



PREPARACIÓN, ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS DEL COMPLEJO [RuCl₃fenNO]

L. Diana Castañeda Trujillo^{1,2}, Oscar E. Piro³, Gustavo Echeverría^{3,4}, Carlos A. Franca⁵ y Jorge A. Guida^{3,4,5}

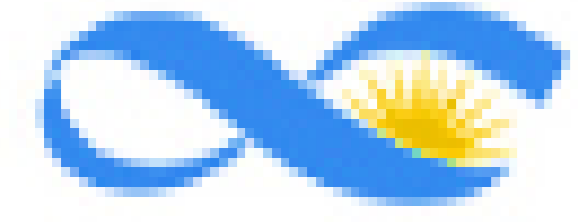
CEQUINOR



CONICET

U N L P

I F L P



CONICET

U N L P

¹ GIEPRONAL, Escuelas de Ciencias básica, tecnologías e ingenierías, Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Colombia.

² Optoelectrónica, Facultad de Ciencias básica y Tecnologías, Universidad del Quindío, Colombia.

³ Departamento de Física e Instituto IFLP (CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata.

⁴ Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata.

⁵ CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas (CONICET-CCT-La Plata, UNLP, La Plata)

⁶ Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, Luján.

guida@química.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.

La asombrosa química de coordinación que presenta este ligando no inocente ha convertido a esta molécula en la protagonista de enorme cantidad de publicaciones que involucran complejos metálicos nitrosilados. El resurgimiento de la investigación está motivado por la versatilidad de efectos biológicos descubiertos. La química de los complejos de nitrosilos de rutenio [RuLn(NO)m]z, no escapa a las generales de esta ley y presenta además propiedades electrónicas y magnéticas por demás interesantes, lo que hace más atractivo el intento de sintetizar complejos de este tipo, agregando de forma particular un ligante bidentado como la fenantrolina, que suma un potencial extra en la terapia fotodinámica e interacciones particulares que se producen entre este tipo de complejos con algunas proteínas para el tratamiento del cáncer.¹

Objetivos

Sintetizar, caracterizar por difracción de rayos X y realizar el estudio del complejo [RuCl₃(fen)NO] 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

Se usó un difractor 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 4000–400 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 cm⁻¹.

Los espectros electrónicos de UV - Visible se midieron en Acetonitrilo utilizando cubetas de cuarzo, en un espectrofotómetro Shimadzu UV - 2600 / 2700 con 2,0 nm de ancho de banda espectral, en un rango de 185 - 900 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-tzvpd. El estudio de la estructura electrónica del complejo se realizó por medio del funcional PBE y con la base lanl2DZ.

Resultados

El [RuCl₃fenNO] cristalizado a 25 °C presenta una red ortorrómbica, grupo espacial P2₁2₁2₁, con a=10,485(3) Å, b=10,573(3) Å, c=12,948(4) Å y con 4 moléculas por celda unidad (Z=4); la estructura fue resuelta a partir de 4445 reflexiones con [I > 2 σ (I)] y refinada a un factor de acuerdo R1=0,0296. En la **Figura 1** se observa la representación ORTEP de la estructura del complejo [Ru(Cl)₃fenNO] (A) y de la celda unitaria (B), en A se observa que la fenantrolina reemplaza los cloros ecuatoriales del complejo original cuando el grupo NO se dispone en el eje polar.

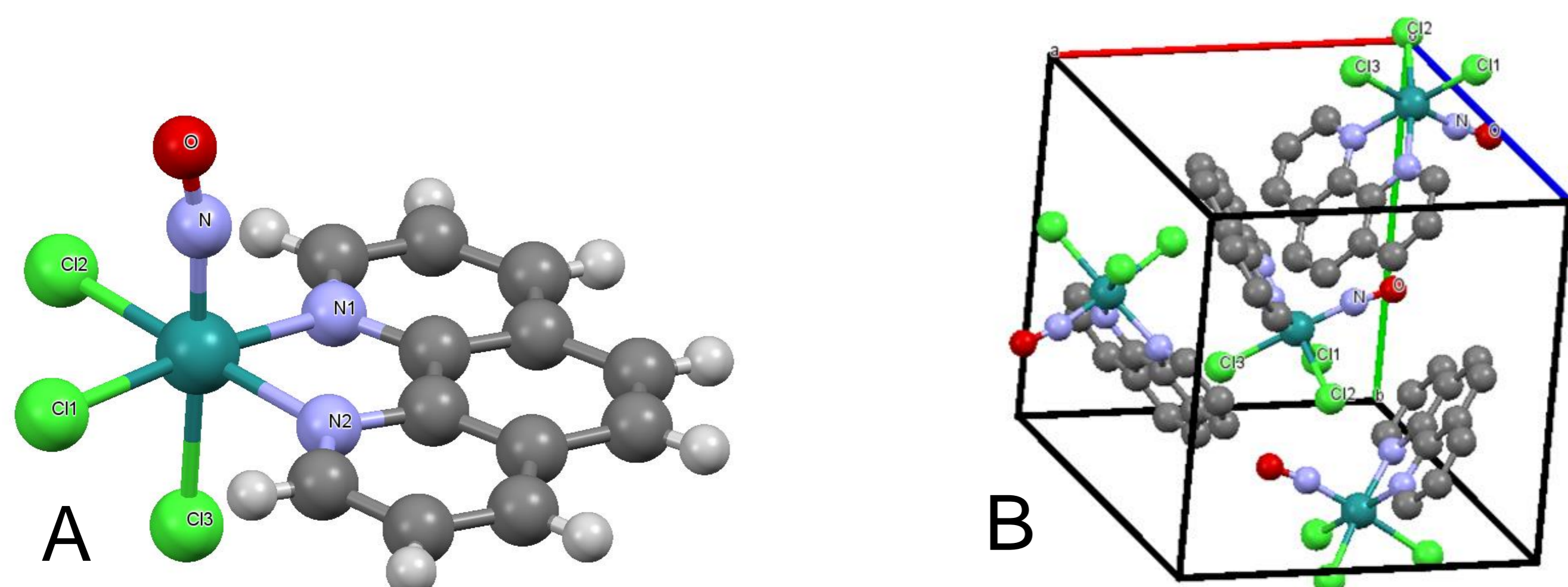


Figura 1. (A) Estructura molecular del complejo [Ru(Cl)₃fenNO] (B) Celda unitaria

La **Figura 2** muestra los espectros Infrarrojo (azul) y Raman (rojo) del complejo [Ru(Cl)₃(fen)NO]. Los modos de estiramientos ν (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 como bandas solapadas aproximadamente 1886 cm⁻¹ y 1834 cm⁻¹.

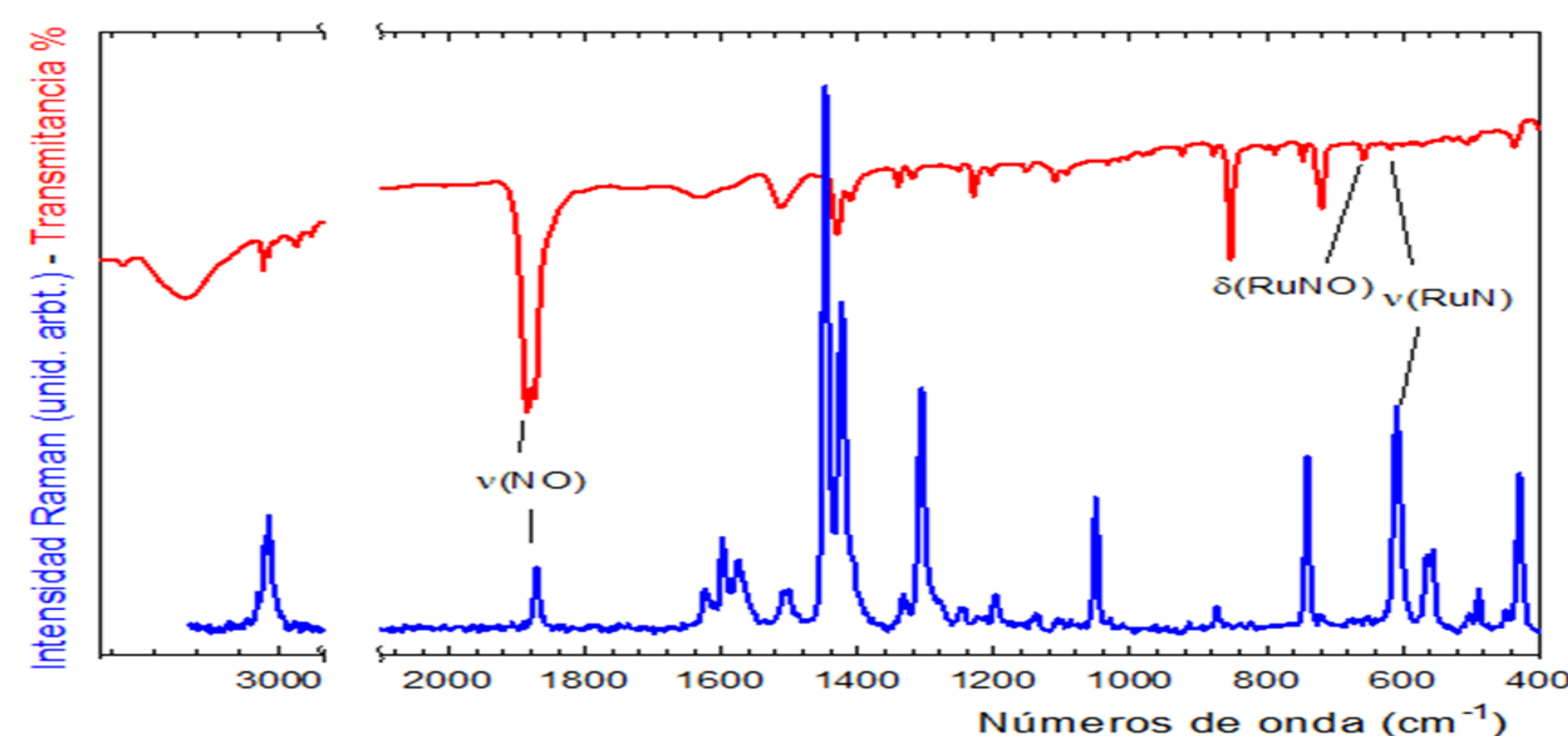


Figura 2. Espectro infrarrojo (Color Rojo) y Raman (Color azul) del complejo [RuCl₃fenNO]

Los espectros electrónicos experimentales de [RuCl₃(fen)NO] en acetonitrilo (azul) se muestran en la **Figura 3**, muestra los espectros electrónicos experimentales (azul) de concentraciones 0,01; 1,44x10⁻⁴ y 2,88x10⁻⁵ M y el espectro electrónico calculado (rojo). El espectro insertado en el vértice superior derecho de la Figura, muestra el espectro calculado en una expansión que permite observar la región de bandas entre 200 y 350 nm. y las asignaciones se muestran en la **Tabla 1**.

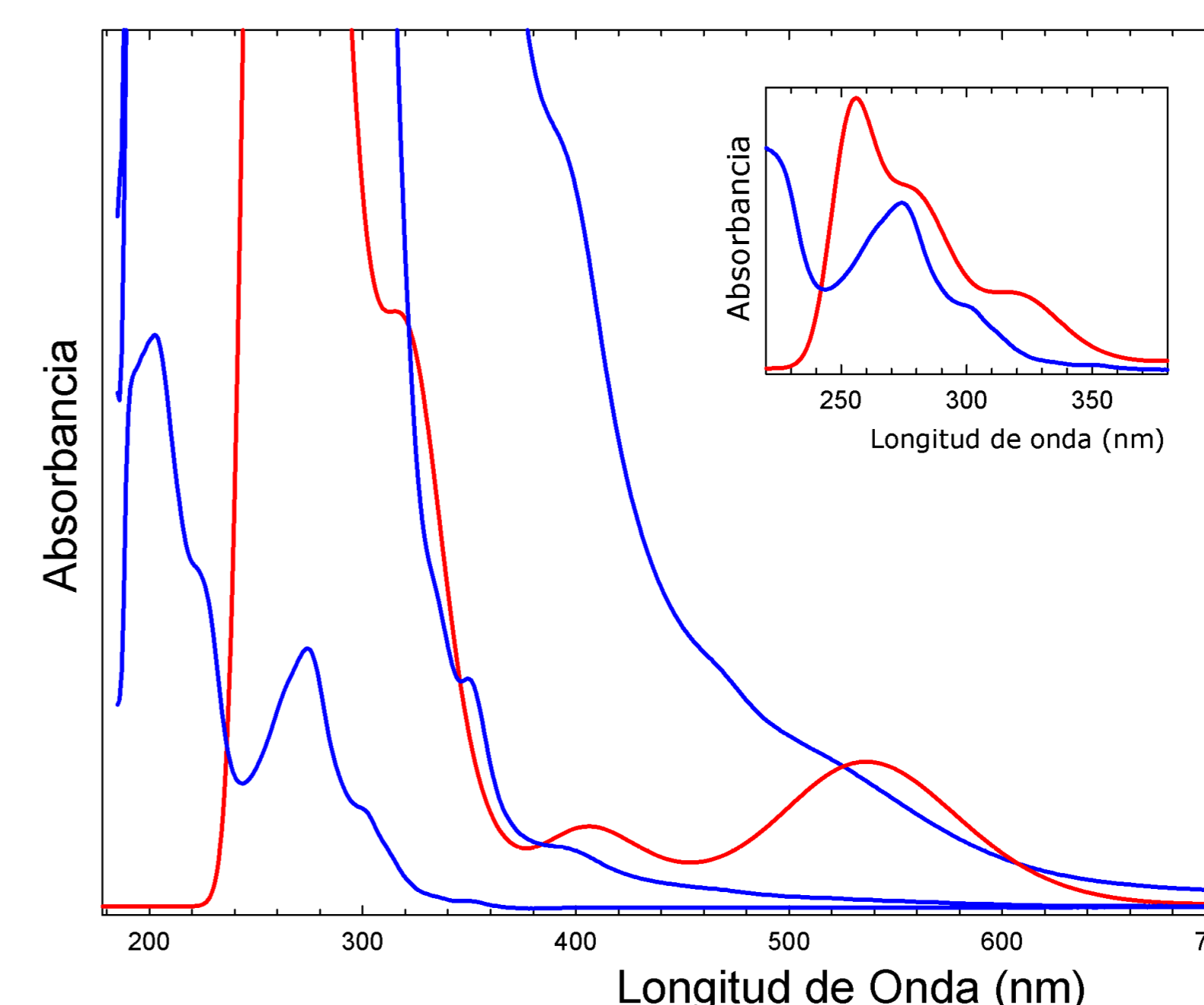


Figura 3. Espectro electrónico experimental (azul) y calculado (color rojo) del complejo [RuCl₃fenNO].

Tabla 1. Asignaciones de las transiciones electrónicas del [RuCl₃fenNO]

Experimental	Calculado			
λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Asignación
525	32,6	536	0,0123	H-1→L+1 (85%)
463 (H)	57,4	485	0,0031	H-4→LUMO(96 %)
393	182,5	402	0,0074	H-2→L+3 (60 %), H-1→L+2 (21 %)
350	734,7	349	0,0013	H-1→L+5 (98 %)
334 (H)	1036	332	0,0176	H-6→LUMO (83%)
300	7035	299	0,0024	H-10→LUMO (88%)
274	20590	279	0,0315	H-11→LUMO(78 %)
223	26910	239	0,0002	H-7→L+4 (80 %)

H=Hombro

Conclusiones

El reemplazo de dos cloros ecuatoriales por un ligante fenantrolina en el K₂[RuCl₅NO] produce la reducción del ángulo Ru-N-O de 175,9° a 170,3(3)° en [RuCl₃fenNO]. La banda de estiramiento ν (NO) en [RuCl₃fenNO] se observa muy intensa en el espectro de infrarrojo y desdoblada a 1886 y 1834 cm⁻¹ mientras que en el espectro Raman se presenta como una única banda débil a 1872 cm⁻¹, desplazada a aproximadamente -28 cm⁻¹, respecto de la banda correspondiente al K₂[RuCl₅NO]. Las frecuencias obtenidas mediante el cálculo DFT están en buen acuerdo con los observados experimentalmente. Los resultados presentados aquí son parte de la tesis doctoral de la Dra. L.D.Castañeda Trujillo².

Referencias bibliográficas

- (1) Moncada, S.; Higgs, E. A. *Br J.Pharmacol.* **2006**, *147*, S193-S201.
- (2) Tesis doctoral, L.D. Castañeda Trujillo, CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a las siguientes instituciones por el financiamiento de esta investigación: Departamento de Ciencias Básicas- Universidad Nacional de Luján (Proyecto 14/B152), Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata (Proyectos 11/X565 y 11/X831) PÍP CONICET 0359.