

ESPECTRO VIBRACIONAL Y ELECTRONICO DEL LAPACHOLATO DE COBALTO(II)

Ramón A. Farfán¹, José R. Molina¹, José A. Espíndola¹, Luciana Britos¹, Rodrigo Rodríguez¹

¹Universidad 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 lapachol (HLap) es producto natural extraído de la madera del árbol lapacho (Tabebuia Avellanadae), de fórmula química [2-hidroxi-3(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona]. Por síntesis se obtiene un compuesto de coordinación donde el Cobalto actúa como ion central, el anión lapacholato como ligando primario y dos moléculas de dimetilformamida como ligandos secundarios. Se realizó la determinación estructural por difracción de rayos X, respondiendo el lapacholato de Co a la fórmula $[\text{Co}(\text{Lap})_2(\text{DMF})_2][1]$.

Objetivos: Asignar las frecuencias vibracionales y el espectro electrónico del lapacholato de cobalto, efectuando un análisis comparativo entre valores calculados y experimentales.

Metodología y Resultados: Se obtuvo el espectro IR mediante el espectrómetro Perkin Elmer GXFT-IR. La muestra se preparó en una pastilla con KBr, barriendo el espectro de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} .

El espectro electrónico se obtuvo en solución de dimetilformamida en el rango de 250 a 600 nm mediante un equipo Beckman DU-520.

La optimización de la geometría (Figura 1), cálculo de las frecuencias vibracionales y espectro electrónico se realizaron mediante el programa ORCA, el funcional PW91 y el conjunto de funciones base cc-pVDZ. El espectro electrónico se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, TDDFT.

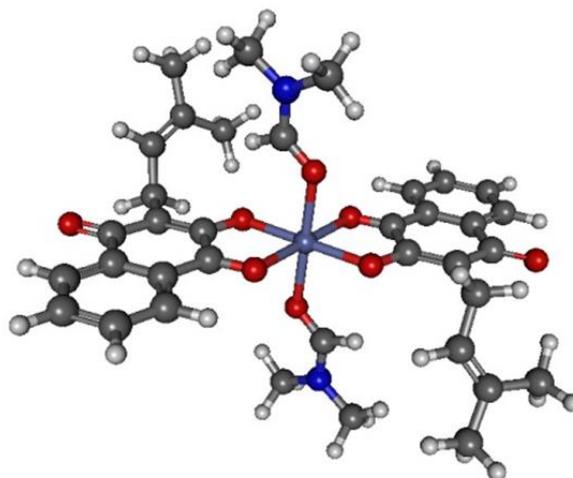


Figura 1: $[\text{Co}(\text{Lap})_2(\text{DMF})_2]$

Espectro vibracional:

Los principales valores de frecuencias experimentales y calculadas, se presentan en la tabla 1, donde se comparan el ligando lapachol (HLap) y el $[\text{Co}(\text{Lap})_2(\text{DMF})_2]$. Los valores de las frecuencias del espectro infrarrojo muestran desplazamientos de bandas, con respecto al (HLap) puro, hacia números de onda menores, en particular para las frecuencias de estiramiento de los grupos C-O coordinados al Co(II), efecto ya observado en otros compuestos de coordinación del lapachol. Como así también los estiramientos C-C del anillo y las bandas de intensidad muy débiles correspondientes a los estiramientos M-O en la zona baja del espectro con valores de frecuencias menores de 500 cm^{-1} .

Espectro electrónico [Co(Lap)₂(DMF)₂]

En la figura 2 se presenta el espectro electrónico experimental y simulado. En el espectro experimental se observan tres bandas con máximos a 275 nm, 340 nm y 490 nm. El espectro simulado mediante datos obtenidos por TDFT presenta máximos a 360 nm, 562 nm y 738 nm.

Si bien los valores teóricos y experimentales difieren mucho, el perfil del espectro calculado es similar al espectro experimental y permite asignar las transiciones electrónicas.

En la tabla 2 se presentan los valores experimentales, calculados y las asignaciones respectivas.

En función de los valores calculados y la simulación se puede asignar la banda de 275 nm a una transición de transferencia de carga metal ligando d_{xy} del cobalto a π^* del lapachol (TCML), en combinación con una transición $\pi-\pi^*$ del ligando lapachol.

La banda con máximo a 340 nm se asigna a una transición electrónica de transferencia de carga ligando metal (TCLM) desde electrones provenientes de oxígenos que están enlazados al lapachol hacia el orbital d_z^2 del cobalto en combinación con transferencia de carga desde orbitales π de la cadena lateral del lapachol hacia orbitales d_{xy} del cobalto.

La banda con máximo a 490 nm se asigna a una transición electrónica de transferencia de carga ligando metal (TCLM) desde electrones provenientes de oxígenos que están enlazados al lapachol y orbitales π del anillo de lapachol hacia el orbital d_{xy} del cobalto en combinación con transferencia de carga desde orbitales π de la cadena lateral del lapachol hacia orbitales d_{xy} y d_{xz} del cobalto.

Tabla 1: Espectro IR experimental y calculado¹ para (HLap) y [Co(Lap)₂(DMF)₂]

IR experimental cm ⁻¹		IR calculado cm ⁻¹	Asignación
HLap	[Co(Lap) ₂](DMF) ₂		
3352			ν O-H _{Fen.}
	3421		
2974	2957	2926	ν C-H _{metilos}
2934	2919		
1660	1655	1660	ν C-C y C-O(DMF)
1639	1624	1619 _{Sh,}	ν C-O del anillo
1593	1585	1595	ν C-C _{anillo}
	1542	1545	
	1350	1323	ν C-N _{DMF} y ν C-C, C-H _{Cad Lateral}
		1353	
1273	1294	1279	ν C-O _{Fen.} C-C _{Anillo}
	1272		
	539	533	ν Co-O
	440	436	ν Co-O _{Fenolico}

¹Frecuencias calculadas y sin escalar.

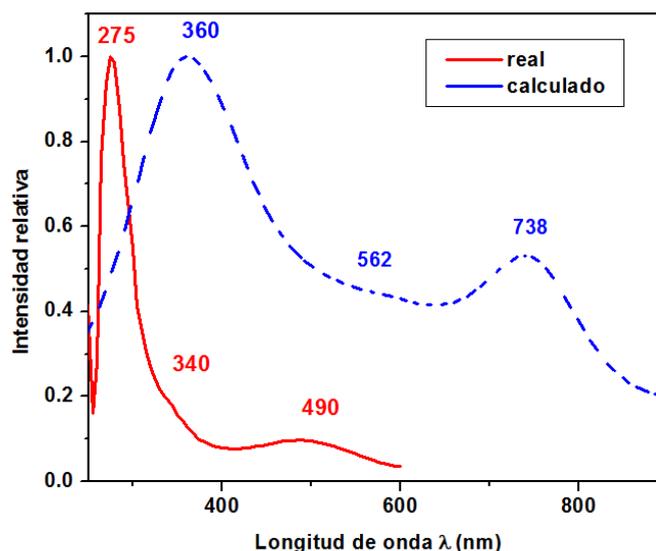


Figura 2: Espectro Electrónico real y calculado [Co(Lap)₂(DMF)₂]

Tabla 2: Espectro electrónico experimental y calculado para [Co(Lap)₂(DMF)₂]

$\lambda(\text{exp})$ nm	$\lambda(\text{calculada})$ nm	Fuerza oscilador	Orbitales involucrados	Asignación
	345	0.023	161b -> 180b	TCML
275	368	0.025	177b -> 188b	$\pi-\pi^*$
	513	0.033	172a -> 182a	TCLM
340	566	0.026	172b -> 181b	TCLM
	739	0.062	177b -> 182b	TCLM
490	762	0.028	173b -> 179b	TCLM

Conclusiones: Los valores de frecuencias calculados, muestran coherencia con los valores experimentales, lo que permite una asignación precisa del espectro IR experimental del [Co(Lap)₂(DMF)₂].

El perfil del espectro electrónico calculado es semejante al espectro electrónico experimental y permite la asignación de las transiciones electrónicas experimentales. Ambos estudios contribuyen al análisis de nuevos compuestos de coordinación donde el lapachol actúa como ligando.

Referencias:

[1].-R. A. Farfán, J. A. Espíndola, M. I. Gomez, et al., "Structural and Spectroscopic Properties of Two New Isostructural Complexes of Lapacholate with Cobalt and Copper," International Journal of Inorganic Chemistry, vol. 2012, Article ID 973238, 6 pages, 2012. doi:10.1155/2012/973238.

[2].-MARTINEZ, M. A. et al. Two isostructural complexes of Co(II) and Zn(II) with lapacholate, dimethylformamide and water, [M(Lap)₂(DMF)(H₂O)]. *An. Asoc. Quím. Argent.* [online]. 2005, vol.93, n.4-6 [citado 2016-09-20], pp. 183-193.