FOTÓLISIS CON LUZ UV Y ESPECTROS DE INFRARROJO Y RAMAN DE HIPONITRITOS DE BARIO Y PLOMO(II) EN ESTADO SÓLIDO

M. Elizabeth Chacón Villalba[1], L. Diana Castañeda Trujillo[1], Juan J. Corvalán[1,2], Daniel O. Mártire[3], Jorge A Güida [1,2]

[1]Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Boulevard 120 Nº1465, La Plata. [2]Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería; UNLP. [3]Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP. **Contacto: guida@quimica.unlp.edu.ar**

VII Jornadas de Química Inorgánica — Prof. Aymonino

1. INTRODUCCION

La investigación de compuestos fotoactivos para la terapia fotodinámica ha cobrado gran relevancia debido al impacto positivo que esta técnica promete tener en la salud y la biomedicina [1, 2]. Complejos que contienen grupos nitrosilos, hiponitritos y compuestos orgánicos capaces de liberar esas y otras moléculas, son considerados relevantes desde el punto de vista fisiológico; dado que pueden ser utilizados potencialmente en esos tratamientos. Dentro de la línea de investigación de nuestro grupo se estudió el complejo binuclear: $[(NH_3)_5CoN(O)NOCo(NH_3)_5]^{+4}$ [3].

Posteriormente, se identificaron mediante espectroscopia de infrarrojo los productos de fotólisis (entre los que se encuentra el óxido nitroso) irradiando las muestras sólidas con luz de longitud de onda de 253,7 nm [4]. Estos resultados, sin embargo, contrastan con los obtenidos por otros autores, quienes reportan que la fotólisis de una suspensión acuosa de hiponitrito de plata genera óxido nítrico bajo radiación ultravioleta [5].

En este trabajo se estudian los productos de fotólisis de los hiponitritos de bario y plomo(II) a temperatura ambiente en el estado sólido. La fuente de radiación utilizada es una lámpara de mercurio de baja presión que emite principalmente radiación de 253,7 nm de longitud de onda. La energía de esta radiación es muy próxima al máximo de la banda de absorción electrónica característica del anión hiponitrito ($n \rightarrow \pi^*$), que, en solución alcalina, aparece a 248 nm. Además, se presentan las cinéticas de descomposición fotoquímica de estos hiponitritos salinos en estado sólido, que son monitoreadas mediante la espectroscopia de infrarrojo.

2. METODOLOGIA

Preparación de MN_2O_2 (M=Ba, Pb(II)): Los compuestos fueron obtenidos mezclando solución de trans-hiponitrito de sodio comercial con solución de la sal divalente del catión correspondiente, en cantidades estequiométricas. La mezcla de soluciones dio lugar a la formación de un precipitado, blanco en el caso del Ba y amarillo en el caso del Pb(II). La caracterización de los compuestos preparados se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo.

Estudio espectroscópico: Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrómetro Bruker Equinox 55 entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1}. Los espectros Raman se midieron a través del accesorio Ram II de un interferómetro Bruker Invenio en la región 4000-50 cm^{-1}, con la misma resolución. Se utilizó la línea de excitación de 1064 nm proveniente de un láser de estado sólido.

Irradiación de las muestras: Las fotólisis de los hiponitritos de bario y plomo(II) se llevó a cabo con las muetras en estado sólido de la siguiente manera: Se preparó una pastilla de hiponitrito diluído en una matriz de bromuro de potasio, como suele hacerse para las mediciones de espectros de infrarrojo. La irradiación se realizó en aire con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (λ=253,7 nm). Se siguió la evolución del proceso de fotólisis tomando espectros de infrarrojo a diferentes tiempos de irradiación (generalemente en la escala de minutos).

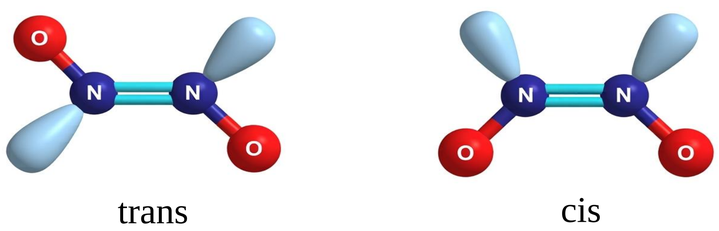


Figura 1. Disposición geométrica del anión hiponitrito ($N_2O_2^{2-}$) en las configuraciones cis y trans. Los ovoides en color celeste representan los pares libres sobre los átomos de nitrógeno.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 representa las dos conformaciones posibles para el anión hiponitrito, la cis y la trans. Fuentes bibliográficas reportan la mayor estabilidad del isómero trans respecto del cis. [6] En este trabajo solo se estudia la fotólisis en las sales del isómero trans.

En la Figura 2 se muestran los espectros de infrarrojo y Raman de los dos hiponitritos estudiados. Las posiciones y asignaciones de las bandas se reúnen en la Tabla 1 [7]. Las bandas de infrarojo relevantes están centradas en la región 1050 cm^{-1} ($\nu NO)_{asim}$) y 500 cm-1 ($\delta NNO)_{f\ del\ plano}$ y las bandas Raman a 1380 cm^{-1} (νNN), ν_1), 1140 cm^{-1} (($\nu NO)_{sim}$), 700 cm^{-1} ($\delta NNO)_{sim}$ y 400-100 cm^{-1} (modos de red).

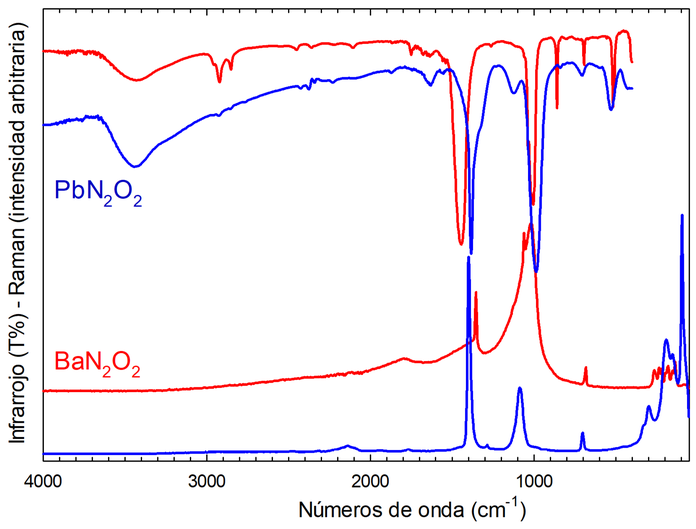


Figura 2. Espectros de infrarrojo y Raman de los hiponitritos de bario (línea roja) y plomo(II) (línea azul)

Tabla 1. Números de onda y asignaciones de los espectros de infrarrojo y Raman de los hiponitritos de bario y plomo.

BaN_2O_2		PbN_2O_2		
IR	Raman	IR	Raman	Asignaciones
1444	1355	1384	1398	ν(NN)
		1122	1085	ν_{sim}(NO)
693	684	682/ 705	702	δ(NNO)
515		503/ 528		$\delta_{f.de\ plano}$(NNO)
1015/ 1003	1060/ 1015	987	1086	$\nu(NO_{asim})$
			298	$\delta(NNO)_{antisim}$

4. RESULTADOS (continuación)

Los hiponitritos salinos se descomponen con radiación ultravioleta. En las Figuras 3 y 4 se muestra como las bandas de infrarrojo de los hiponitrito de bario y plomo van disminuyendo de intensidad con el tiempo de irradiación. Puede apreciarse en esas figuras que al mismo tiempo que desaparecen las bandas del ion hiponitrito (1050 cm^{-1} ($\nu NO)_{asim}$)) crece otra banda en 2230 cm^{-1} (($\nu NN)_{N2O}$). Esa banda identifica al óxido nitroso gaseoso formado a consecuencia de la descomposición fotolítica de los hiponitritos, que queda atrapado en los microcristales de cada compuesto [4].

Es interesante destacar que parte del óxido nitroso gaseoso queda atrapado en sistema sólido como lo demuestra la aparición de la banda. En base a los resultados obtenidos se propone la siguiente reacción genera para la fotólisis de los hiponitritos estudiados:

$$MN_2O_2 \xrightarrow{h\nu} MO + N_2O(g)\ (atrapado)\ (M=Ba, Pb)$$

Como reacción secundaria, en presencia de dióxido de carbono:

$$MO(s) + CO_2\ (atmosférico) \rightarrow MCO_3(s)$$

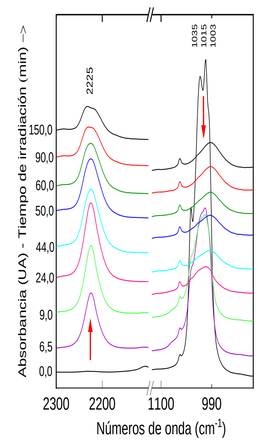


Figura 3. Cambios en los espectros de infrarrojo del BaN_2O_2 con el tiempo de irradiación.

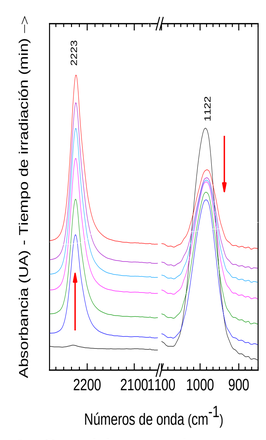


Figura 4. Cambios en los espectros de infrarrojo del PbN_2O_2 con el tiempo de irradiación.

5. RESULTADOS (continuación)

Cinética de descomposición fotolítica:

Se utilizó la espectroscopia de infrarrojo como herramienta para medir la cinética de fotólisis de los hiponitritos. Para evaluar el grado de descomposición de reactivos o de formación productos se calcularon el área de las bandas más intensas que evidenciaban cambios de intensidad a diferentes tiempos de irradiación. Se midieron las áreas de las bandas de infrarrojo ν(NO) del anión hiponitrito (aproximadamente a 1000 cm^{-1}) y en algunos casos con la banda $\delta_{f.de\ plano}$(NNO) (aproximadamente a 500 cm^{-1}). Para las curvas de crecimiento se midió el área de las bandas $\nu(NN)_{N2O}$ que aparecen en aproximadamente a 2220 cm^{-1}.

Cada punto de las curvas cinéticas representa una intensidad de la banda infrarrojo a un tiempo de irradiación determinado. El procedimiento de la toma de espectros a diferentes tiempos fue detallado en la parte experimental.

Las Figuras 5 y 6 se reproducen las cinéticas de descomposición de los hiponitritos de bario y plomo, respectivamente, en función del tiempo de irradiación de las muestras sólidas dispersadas en una matriz de KBr.

El decaimiento de las intensidades de bandas de los hiponitritos fue ajustada usando la función exponencial $y=y_0+a.e^{kt}$ mientras que el crecimiento del área de banda del modo $\nu(NN)_{N2O}$ se ajustaron usando una función $y=a(1- e^{\cdot kt})$. En consecuencia todas las cinéticas pudieron ser ajustadas a una ley de primer orden. Como los parámetros k de los hiponitritos de bario y plomo coinciden dentro del error experimental para las curvas de decaimiento y crecimiento, se puede interpretar que el óxido nitroso se forma a expensas de la descomposición del hiponitrito.

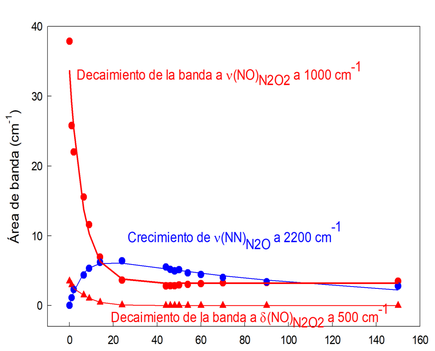


FIGURA 5. Cinética de descomposición del BaN_2O_2 en función del tiempo de irradiación (modos ν(NO) y $\delta_{f.de\ plano}$(NNO)) con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (principalmente λ= 253,7 nm) Crecimiento del modo $\nu(NN)_{N2O}$.

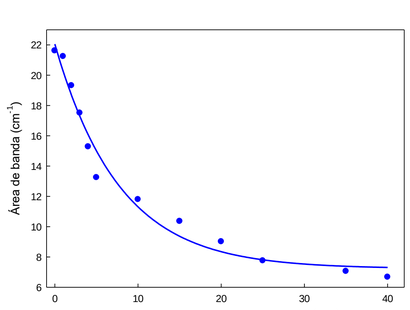


Figura 6. Cinética de descomposición del PbN_2O_2 en función del tiempo de irradiación con con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (principalmente λ= 253,7 nm).

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió las fotólisis y las cinéticas de descomposición fotolítica de los hiponitritos de bario y plomo(II). Se usó la espectroscopia de infrarrojo para identificar los productos de la reacción. A causa de la irradiación con luz ultravioleta (λ= 253,7 nm) se encontró que los hiponitritos salinos se descomponen en óxido nitroso gaseoso y los óxidos del contracatión. Estos últimos pueden reaccionar reaccionan rápidamente con el dióxido de carbono atmosférico para dar los carbonatos correspondientes.

La cinética de descomposición fotolítica de los hiponitritos se ajustan a una ley de primer orden

REFERENCIAS

[1] S.J. Carrington, I. Chakraborty, J.M.L. Bernard, P.K. Mascharak, ACS Medicinal Chemistry Letters (2014). https://doi.org/10.1021/ml500399r.
[2] M.J. Rose, P.K. Mascharak, Current Opinion in Chemical Biology 12 (2008) 238–244. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2008.02.009.
[3] M.E.C. Villalba, A. Navaza, J.A. Güida, E.L. Varetti, P.J. Aymonino, Inorganica Chimica Acta 359 (2006). https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.10.011.
[4] M.E. Chacón Villalba, C.A. Franca, J.A. Guiida,, Spectrochimica Acta - Part A: 176 (2017) 189–196. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.003.
[5] H. Kunkely, A. Vogler, Inorganic Chemistry Communications 10 (2007) 1294–1296. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.07.017.
[6] P. Ghosh, M. Stauffer, V. Hosseininasab, S. Kundu, J.A. Bertke, T.R. Cundari, T.H. Warren, J. Am. Chem. Soc. 144 (2022) 15093–15099. https://doi.org/10.1021/jacs.2c04033.
[7] L.-H. Chen, J. Laane, Journal of Raman Spectroscopy 14 (1983) 284–287. https://doi.org/10.1002/jrs.1250140414.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió las fotólisis y las cinéticas de descomposición fotolítica de los hiponitritos de bario y plomo(II). Se usó la espectroscopia de infrarrojo para identificar los productos de la reacción. A causa de la irradiación con luz ultravioleta (λ= 253,7 nm) se encontró que los hiponitritos salinos se descomponen en óxido nitroso gaseoso y los óxidos del contracatión. Estos últimos pueden reaccionar reaccionan rápidamente con el dióxido de carbono atmosférico para dar los carbonatos correspondientes.

La cinética de descomposición fotolítica de los hiponitritos se ajustan a una ley de primer orden