanalítico en un autoanalizador Perkin Elmer modelo 240. El contenido de vanadio se ha determinado por espectrofotometría de absorción atómica, en un aparato Perkin Elmer 430, previa digestión de la muestra con una mezcla de H_2SO_4 conc. y HNO_3 conc. (50%). Los datos analíticos se muestran en la Tabla I.

Las medidas de susceptibilidades magnéticas han sido realizadas a temperatura ambiente por el método de Gouy en una balanza Mettler H 51-AR, a la que se le acopló un electroimán Oxford, fabricado por Oxford Instrument, utilizando como patrón $Ni(en)_3S_2O_3$ y empleando las tablas de Pascal para corregir las susceptibilidades del ligando. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla II.

TABLA I

Datos analíticos de los ditiocarbamatos de V(IV).

Compuesto	% Calculado				% Obtenido			
	C	H	N	V	C	H	N	V
$VO((C_2H_5)_2NCS_2)_2$	33,05	5,50	7,71	14,04	33,74	5,41	7,32	14,35
$VO((C_3H_7)_2NCS_2)_2$	40,09	6,68	6,68	12,17	40,93	6,32	6,41	11,83
$VO((i\text{-}C_3H_7)_2NCS_2)_2$	40,09	6,68	6,68	12,17	40,61	6,55	6,23	12,58
$VO((C_4H_9)_2NCS_2)_2$	45,47	7,57	5,89	10,73	46,03	7,08	5,74	10,10
$VO((i\text{-}C_4H_9)_2NCS_2)2$	45,47	7,57	5,89	10,73	45,18	7,15	6,23	9,69
$VO(C_5H_{10}NCS_2)_2$	37,20	5,16	7,23	13,17	37,83	5,34	7,34	13.37
$VO(C_4H_8NCS_2)_2$	33,42	4,45	7,79	14,20	34,01	4,12	7,65	14,02
$VO(OC_4H_8NCS_2)_2$	30,69	4,09	7,16	13,04	31,10	4,53	6,67	13,48
$VO((C_6H_{11})_2NCS_2)_2$	53,88	7,59	4,83	8,80	54,22	7,18	4,28	7,92
$VO(C_6H_{11}NHCS_2)_2$	4048	5,78	5,78	12,28	40,96	5,39	5,93	12,85

Los espectros infrarrojos se han registrado en un aparato Perkin Elmer 283, por la técnica de la pastilla de BrK.

Los espectros electrónicos se han realizado en un aparato Beckman DK 2A

Obtenciones

La obtención de estos compuestos se ha realizado por reacción de sulfato de vanadilo y el ligando potásico en medio acuoalcohólico a pH = 4–5 con las variaciones específicas que a continuación se indican.

$VO((C_2H_5)_2NCS_2)_2$. Se prepara una disolución de 2,81g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,0111 moles) en 25 ml. de agua caliente, una vez disueltos se agrega poco a poco a otra que contiene 5 g. (0,022 moles) de dietil ditiocarbamato sódico en 25 ml de agua destilada y 25 ml de etanol, en continua agitación. Se obtiene así un compuesto verde grisáceo que se separa por filtración a vacío en placa filtrante. Se lava con 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico sucesivamente. Se deseca sobre P_2O_2.
El rendimiento fue de 6 g.

$VO((C_3H_7)_2NCS_2)_2$. Se pesan 2,94 g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,0116 moles) y se disuelven en 25 ml de agua caliente, se añaden 35 ml de alcohol etílico y la mezcla resultante se añade poco a poco a otra disolución que contiene 5 g. (0,0232 moles) de din-propil ditiocarbamato potásico disueltos en 25 ml de de agua y 25 ml de etanol, obteniendo así un precipitado verde oscuro que se aisla por filtración a vacío. Se lava sucesivamente con unos 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico y se desca sobre P_2O_5.
El rendimiento fue de 5,5 g.

TABLA II

Medidas de susceptibilidades magnéticas de los ditiocarbamatos de V (IV)

	$X \cdot 10^{-6}$ (cgs)	$X_M \cdot 10^{-6}$ (cgs)	$X_{M'} \cdot 10^{-6}$ (cgs)	μ (MB)	T(°C)	I(amp)
$((C_2H_5)_2NCS_2)_2VO$	2,9083	1052,7256	1244,7061	1,27	22	2
	3,0964	1124,5658	1323,7261	1,77	22	2
	3,1181	1131,4996	1323,7261	1,77	22	2
$((C_3H_7)_2NCS_2)_2VO$	1,7985	752,4310	980,9332	1,52	19	2
	1,9217	804,7899	1033,3124	1,56	19	2,2
	1,8265	765,4322	993,9675	1,53	19	2,4
$((i\text{-}C_3H_7)_2NCS_2)_2VO$	2,1329	895,7100	1124,2335	1,63	20	2
	1,7200	822,9262	1100,6229	1,61	19	2,2
	1,6475	782,2792	1059,9735	1,58	19	2,4
$((i\text{-}C_4H_9)_2NCS_2)_2VO$	1,6722	795,7813	1073,4825	1,59	19	2,
	1,7200	822,9262	1100,6229	1,61	19	2,2
	1,6475	782,2792	1059,9735	1,58	19	2,4
$((C_4H_9)_2NCS_2)_2VO$	1,6341	778,6423	1056,3427	1,58	20	2
	1,7249	819,1257	1096,8243	1,61	20	2,2
	1,6899	805,5731	1083,2748	1,60	20	2,4
$(C_5H_{10}NCS_2)_2VO$	1,9635	762,1528	955,2483	1,51	23	2
	2,1085	813,2669	1006,3524	1,55	23	2,2
	2,2038	852,6055	1045,3269	1,58	23	2,4
$(C_4H_8NCS_2)_2VO$	2,2503	810,0633	979,4321	1,54	27,2	2
	2,3261	835,8529	1005,2243	1,56	27,2	2,2
	2,3628	849,2656	1018,6322	1,57	27,2	2,4
$(OC_4H_8NCS_2)_2VO$	2,1892	852,6993	1031,2824	1,58	27,2	2
	2,0823	813,6693	992,2531	1,55	27,2	2,2
	2,1113	826,7198	1005,3129	1,56	27,2	2,4
$((C_6H_{11})_2NCS_2)_2VO$	1,3645	791,1427	1126,5549	1,64	23	2
	1,2937	750,3029	1085,7152	1,61	23	2,2
	1,3449	777,4264	1112,8328	1,63	23	2,4
$(C_6H_{11}NHCS_2)_2VO$	2,1369	887,6992	1097,3618	1,63	27,2	2
	2,0711	860,8529	1070,5263	1,61	27,2	2,2
	2,1725	901,2008	1110,8765	1,64	27,2	2,4

$VO((i\text{-}C_3H_5)_2NCS_2)_2$. Se preparan la siguientes disoluciones: 2,94 g. (0,0116 moles) de $SO_4VO.5H_2O$ en 25 ml de agua caliente y 25 ml de etanol y por otra patre, 5 g. (0,0232 moles) de diisopropil ditiocarbamato potásico en unos 25 ml de agua destilada y 25 ml de alcohol etílico. Se agrega la disolución del ligando sobre la del vanadio con contínua agitación. Se filtra a vacío para separar el compuesto verde grisáceo así obtenido. Se lava sucesivamente con unos 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico y se deseca sobre P_2O_5.
El rendimiento fue de 6 g.

$VO((C_4H_9)_2NCS_2)_2$. Partimos de 2,46 g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,0097 moles) disueltos en unos 30 ml de agua caliente y 30 ml de etanol y lo añadimos agitando contínuamente a otra formada por 5 g. de din-butil ditiocarbamato potásico (0,0194 moles) en unos 30 ml de agua destilada y 30 ml de alcohol etílico. El precipitado verde oscuro así obtenido se separa por filtración a vacío. Se lava con 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol, 15 ml de éter etílico. Se deseca sobre P_2O_5.

$VO((i\text{-}C_4H_9)_2NCS_2)_2$. A una disolución formada por 5 g. de diisobutil ditiocarbamato potásico (0,0194 moles) disueltos en 35 ml de agua destilada y 35 ml de alcohol etílico se le agrega agitando otra que se obtienen al disolver 2,46 g. (0,0097 moles) de $SO_4VO.5H_2O$ en 25 ml de agua destilada caliente y una vez frío 25 ml de etanol. De esta manera se consigue obtener un compuesto verde oscuro que se separa por filtración a vacío en placa filtrante. Se lava sucesivamente con unos 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico. Dejamos desecar sobre P_2O_2.
El rendimiento fue de 3,9 g.

$VO(C_5H_{10}NCS_2)_2$. Se parte de una disolución de 3,18 g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,0125 moles) en unos 35 ml de agua caliente y unos 30 ml de etanol, se enfría y se añade agitando continuamente a otra disolución preparada anteriormente con 5 g. (0,02513 moles) de piperidin ditiocarbamato potásico en 50 ml de una mezcla de etanol y agua 1:1, obteniendo un precipitado verde grisáceo que se separa por filtración a vacío en placa filtrante. Se lava con unos 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico. Se deseca sobre P_2O_5.
Rendimiento: 6,2 g.

$VO(C_4H_8NCS_2)_2$. Una disolución de 2,79 g de $SO_4VO.H_2O$ (0,0110 moles) en 25 ml de agua caliente y 25 ml de etanol, se enfría y se añade otra disolución de 5 g. de pirrolidin ditiocarbomato potásico (0,022 moles) disueltos en 25 ml de agua destilada y 25 ml de alcohol etílico. El compuesto grisáceo que se obtiene, se separa por filtración a vacío, se lava con unos 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico y lo dejamos desecar sobre P_2O_5.
El rendimiento fue de 5,5 g.

$VO(OC_4H_8NCS_2)_2$. Se prepara una disolución de 2,8 g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,011 moles) en 25 ml de agua caliente, una vez disueltos se añaden 25 ml de alcohol etílico; esta disolución se agrega poco a poco a otra que contiene 4 g. de morfolin ditiocarbamato potásico (0,022 moles) agitando contínuamente. Se obtiene así un compuesto gris que se separa por filtración a vacío en placa filtrante. Se lava con 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico sucesivamente. Dejamos desecar sobre P_2O_5.
El rendimiento fue 5,8 g.

$VO((C_6H_{11})_2NCS_2)_2$. Se pesan 2,45 g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,00968 moles) y se disuelven en 25 ml de agua caliente; se añaden 25 ml de alcohol etílico y la mezcla resultante se agrega poco a poco a otra disolución que contiene 5 g. de diciclohexil ditiocarbamato potásico (0,01936 moles) disueltos en 25 ml de agua destilada y 25 ml de etanol obteniendo así un precipitado gris que se aisla por filtración a vacío. Se lava dicho compuesto sucesivamente con unos 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico Se deseca sobre P_2O_5.
Rendimiento: 4,6 g.

$VO(C_6H_{11}NHCS_2)_2$. Partimos de 2,37 g. de $SO_4VO.5H_2O$ (0,00936 moles) disueltos en unos 30 ml de agua caliente y 30 ml de alcohol etílico y lo añadimos agitando contínuamente a otra disolución formada por 4 g. de ciclohexil ditiocarbamato potásico (0,0187 moles) en unos 60 ml de una disolución hidroalcoholica 1:1. El precipitado verde así otenido se separa por filtración a vacío. Se lava sucesivamente con 300 ml de agua destilada, 15 ml de etanol y 15 ml de éter etílico. Se deseca sobre P_2O_5.
El rendimiento fue de 4,1 g.

Solubilidades

Los complejos obtenidos por los métodos descritos son:
– Solubles en diclorometano, cloroformo y dimetilsufóxido.
– Parcialmente solubles en etanol y metanol.
– Insolubles en agua, tetracloruro de carbono y n-hexano.

Discusion de Resultados

Los complejos que hemos obtenido, se corresponden con una formulación monómera, LL_2VO, según los datos analíticos y de susceptibilidades magnéticas obtenidos.

En los espectros infrarrojos de los ditiocarbamatos de V(IV), se registra una banda muy intensa en la región de 950-1000 cm^{-1}, que atribuímos a la vibración de tensión simétrica del enlace V = O terminal, de acuerdo a lo registrado por otros autores (6–9) (11). El modo de vibración antisimétrico no se registra, probablemente por estar ocluído por fuertes vibraciones, en la zona de 1050-1100 cm^{-1}, debidas al ligando, donde previsiblemente debe registrarse la banda del modo antisimétrico.

TABLA III

Asignaciones de frecuencias para las bandas del espectro I. R.

	$\nu C=N$	$\nu C-S$	$\nu V=O$	$\nu V-S$ ν_a	ν_s
$[(C_2H_5)_2NCS_2]_2$ VO	1,515	1,130	950	390	380
$[(C_3H_7)_2NCS_2]_2$ VO	1,505	1,110	950	380	360
$[(i-C_3H_7)_2NCS_2]_2$ VO	1,490	1,110	980	370	---
$[(C_4H_9)_2NCS_2]_2$ VO	1,505	1,115	950	380	360
$[(i-C_4H_9)_2NCS_2]_2$ VO	1,490	1,100	000	380	---
$(C_5H_{10}NCS_2)_2$ VO	1,500	1,110	980	380	350
$(C_4H_8NCS_2)_2$ VO	1,480	1,150	980	380	350
$(OC_4H_8NCS_2)_2$ VO	1,495	1,100	985	375	355
$[(C_6H_{11})_2NCS_2]_2$ VO	1,480	1,140	990	380	340
$(C_6H_{11}NHCS_2)_2$ VO	1,500	1,140	980	390	350

En la Tabla III se muestran las asignaciones de frecuencias para las bandas registradas en el espectro I. R. de estos compuestos.

Las variaciones de frecuencia en la ν_s V = O, según el tipo de radical empleado en el ligando, puede servir para dar una idea del efecto que produce el radical R sobre los enlaces del ligando.

Nosostros observamos que los desplazamientos de frecuencias que se registran para la banda ν_sV = O en el espectro I. R., siguen el orden:

Di-isobutil > diciclohexil > morfolin > di-isopropil = piperidin =
1000 cm^{-1} 990 985 980

= pirrolidin = ciclohexil > di-nbutil = din-propil = dietil
980 950 950 (cm^{-1})

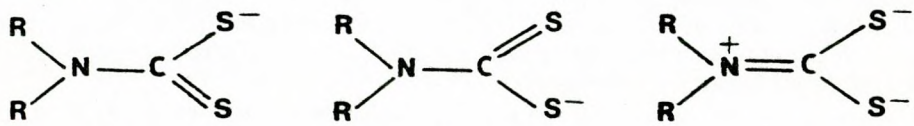
Parece ser en principio, que los efectos que más predominan en el desplazamiento de la banda V = O, son los de impedimento estérico, ya que los complejos con ligandos más voluminosos, como el diciclohexil y diisobutil, manifiestan desplazadas a mayores frecuencias la banda de enlace V = O, fortaleciendo por tanto el enlace múltiple entre el átomo central y el óxigeno terminal, al disminuir el orden de enlace entre el átomo de vanadio y los átomos donadores, consecuencia del impedimento estérico, ocurriendo lo contrario en el caso de los ligandos menos voluminosos como el dietil.

En el caso de los ligandos potencialmente donadores de electrones, que actúan como bases de Lewis, como morfolina, piperidina o pirrolidina, las diferencias observadas en el desplazamiento de la banda V = O es practicamente nula, lo que indica que el mayor o menor poder básico de estas no tiene influencia decisiva en el enlace V = O terminal y por tanto en el enlace del átomo central con el átomo donador de azufre, sino que más bien parece que al ser su impedimento estérico intermedio entre los radicales de cadena ramificada y los de cadena normal, es por lo que manifiestan frecuencias intermedias entre las tabuladas.

En cuanto al enlace V–S del ligando, registramos dos bandas, una correspondiente al modo simétrico, que atribuímos a una frecuecia de 380–340 cm^{-1} y otra al modo antisimétrico a 370–390 cm^{-1}. Estas frecuencias, son parecidas a las registradas en los xantatos de Ni, Cr, Co, Pd, y Pt (14), aunque no han sido asignadas en el caso de los ditiocarbamatos de V(IV). El desplazamiento de frecuencias para el enlace V–S en los ditiocarbamatos de V(IV) para los distintos radicales empleados sigue un orden más o menos inverso, al desplazamiento de frecuencias del enlace V = O, correspondiendo en este caso la mayor frecuencia al ligando menos voluminoso, el dietil, consecuencia de una menor unión del átomo donador del ligando dietil dtc al átomo central, ocurriendo al contrario en el caso de los ligandos más voluminosos.

Otras dos bandas que se registran en el espectro I.R. de estos complejos en la región de 1500 cm^{-1} y 1100 cm^{-1}, las asignamos a la presencia de los enlaces C = N y C–S respectivamente. En primer lugar, la posición de estados bandas puede servir para asignar la forma resonante que más contribuye en estos ditiocarbamatos metálicos.

Las formas resonantes posibles en los ligandos ditiocarbamatos son los siguientes.



contribuyendo en los ditiocarbamatos iónicos fundamentalmente las formas A y B, con formación de un orbital π deslocalizado, y por tanto de un sistema de electrones móviles, mientras en los ditiocarbamatos metálicos contribuye la forma C, con formación también de un sistema de electrones móviles, favorecidos por el hueco positivo del nitrógeno y por el sistema π deslocalizado del grupo CS_2.

De esta forma, tanto en los ditiocarbamatos iónicos como en los metálicos, se debe manifestar una sola banda C–S para el sistema CS_2, que además debe corresponder a un enlace intermedio entre un enlace doble y uno sencillo, consecuencia del deslocalizamiento π, probado por difracción de rayos X en los xantatos iónicos por Mazzi y Taddini (15). La frecuencia a la que se manifiesta el doble enlace C = O en los xantatos metálicos es alrededor de 1200 cm^{-1} y el enlace sencillo de alrededor de 1050 cm^{-1} (16), por ello nosotros asignamos el enlace C–S en los ditiocarbamatos de V(IV) a una fre-

cuencia de 1100–11150 cm^{-1}, que es tntermedia entre un doble enlace y uno sencillo (C–S), en contraposición con lo manifiesto por otros autores, que asignan la banda C–S a 620 cm^{-1} (8).

En cuanto al enlace C = N, aunque también es de prever una cierta deslocalización de carga electrónica en los ditiocarbamatos metálicos, debe ser de mayor orden de enlace que el C–N de los ditiocarbamatos iónicos, y por tanto las frecuencias a las que se registra este enlace en los dtc metálicos debe ser mayor que en los dtc iónicos.

En efecto, para los ditiocarbamatos iónicos registramos la banda C–N a una frecuencia de alrededor de 1450 cm^{-1}, mientras que en los ditiocarbamatos metálicos se encuentran desplazadas a mayores frecuencias (1480–1500 cm^{-1}).

Este sistema de electrones π móviles de los ditiocarbamatos de V(IV) puede verse influenciado por la variación de los radicales R en los ligandos, moficando los órdenes de enlace C–S o sobre todo C = N, bien por el efecto inducido que produzca el radical según Cotton (12) o por efecto de resonacia según Coucouvanis (13).

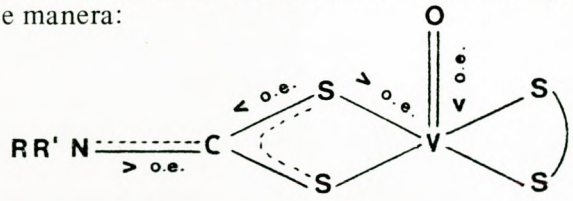
Nosostros encontramos que el orden de frecuencias para la banda C = N en los ditiocarbamatos de V(IV) sigue un orden:

dietil > dinpropil = dinbutil > piperidin = ciclohexil > morfolin >

> diisopropil = diisobultil > pirrolidin = diciclohexil

Es decir, que el complejo con el radical menos voluminoso, el dietil, manifiesta un mayor orden de enlace C = N, mientras que complejos de radicales más voluminosos como diciclohexil o diisobutil registran un menor orden de enlace, siguiendo el mismo orden de impedimento estérico que en el caso del enlace V–S (a excepción del radical pirrolidin), con lo que parece que el debilitamiento del carácter de doble enlace C = N, depende fundamentalmente del efecto de impedimento estérico en los radicales que hemos estudiado, mientras que el efecto inductivo –I que puede provocar el átomo de oxígeno del radical morfolin no parece que influya en el orden de enlace C = N.

El efecto genérico del radical R en los enlaces del complejo, se manifiesta de la siguiente manera:



Los radicales menos voluminosos, con menor impedimento estérico, producen un fortalecimiento del enlace C = N, aumentando el carácter de doble enlace de éste, con debilitamiento del sistema de electrones π del grupo CS_2 de la forma resonante del ligando, favoreciendo la unión V–S del ligando y debilitando la del átomo de vanadio al oxígeno terminal.

TABLA IV

Espectros electrónicos de los ditiocarbamatos de V(IV)

Compuesto	$b_2 \rightarrow b_1^*$	$b_2 \rightarrow e_\pi^*$	$b_2 \rightarrow a_1^*$	T. carga L–M	$n \rightarrow \pi$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$ $\nu(cm^{-1})$
VO $((C_2H_5)_2NCS_2)_2$	15290	16666	20661	24875 26809 29940	33112	38610	43859
VO $((C_3H_7)_2NCS_2)_2$	15151	16666	20408	25000 26455 30303	35714	38461	41666
VO $((i\text{-}C_3H_7)_2NCS_2)_2$	15197	16949	20241	27242 29673 33333	35714	38461	42553
VO $((C_4H_9)_2NCS_2)_2$	15267	16666	22727	26315 27777 31055	33333	34485	37037
VO $((i\text{-}C_4H_9)_2NCS_2)_2$	15243	17806	20833	24875 29069 32362	34364	38754	48543
VO $(C_5H_{10}NCS_2)_2$	15243	16949	20618	24875 28328 34482	38461	41666	48076
VO $(C_4H_8NCS_2)_2$	13698	18181	19230	27027 29850 32786	33557	39215	43859
VO $(OC_4H_8NCS_2)_2$	15384	–	19230	24390 27027 28571	31250	37037	39215
VO $((C_6H_{11})_2NCS_2)_2$	15197	17006	20408	24630 29069 34482	38022	42553	47619
VO $((C_6H_{11})NHCS_2)_2$	14285	–	19047	21739 28169 30303	33898	37735	42552

En los espectros electrónicos de los ditiocarbamatos de V(IV) que hemos obtenido, se registran cinco bandas en zona visible. Las tres primeras de bajo valor de ϵ , alrededor de 15000, 17000 y 20000 cm^{-1}, las atribuímos a transiciones d–d del tipo $b_2 \rightarrow b_1^*$, $b_2 \rightarrow e_\pi^*$ y $b_2 \rightarrow a_1^*$ respectivamente, aplicando el esquema de niveles energéticos propuesto por Selbin (17).

Los resultados obtenidos se dan en la Tabla IV.

Hemos observado que los complejos que manifiestan desplazadas a menores frecuencias la banda correspondiente a la transición $b_2 \rightarrow e_\pi^*$ registran desplazamientos a menores frecuencias de la banda del enlace V = O en el espectro I.R., lo que confirma la interacción del ligando sobre el enlace π del átomo central con el oxígeno terminal. En la Tabla V damos la comparación de los resultados para las dos bandas.

TABLA V

Comparación de las frecuencias correspondientes al enlace V = O y a la transición $b_2 \rightarrow e_\pi^*$.

	ν_s V = O	$\nu b_2 \rightarrow e_\pi^*$ (cm^{-1})
VO (dietil dtc)$_2$	950	16666
VO (din-propil dtc)$_2$	950	16666
VO (din-butil dtc)$_2$	950	16666
VO (ciclohexil dtc)$_2$	980	— — —
VO (piperidin dtc)$_2$	980	16949
VO (diiso-propil dtc)$_2$	980	16949
VO (pirrolidin dtc)$_2$	980	18181
VO (morfolin dtc)$_2$	985	— — —
VO (diciclohexil dtc)$_2$	990	17006
VO (diiso-butil dtc)$_2$	1000	17806

Otras dos bandas en zona visible alrededor de 24000 y 26000 cm^{-1}, las atribuímos a tranferencias de carga del ligando al metal.

En zona ultravioleta se registran cuatro bandas, a 29000–30000, 35000, 38000 y 41000–43000 cm^{-1}. La primera la atribuímos a una transferencia de carga del ligando al metal, y las tres últimas a transiciones intraligando, ya que se manifiestan en el espectro electrónico de los ditiocarbamatos potásicos a 27000, 34000 y 38000 cm^{-1} que se atribuyen a transiciones $n = \pi$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ respectivamente. El desplazamiento a mayores frecuencias de las transiciones $n \rightarrow \pi$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en los ditiocarbamatos de V(IV), confirman la interacción ecuatorial que deben producir los ligandos con el vanadio.

BIBLIOGRAFIA

(1) DOADRIO, A., Y DOADRIO VILLAREJO, A.: *An. Quim.*, 74, 1054 (1978).
(2) LOZANO, R., DOADRIO, A. L., ALARCON, E., ROMAN, J. Y DOADRIO, A.: *Revue de Chimie Minerale.* 20, 109 (1983).
(3) DOADRIO VILLAREJO, A. L., ALONSO, M. P., LOZANO, R. Y DOADRIO, A.: *An. Quim.* 79, 195 (1983).
(4) DOADRIO VILLAREJO, A. L., ALONSO, M. P., LOZANO, R. Y DOADRIO, A.: *Anales de LA Real Academia de Farmacia.* 49, 501 (1983).
(5) LOZANO, R., ALARCON, E., DOADRIO, A. L. Y DOADRIO, A.,: *Polyhedron.* 3,25 (1984).
(6) MCCORMICK, J.: *Inorg, Chem.* 7, 1965 (1968).
(7) MCCORMICK, J.: *Can. Jour. Chem.* 47, 4283 (1969).
(8) VIGEE, G. Y SELBIN, J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 3187 (1969).
(9) BEREMAN, R. D. Y NALEWAJEK, D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1313 (1978).
(10) CASEY, A. T. Y THAKERAY, J. R.: *Aust, J. Chem.* 27, 754 (1974).
(11) KWOKA, W., MOYER, R. O. Y LINDSAY, R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 1889 (1975).
(12) COTTON, F. A. Y CEVERTY, J. A.C.: *Inorg. Chem.* 3, 1398 (1964).
(13) COUCOUVANIS, D. Y FACKLER, J. P.: *Inorg. Chem.* 6, 2047 (1962).
(14) WATT, G. W. Y MCCCORMICK, B. J.: *Espectroquímica Acta.* 21, 753 (1965).
(15) MAZZI, F Y TADDINI, C.: *Z. Krist.* 118, 378 (1963).
(16) BLAKE, H. B., COTTON, WOOD, J. S.: *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3024 (1964).
(17) SELBIN, J.: *Coord. Chem. Rev.* 1, 293 (1966).