

ASIGNACIÓN DE BANDAS IR – RAMAN DEL LAPACHOLATO DE Ni MEDIANTE ESTUDIOS COMPARATIVOS (CÁLCULO TEÓRICO - RESULTADO EXPERIMENTAL)

Ramón A. Farfán, José R. Molina, José A. Espíndola

Universidad Nacional de Salta. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química. Av. Bolivia N° 5150, (4400) Salta-Argentina (e-mail: raf@unsa.edu.ar)

Introducción

El lapacholato de níquel, $[\text{Ni}(\text{Lap})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$, es un compuesto de coordinación sintetizado a partir de una sal de Ni mezclado con una solución etanólica de lapachol (HLap). Al producto obtenido se lo disuelve convenientemente en dimetilformamida (DMF) y se lo deja evaporar. Obteniéndose como producto final cristales coloreados y de tamaño adecuado para realizar los estudios estructurales de rayos X, determinándose que el cristal estudiado responde químicamente a una estructura de coordinación, donde el metal Ni actúa como ión central y dos moléculas de Lapachol se ubican en un plano ecuatorial como ligando bidentado, mientras que dos moléculas, una de DMF y otra de agua actúan como ligandos secundarios ubicándose una por arriba y otra por abajo. El compuesto de coordinación expuesto en este trabajo cristaliza en el sistema triclinico, grupo puntual P_1 con las siguientes constantes de celda: $a=9.8671 \text{ \AA}$, $b=10.654 \text{ \AA}$, $c=15.289 \text{ \AA}$, $\alpha=86.98^\circ$, $\beta=79.32^\circ$, $\gamma=87.031^\circ$, y $Z=2$ moléculas por celda unidad [1].

En este trabajo se logró, mediante cálculos computacionales, optimizar la geometría molecular del complejo de Ni y calcular sus frecuencias vibracionales IR-Raman.

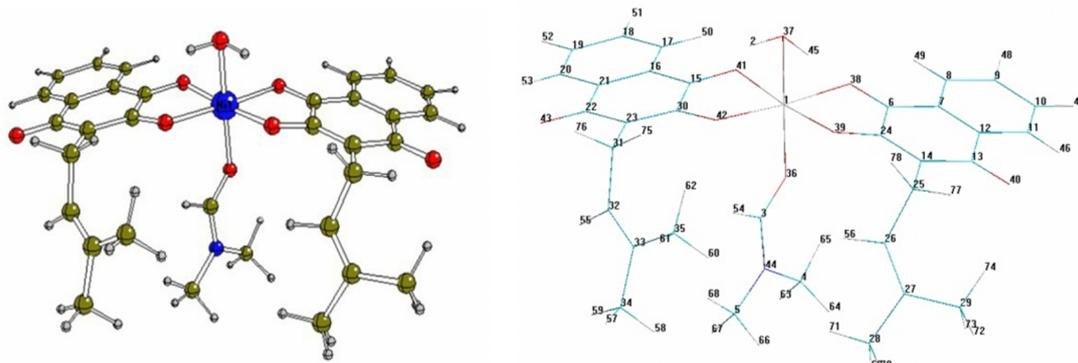
Metodología

Se optimizó la geometría molecular del complejo $[\text{Ni}(\text{Lap})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$, y se calcularon las frecuencias de vibracionales (IR y Raman) utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)[2,3], mediante el programa Gaussian 03, con el funcional de intercambio y correlación BLYP, el conjunto de funciones base 6-31+G* para O y N, el conjunto de funciones base 6-31G** para C e H y el conjunto de funciones base 6-31G* para Ni.

Las asignaciones de las frecuencias vibracionales (multiplicidad de espín 3) se realizaron combinando la visualización de las mismas con el programa Gabedit [4] y analizando la distribución de energía potencial (PED), análisis implementado en el programa VEDA 4 [5].

Resultados

En la figura se muestra la geometría optimizada y la numeración de los átomos.



Las frecuencias calculadas fueron utilizadas como referencia para la asignación de las bandas en los correspondientes espectros de vibración obtenidos experimentalmente. Una asignación completa de las bandas es difícil en este caso debido a que los espectros de vibración no pueden interpretarse en términos de frecuencias localizadas, ya que varios átomos del anillo están involucrados en varios modos de vibración.

En la siguiente tabla se presentan las frecuencias vibracionales experimentales y calculadas y sus asignaciones.

Tabla: Número de onda (cm⁻¹) experimental y calculado para el [Ni(Lap)2(DMF)(H2O)] y sus asignaciones

IR(Exp.)	IR (Cal.)	Raman(Exp.)	Raman(Cal.)	Asignación	%
398	395	390	395	Flex. C ₅ -N ₄₄ -C ₃	77
584 668	561, 588, 677		561, 588, 677	Tors. H ₂ -O ₃₇ -Ni ₁ , Flex. H ₄₅ -O ₃₇ -H ₂ , Tors. f. del p. C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ A. Quin.	69/ 59/52
851	854	855, 864	854	Tors. H ₅₆ -C ₂₆ -C ₂₇ -C ₂₈	51
1276,1294	1277, 1298, 1307	1277, 1294	1277, 1298, 1307	Tors H ₇₅ -C ₃₁ -C ₃₂ -C ₃₃ , Flex. H ₅₀ -C ₁₇ -C ₁₈	56/50 / 20
1354	1349	1354	1349	Est. C ₁₈ -C ₁₇	54
	1370 1379	1370	1370, 1379	Flex. H ₅₄ -C ₃ -O ₃₆ , Flex. H ₂₂ -C ₂₉ -H ₇₄	60/79
1418	1419	1415	1419	Flex. H ₆₆ -C ₅ -H ₆₈	58
1535(sh)	1532		1532	Est. C ₁₄ -C ₂₄	48
1542	1538	1549 (sh)	1538	Est. C ₁₄ -C ₂₄ , Est. O ₄₂ -C ₃₀	43
1584	1586	1581	1586	Est. C ₉ -C ₈	53
	1625	1619	1625	Flex. H ₄₅ -O ₃₇ -H ₂	80
1625	1639		1639	Est. O ₃₆ -C ₃	73
2912	2915, 2926	2916	2926	Est. C ₃₅ -H ₆₀ , C ₃₅ -H ₆₁	81/90
2963	2959	2960	2959	Est. C ₃₅ -H ₆₀	94
3366	3691, 3590		3691, 3590	Est. O ₃₇ -H ₂ , O ₃₇ -H ₄₅	97/97

Conclusiones

Mediante las comparaciones realizadas se concluye que para las diferentes frecuencias de vibración que se consideran, los valores experimentales y calculados tienen una excelente correspondencia, lo que permite confirmar con precisión las asignaciones propuestas de las frecuencias de vibración características, en particular para las principales bandas características de la estructura, validando así la eficiencia de la metodología utilizada para el cálculo y al tratarse de un nuevo compuesto se aportan nuevos datos IR y Raman que hasta el momento no existen en la literatura.

Los resultados obtenidos ayudarán con las asignación de las frecuencias vibracionales de complejos metálicos que utilicen como ligando al Lapachol.

La estructura molecular optimizada está en concordancia con los valores experimentales obtenidos por DRX. Los ángulos diedros muestran también un acuerdo satisfactorio entre las conformaciones calculadas y la experimental, teniendo en

cuenta que los cálculos son efectuados sobre la molécula aislada mientras que en los resultados experimentales la molécula interactúa dentro de la red cristalina.

Agradecimientos

Agradecemos al grupo de química teórica perteneciente al CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica) de la Universidad Nacional de La Plata y en particular al profesor Reinaldo Pis Diez por tiempo de cálculo brindado.

Referencias

- [1] Farfán, R. A.; Espíndola, J. A.; Martínez, M. A.; Piro, O. E.; Aymonino, P. J. *Journal of Coordination Chemistry*, Volume 62, 3738 – 3744. (2009).
- [2] Versluis L. y Ziegler, T., The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy by numerical integration, *J. Chem. Phys.* 88, 322-328 (1988).
- [3] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J.G.; TeVelde, G. y Baerends, E.J.; Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.* 99, 391-403 (1998).
- [4] Gabedit- A graphical user interface for computational chemistry softwares. Allouche, A. R. , *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174–182. (2011)
- [5] Veda-M. H. Jamroz, (2004) *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program*, Warsaw, Poland.