

ESPECTRO VIBRACIONAL DEL $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$: UN INTERESANTE Y POTENTE POLIOXOMETALATO ANTIVIRAL

Enrique J. Baran*, Beatriz S. Parajón-Costa

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET-UNLP), Fac. de Ciencias Exactas, Univ. Nac. de La Plata, Bvd. 120 Nr. 1465, 1900-La Plata. (*E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

INTRODUCCIÓN

Los polioxometalatos son cúmulos metal-oxígeno aniónicos, derivados de metales de transición. Más específicamente, son agregados oligoméricos de cationes metálicos (usualmente especies de configuración electrónica d^0 , tales como V(V), Nb(V), Mo(VI) o W(VI)) puenteados por aniones óxido, generados por procesos de auto ensamblado [1].

Básicamente, existen dos familias diferentes de polioxometalatos: isopolioxometalatos y heteropolioxometalatos. Estos últimos contienen uno o más heteroátomos de elementos de los grupos p, d o f, que pueden estar localizados en la superficie o en el interior del cúmulo. Muchas sales de polioxometalatos han mostrado poseer importante actividad biológica, incluyendo inhibición altamente selectiva de enzimas así como actividad antitumoral, antiviral y antiretroviral [2,3]. Uno de estos polioxometalatos es el $[Ti_2W_{10}PO_{40}]^{7-}$, que en forma de su sal hidratada de potasio fue encontrado como un potente inhibidor de la replicación del virus de inmunodeficiencia humana (VIH) [4]. Adicionalmente, se ha explorado su actividad anti-SARS (*severe acute respiratory syndrome*) [5].

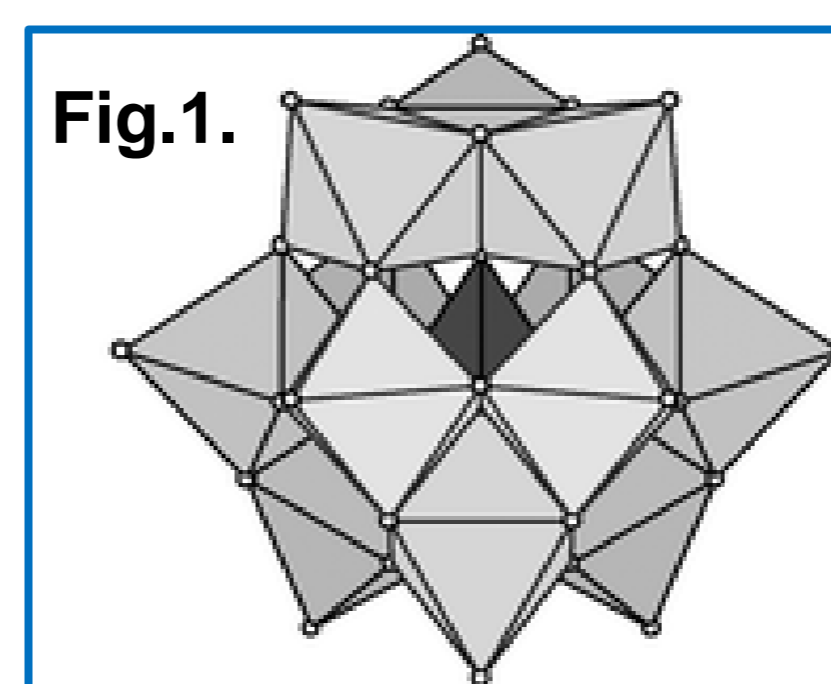
En esta comunicación presentamos los resultados de nuestro análisis del comportamiento espectroscópico-vibracional de este interesante y farmacológicamente muy promisorio polioxometalato.

SÍNTESIS: El compuesto $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$ fue preparado por reacción de $NaPO_4H_2$ con $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ y $TiCl_4$. La sal se aisló por agregado de un exceso de KCl sólido [6]. La composición final fue confirmada por análisis químico.

ESTRUCTURA DEL COMPUESTO

➤ El anión $[Ti_2W_{10}PO_{40}]^{7-}$ tiene estructura tipo Keggin [6], que es una de las estructuras más comunes para estos polioxoaniones.

Una "estructura de Keggin" (Fig.1) está conformada por tres octaedros MO_6 compartiendo aristas. Cuatro de esas unidades se agrupan compartiendo vértices, generando la estructura $[M_{12}O_{40}]^{n-}$.



La cavidad que queda en el centro puede alojar iones pequeños, tales como P(V), Si(IV), Ge(IV), Ti(IV), Zr(IV), etc.), que adoptan coordinación tetraédrica.

La incorporación de esos heteroátomos X, genera la estequiometría $[XM_{12}O_{40}]^{m-}$.

➤ En el caso particular del compuesto $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$ se determinó por espectroscopía RMN de ^{183}W , que la sustitución de dos W por Ti reduce la simetría T_d original del esqueleto polioxídico W_{12} , a C_2 [6].

➤ La técnica también mostró la presencia mayoritaria de un único isómero en la sal investigada [6].

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

El espectro IR fue registrado, entre 4000 y 400 cm^{-1} (Fig.2), con un espectrofotómetro FTIR-Bruker-EQUINOX-55, usando la técnica de pastillas de KBr. El espectro Raman se registró, entre 4000 y 200 cm^{-1} (Fig. 3), con un microscopio Raman Thermo Scientific DXR, usando la línea de 532 nm de un láser de estado sólido, como fuente de excitación.

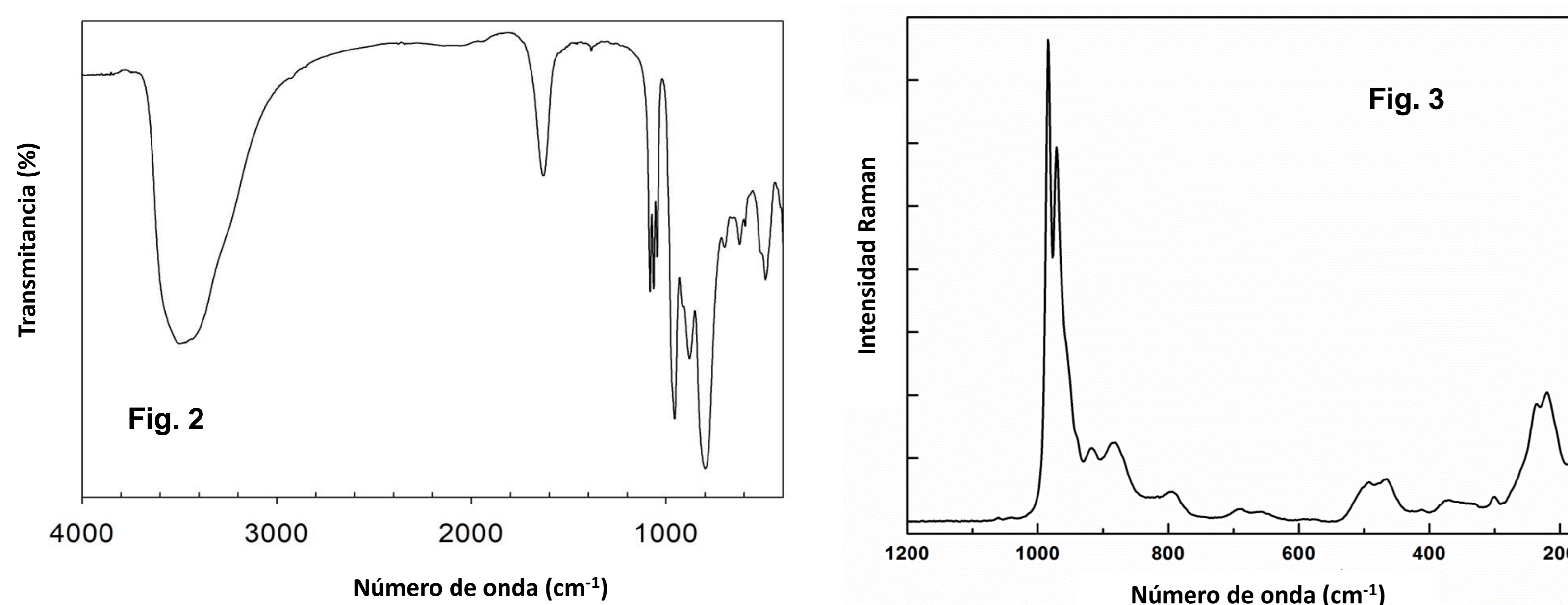


Tabla 1: Asignación de los espectros FTIR y FT-Raman del $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$. (Posición de las bandas en cm^{-1}).

FTIR	Raman	Asignación
3497 vs, br	3470 vw, br	$\nu(H_2O)$
1630 m	1628 vw	$\delta(H_2O)$
1083 s, 1064 s, 1046 m	1060 vw, 1045 vw	$\nu_3(PO_4)$
	983 vs	$\nu(W-O_t)$
	971 vs	$\nu_1(PO_4)$
956 s		$\nu(W-O_t)$
925 sh, 880 m	917 w, 881 w	$\nu(W-O_b-W)$
799 vs	794 w	$\nu(W-O_c-W)$
699 vw	688 w, 657 sh	MO_6 -deformaciones
622 w, 594 vw		$\nu_4(PO_4)$
515 sh, 490 m	578 vw	MO_6 -deformaciones
	492 w, 465 w	$\nu_2(PO_4)$
	370 w, 300 w	MO_6 -deformaciones
	235 w, 220 m	Modos externos

vs, muy fuerte; s, fuerte; m, media; w, débil; vw, muy débil; sh, hombro; br, ancha.

Como se observa en la Tabla 1:

➤ Como era esperable, el esqueleto Keggin [7] presenta bandas IR y Raman características para los grupos terminales $W-O_t$ así como dos grupos de bandas, a energía menores, relacionadas con los puentes $W-O-W$. Algunas vibraciones de deformación aparecen debajo de 700 cm^{-1} .

➤ Considerando que el ion PO_4^{3-} se localiza en un sitio cristalográfico C_1 [8], es esperable la remoción de todas las degeneraciones y la activación de todos los modos vibracionales de la unidad formalmente tetraédrica.

Efectivamente, en el espectro IR, el estiramiento antisimétrico (ν_3) aparece como triplete, generado del modo inicial F_2 . El correspondiente modo simétrico (ν_1) no es lo suficientemente intenso o queda solapado por la intensa banda siguiente.

En el espectro Raman sólo se observan dos de las tres componentes de ν_3 y como se espera una de las bandas más intensas corresponde al modo ν_1 .

La deformación antisimétrica (ν_4) fue identificada como un doblete en el espectro IR, mientras que la simétrica (ν_2), sólo se observa en Raman [9].

➤ Una comparación de los espectros IR y Raman del compuesto con los del anión $[W_{12}PO_{40}]^{3-}$ en solución [7], muestra las similitudes esperadas.

El desplazamiento de todas las bandas hacia menores energías se asocia a la presencia de Ti en dos de los octaedros WO_6 y al agua de cristalización, que produce una disminución en las frecuencias de las vibraciones M-O [7].

REFERENCIAS

- [1] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **30**, 34-48 (1991).
- [2] S. Shigeta, S. Mori, et al., *Antiv. Chem. Chemother.* **6**, 114-122 (1995).
- [3] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **63**, 67-97 (2011).
- [4] Y. Inouye, Y. Take, Y. Tokutake, et al., *Chem. Pharm. Bull.* **38**, 285-287 (1990).
- [5] D. Hu, C. Shao, W. Guan, et al., *J. Inorg. Biochem.* **101**, 89-94 (2007).
- [6] P.J. Domaille, W.H. Knoth, *Inorg. Chem.* **22**, 818-822 (1983).
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff et al., *Spectrochim. Acta*, **32A**, 587-597 (1976); *Inorg. Chem.* **22**, 207-216 (1983); *Inorg. Chem.* **23**, 598-605 (1984); *Inorg. Chem.* **21**, 30-35 (1982).
- [8] T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr.* **C47**, 693-696 (1991).
- [9] A. Müller, E.J. Baran, R.O. Carter, *Struct. Bonding* **26**, 81-139 (1976).

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue realizado con financiamiento de la UNLP y del CONICET