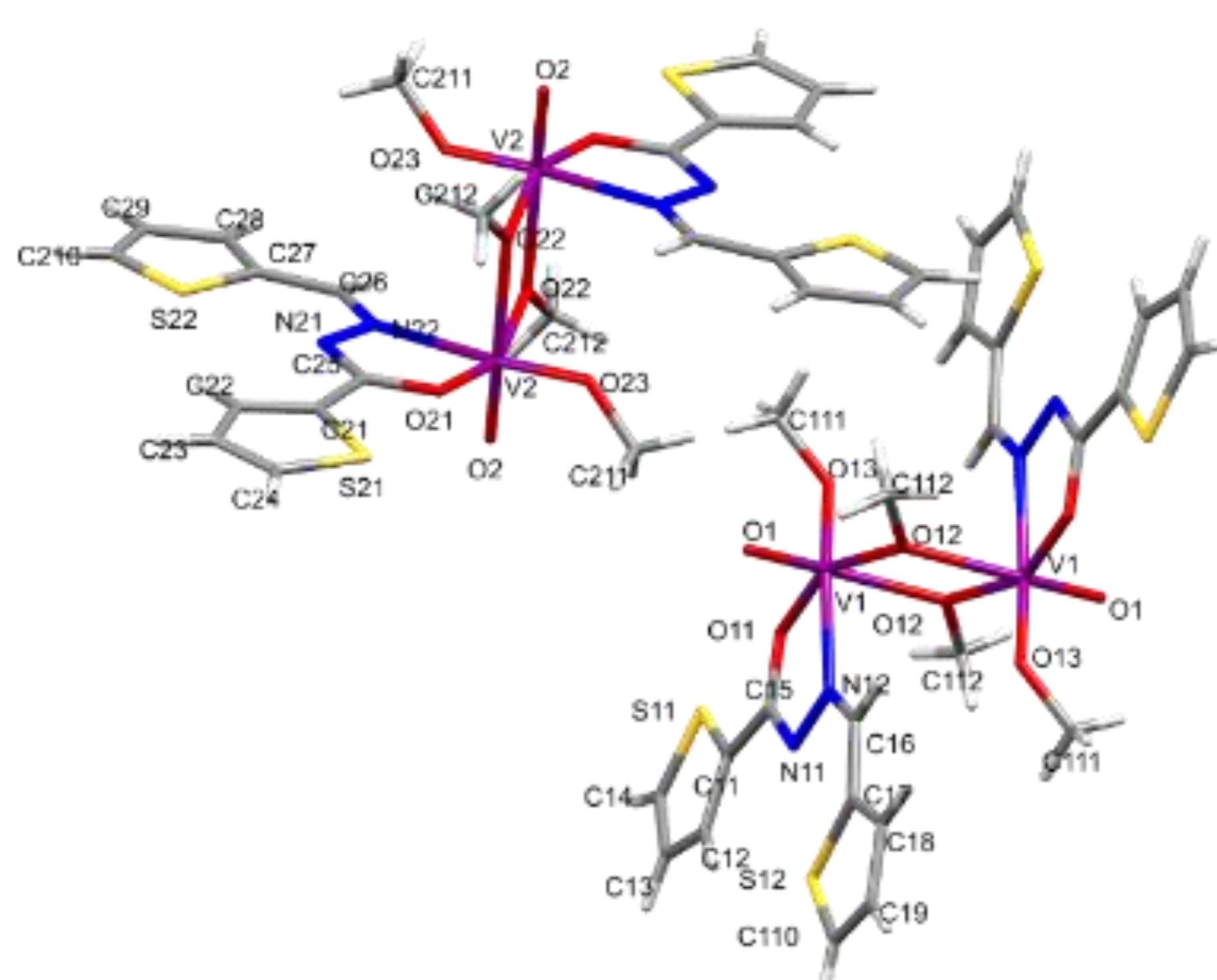
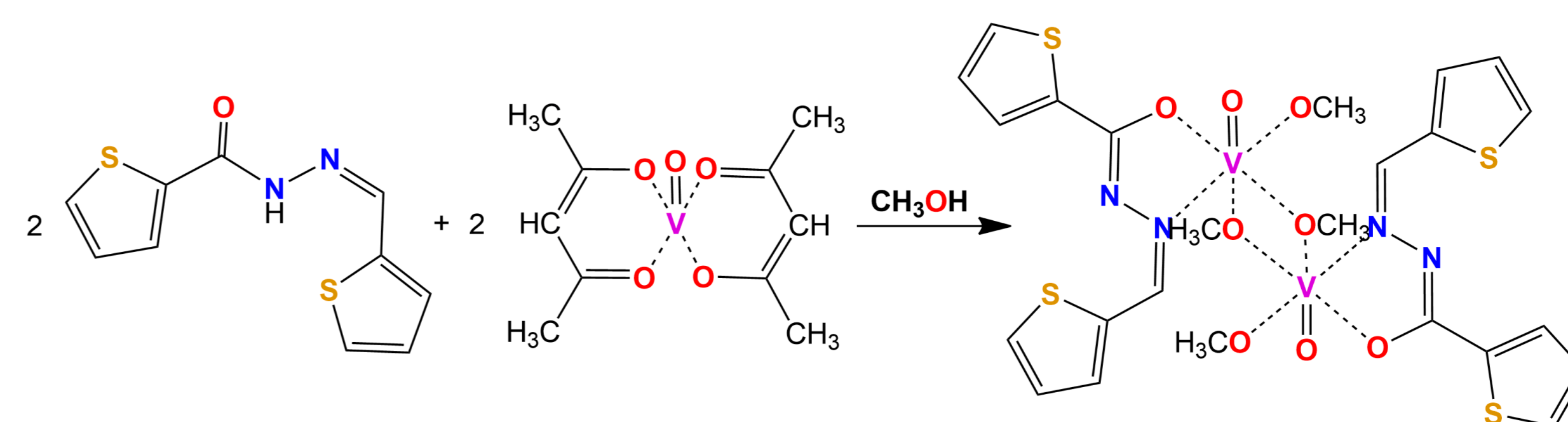


Rodríguez María R.¹, Piro Oscar E.², Echeverría Gustavo A.², González-Baró Ana C.¹ Parajón-Costa Beatriz S.¹
¹CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, UNLP), Bvd.120 N°1465, B1900AVV, La Plata. mariarosar@quimica.unlp.edu.ar
²IFLP (CONICET-CCT La Plata, UNLP), CC 67, B1900AVV, La Plata.

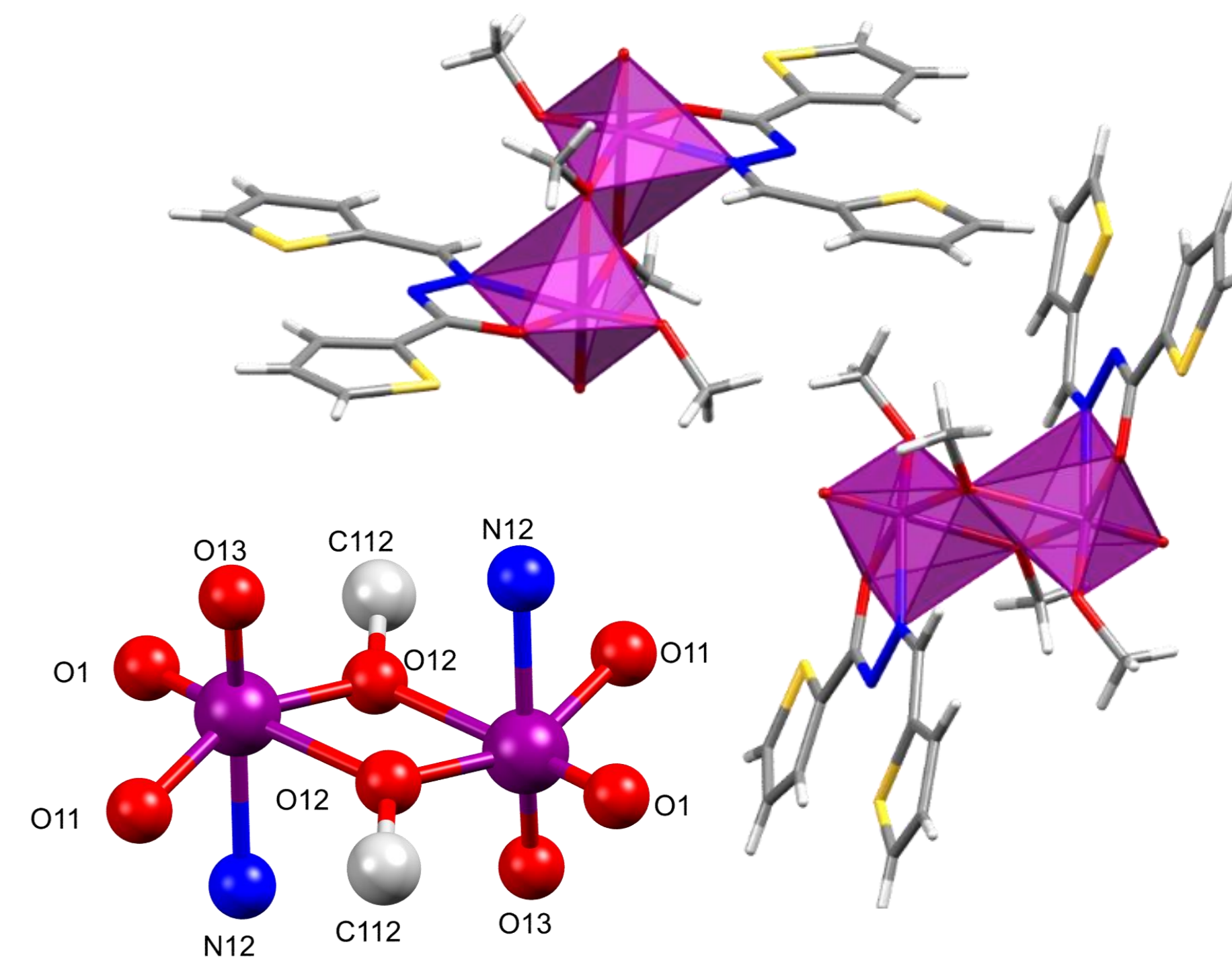
INTRODUCCIÓN: Las hidrazonas son compuestos con interesantes aplicaciones químicas, farmacológicas y ambientales [1]. Poseen capacidad quelante y tendencia a coordinar metales de transición originando compuestos estables con diversas geometrías. En particular, la presencia del anillo de tiofeno ha demostrado estar asociada a diversas propiedades relevantes [2]. En este trabajo, se presenta la síntesis de un nuevo complejo binuclear de vanadio(V) conteniendo como ligando una hidrazona bidentada (O,N) derivada de tiofeno. El complejo, al que se denominará **VL** por simplicidad, se caracterizó estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal y a través de espectroscopías FTIR, Raman, reflectancia difusa y UV-visible.

SÍNTESIS: El complejo se obtuvo a partir de soluciones metanólicas de 2-tiofencarboxaldehído-2-tiofenhidrazona [3] (HL) y acetilacetato de vanadilo. La reacción se llevó a cabo con reflujo y se obtuvo un rendimiento del 36%.



ESTRUCTURA CRISTALINA

Se empleó un difractor de RX, Oxford Xcalibur Gemini Eos CCD (radiación MoK α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, T= 293 K). El complejo precipita en forma de monocristales rojizos en el grupo espacial triclínico P-1 como dímero de V(V), con dos complejos no equivalentes por unidad asimétrica. La hidrazona coordina como L⁻ en su forma tautómera enol-imina. Los centros metálicos se encuentran unidos por un doble puente metóxido y en cada unidad monomérica presentan un entorno octaédrico, VO₅N.



CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Debido a la enolización de HL y a la pérdida del protón para la formación del complejo, en el espectro de **VL** se observa:

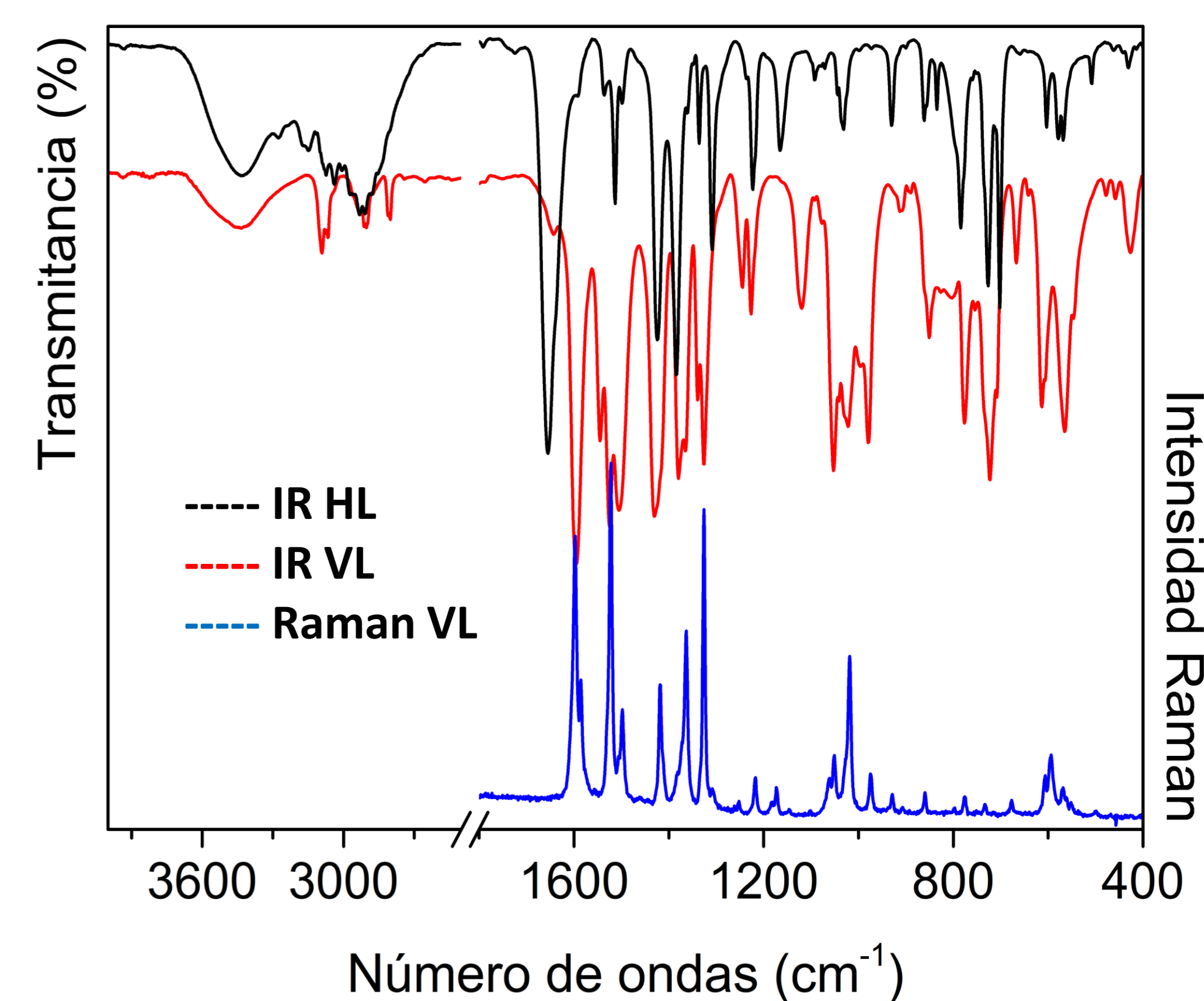
- ✓ La desaparición de las bandas del ligando asociadas con los modos vibracionales del enlace N-H y de la banda debida al estiramiento del grupo C=O.
- ✓ Una nueva banda originada por el estiramiento del grupo carbonilo enolizado (N)C-O(V).
- ✓ La aparición de nuevas bandas en la zona baja del espectro IR, asociadas con los modos de estiramiento V-L.

Asignación de los principales modos vibracionales

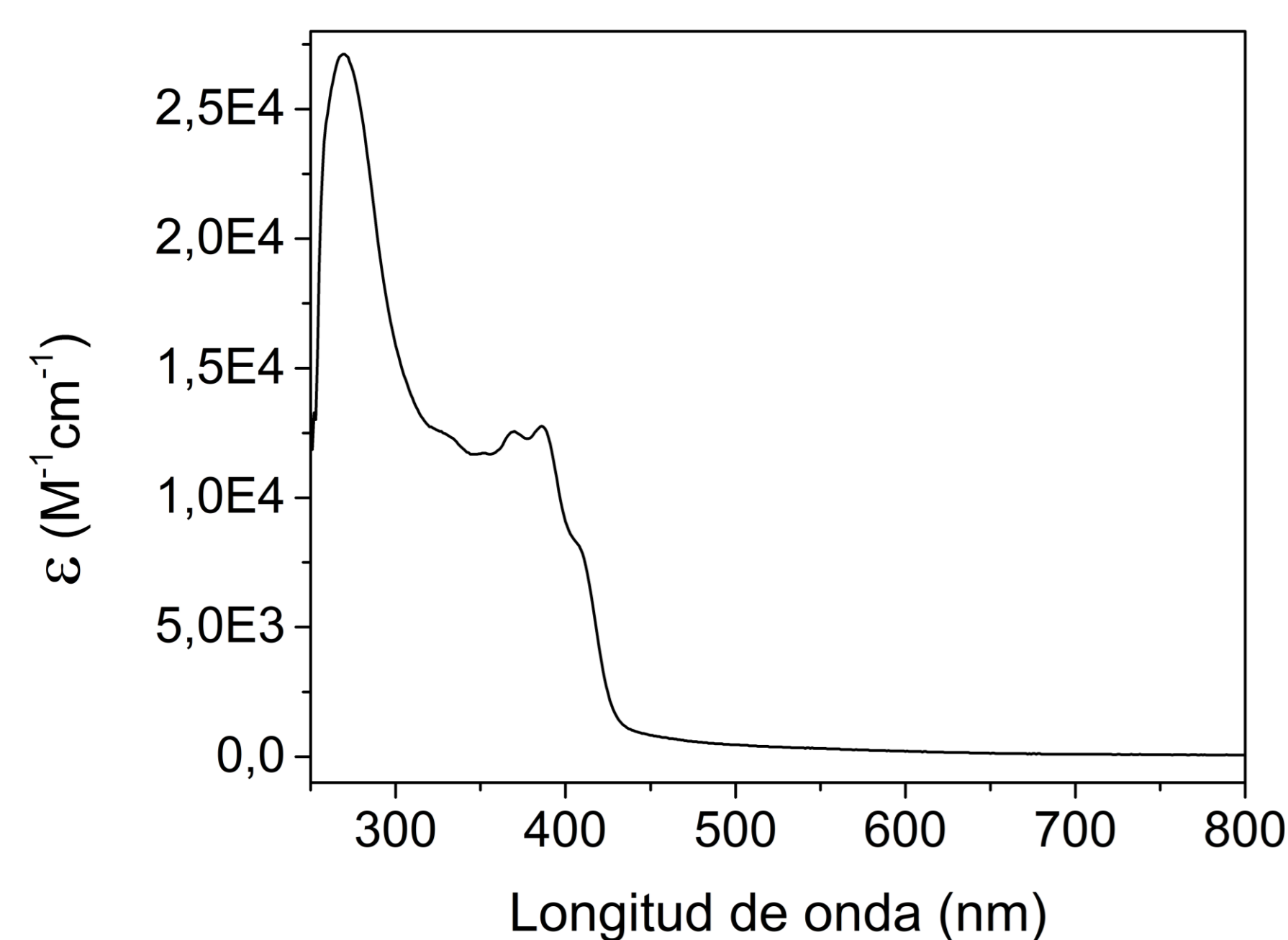
HL				VL		
IR	Raman	Calc.	Asignación	IR	Raman	Asignación
1655 ^{mf}						
1635 ^h		1708	vC=O + δ NH			
1591 ^{md}	1594 ^{mf}	1659	vC=N	1596 ^{mf}	1598 ^f	vC=N
					1586 ^m	
				1506 ^{f,a}	1500 ^m	ν_{as} O-C=N + δ CH ^{aldh}
1165 ^m	1165 ^m	1182	vN-N	1120 ^{d,a}		vN-N _{op} + [vC-S]
				997 ^h		v(V=O) _{op}
				981 ^m	976 ^d	v(V=O) _{ip}
				613 ^m	606 ^d	v(V-O-V)
568 ^d		576	[γ (NH + R)]	566 ^{m,a}	568 ^{md}	[γ (TPNNH + TPCOH)]
						vV-O(Me-O)
				546 ^d		vV-O(L)
				458 ^{md}		[δ anillo coord]
				427 ^d		vV-N

Referencias: R: anillo tiofeno; CH^{ald}: grupo C-H proveniente del grupo aldehído del reactivo precursor; op: fuera del plano; ip: en el plano. Intensidades de las bandas experimentales mf: muy fuerte; f: fuerte; m: medio; d: débil; md: muy débil; m-d: media-débil; a: ancha; h: hombro.

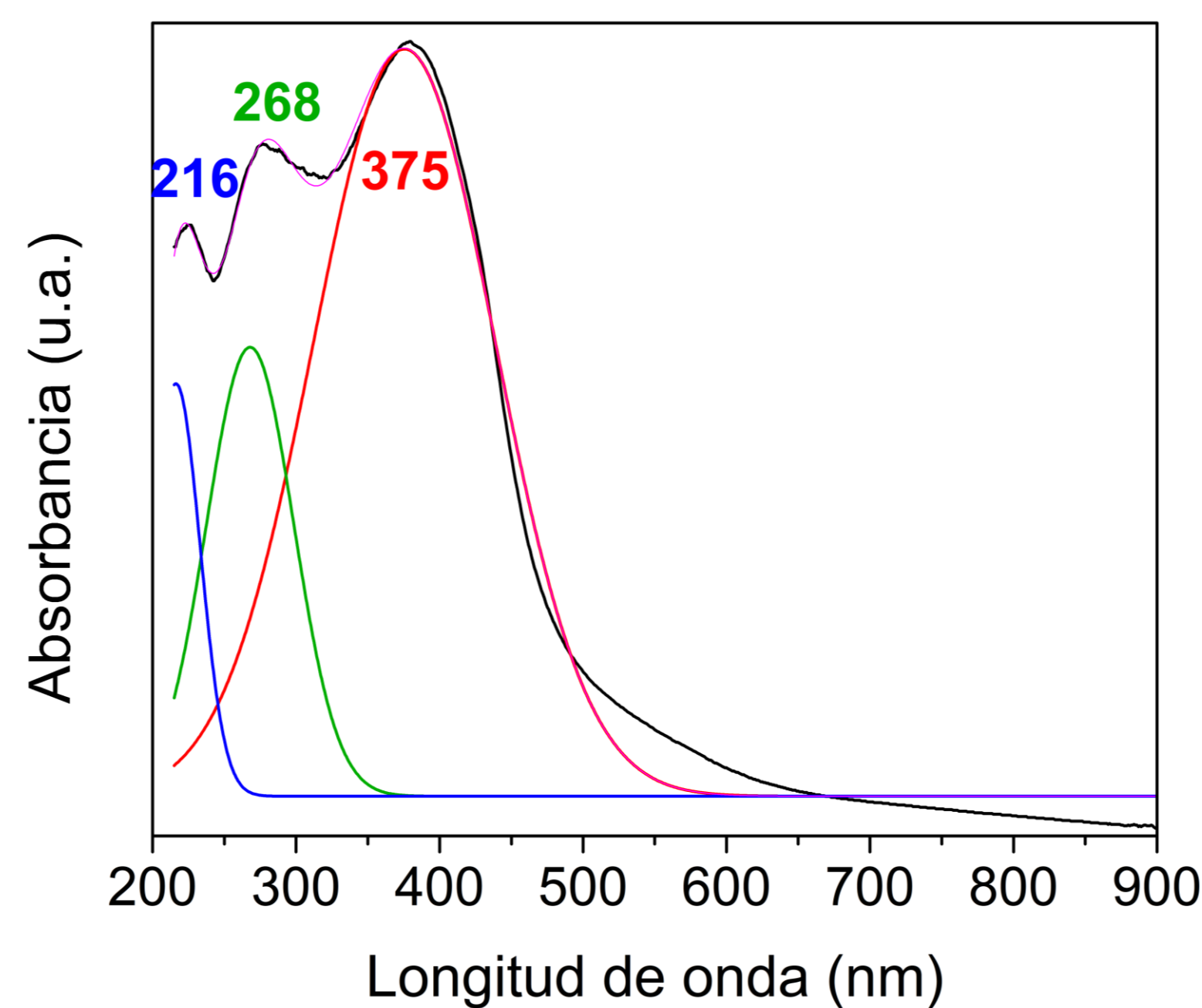
Espectros FTIR y Raman (línea de excitación de 647 nm) en muestras sólidas del complejo.



Espectros UV-visible en solución de DMSO y de reflectancia difusa registrados para el sólido.



Espectro de absorción de una solución 5x10⁻⁵M de VL en DMSO.



Espectro de absorción de VL sólido registrado por reflectancia difusa.

- Como se espera para compuestos de V(V) con configuración electrónica [Ar]d⁰, no se observan señales en la zona del visible correspondientes a transiciones de tipo d-d.
- Las bandas de absorción registradas corresponden, por lo tanto, a transiciones electrónicas de transferencia de carga y de tipo intra e interligando.
- La comparación de los espectros en solución y en estado sólido muestra diferencias significativas entre ellos, lo que se asocia con un reordenamiento estructural del complejo en solución, con cambios en el entorno de coordinación y posible transformación en una especie monomérica.

Agradecimientos: Este trabajo fue realizado con financiamiento de la UNLP y del CONICET. MRR es becaria posdoctoral del CONICET, con lugar de trabajo en el CITCa (Catamarca).

Referencia: [1] S. Rollas et al., *Molecules* **2007**, 12, 1910-1939
 [2] Mishra R, et al., *Pharma Chem.* **2011**, 3, 38-54.
 [3] Battaglia L. P et al., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1989**, 19, 93-98.