

Sección 2. Química Inorgánica, Química Bioinorgánica, Radioquímica y Química Nuclear.

CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRAFICA Y ESTUDIOS ESPECTROCOPICOS DEL COMPLEJO [RuNO(fen)Cl₃]

L. Diana Castañeda Trujillo¹, Oscar E. Piro², Gustavo Echeverría^{2,3}, Carlos A. Franca.¹ y Jorge. A. Güida^{1, 3,4}

¹CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC 962, La Plata, Argentina.

²Departamento de Física e Instituto IFLP (CONICET), Facultad de Ciencias exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

³Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

⁴Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, Luján, Argentina.

guida@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

El óxido nítrico (NO) desempeña un papel importante en procesos bioquímicos, incluyendo el control de la presión arterial, neurotransmisión y la respuesta inmune, entre otros factores.¹ Existe un creciente interés en los complejos de metales de transición con ligandos del tipo π - aceptores, debido al uso de estos compuestos en catálisis homogénea,²⁻⁴ otro punto de interés para los nitrosilos de metales de transición son las investigaciones fotoquímicas, las cuales incluyen el estudio de los estados metaestables o fotoisómeros⁵ y posibles aplicaciones médicas relevantes como las terapias fotodinámicas⁶.

Objetivos

Sintetizar, caracterizar por difracción de rayos X y realizar el estudio del complejo [RuNO(fen)Cl₃] por espectroscopias UV-visible y Vibracional (infrarrojo y Raman), asignando las bandas correspondientes con la ayuda de métodos de cálculos de química computacional por DFT.

Metodología

El complejo se sintetizó a partir de la reacción de K₂[RuNOCl₅] con 1,10-fenantrolina en relación 1:2 a 80 °C y el sólido formado se recristalizó de acetonitrilo.

Se usó un difractómetro Oxford Xcalibur Gemini proveniente de una fuente de Molibdeno MoK α ($\lambda=0.71073$ Å) y monocromador de grafito. Se utilizó un detector Eos, CCD para registrar el patrón de difracción de la sustancia.

El espectro infrarrojo fue medido en un espectrómetro FTIR Bruker Equinox 55 en el rango de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras para estas medidas se prepararon de la manera usual, diluidas en pastillas de KBr. El espectro Raman del sólido se midió a partir de muestras en polvo en un espectrómetro Perkin – Elmer FT- Raman RFs 100 / s, utilizando como fuente de luz excitante la línea de 532 nm , con una resolución espectral de 4 cm^{-1} en el rango de $100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros electrónicos de UV – Visible se midieron en Acetonitrilo utilizando una celda de cuarzo, en un espectrofotómetro Shimadzu UV – 2600 / 2700 con $2,0 \text{ nm}$ de ancho de banda espectral, en un rango de $185 - 900 \text{ nm}$.

Se asignaron los modos normales de vibración del complejo mediante el uso de métodos computacionales DFT, optimizando la geometría por medio del funcional de Truhlar M06-L y con la base def2-tzvppd. El estudio de la estructura electrónica del complejo se realizó por medio del funcional PBE y con la base lan12DZ.

Resultados

Los cristales obtenidos por recristalización del complejo en acetonitrilo resultaron ser monoclinicos, grupo espacial $P2_1/c$. Las dimensiones de la celda unitaria son los siguientes: $a = 6,8599(3)$, $b = 11,7630(5)$ $\beta = 98,919(4)^\circ$ y $c = 18,0595(8) \text{ \AA}$.

En la **Figura 1** se observa la representación ORTEP de la estructura del complejo $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$,

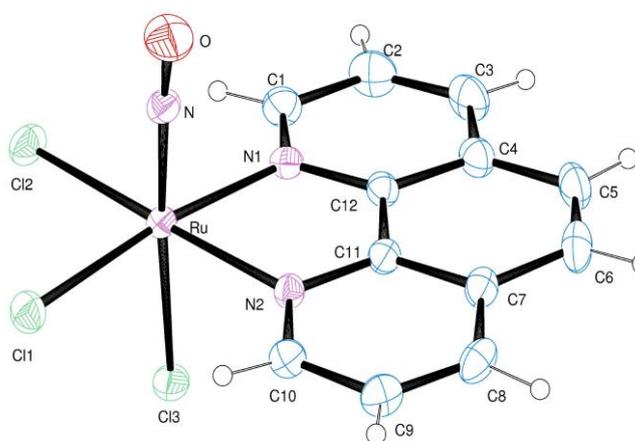


Figura 1. Estructura molecular de $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$

En esa figura se observa que la fenantrolina reemplaza los cloruros ecuatoriales del complejo original cuando el grupo NO y cloruros se disponen en el eje polar del complejo.

La **Figura 2** muestra los espectros Infrarrojo (azul) y Raman (rojo) del complejo $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$, Los modos de estiramientos $\nu(\text{NO})$ son fácilmente reconocibles porque las bandas aparecen con muy fuerte intensidad en infrarrojo y muy débiles en Raman. Este modo se observa en el espectro infrarrojo desdoblado a aproximadamente 1888 cm^{-1} y el sobretono a 3755 cm^{-1} .

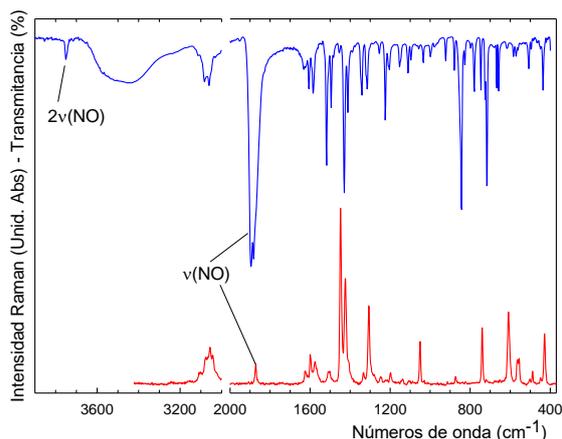


Figura 2. Espectros de Infrarrojo y Raman del $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$ (Azul)

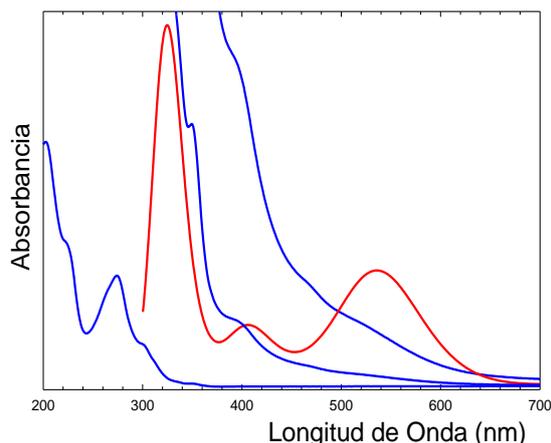


Figura 3. Espectros electrónicos Experimental y Calculado (Rojo) de $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$

Los espectros electrónicos experimentales de $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$ en Acetonitrilo (azul) se muestran en la **Figura 3**, para concentraciones $0,01 \text{ M}$, $2,10^{-3} \text{ M}$ y $2,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, los coeficientes de extinción molar calculados para las bandas experimentales y las asignaciones se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Transiciones Electrónicas de $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
537	30,1	537	0,0128	H-2 \rightarrow LUMO (12%), H-1 \rightarrow L+1 (85%)
400 (Hombro)	178	418	0,0024	H-2 \rightarrow L+2 (90%) H-1 \rightarrow L+3 (9%)
350	756			
336 (Hombro)	1043,05	323	0,0183	H-7 \rightarrow L+1 (10%), H-6 \rightarrow LUMO (83%) H-2 \rightarrow L+5 (3%)

Conclusiones

El complejo $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$ cristaliza en el sistema monoclinico correspondiente al grupo espacial $P 21/c$. Los espectros de infrarrojo, Raman y electrónico se asignaron con la ayuda de los métodos de cálculos de DFT. Se encontró un buen acuerdo entre los espectros experimentales (electrónicos y vibracionales) con los calculados.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Referencias bibliográficas

- (1) Moncada, S.; Higgs, E. A. *Br J.Pharmacol.* **2006**, *147*, S193–S201.
- (2) Jiang, Y.; Huang, W.; Schmalle, H. W.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 1, 140–147.
- (3) Fogler, E.; Iron, M. A.; Zhang, J.; Ben-David, Y.; Diskin-Posner, Y.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (19), 11469–11479.
- (4) Mazalov, L. N.; Murakhtanov, V. V; Branch, S. **1987**, *28* (3).
- (5) Morioka, Y.; Ishikawa, A.; Tomizawa, H.; Miki, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *54* (5), 781–786.
- (6) Hoffman, B. M.; Gibson, Q. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1978**, *75* (1), 21–25.