

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA UNIDAD IrNO EN LA FAMILIA DE LAS SALES [IrX₅(NO)]⁻ (X = Cl⁻ o Br⁻; Ph = fenilos, R = arilo)

López Borda* M. del Rosario, Foi Ana, Doctorovich Fabio, Di Salvo Florencia.

DQIAQF/INQUIMAE- CONICET, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria.*e-mail: rosario.borda@yahoo.com.ar

Introducción

El ensamble molecular en estado sólido está gobernado por un delicado juego entre uniones no-covalentes y factores de empaquetamiento. En particular, las interacciones entre múltiples fenilos han sido descritas como “*phenyl embraces*” y se los considera como la fuerza impulsora del empaquetamiento cristalino de un gran número de sistemas (Fig. 1a).^[1] Dependiendo del número total de anillos contribuyendo al contacto en el dominio de interacción {Ph₄P⁺}₂, se definen tres clases principales de *Multiple Phenyl Embraces* (MPE): séxtuple (6PE), cuádruple (4PE), y doble *phenyl embrace* (2PE) (Fig. 1b). Por otro lado, las interacciones intermoleculares en las que participan átomos de halógeno, han cobrado un enorme interés al identificarse su relevancia y utilidad en el contexto de la Ingeniería Cristalina (Fig. 2).^[2] Resultados previos de nuestro grupo muestran que el cambio de contraión de K⁺ a PPh₄⁺ para el anión [IrCl₅(NO)]⁻, permite estabilizar un estado excitado del ion complejo. Para el PPh₄⁺ la distribución electrónica de la unidad IrNO favorece la configuración de capa abierta Ir^{IV}-NO*, a diferencia de la estructura de capa cerrada Ir^{III}-NO* esperada para un complejo metálico d⁶ de tercera serie de transición.^[3] Este resultado junto con lo reportado sobre los embraces, nos impulsaron a explorar la síntesis de nuevas sales de fosfonio. En función de la relevancia de la interacción Cl...ON que se observa en el nitrosilo de PPh₄⁺ **2b**, se sumó el estudio de la sal PPh₄[IrBr₅(NO)] .

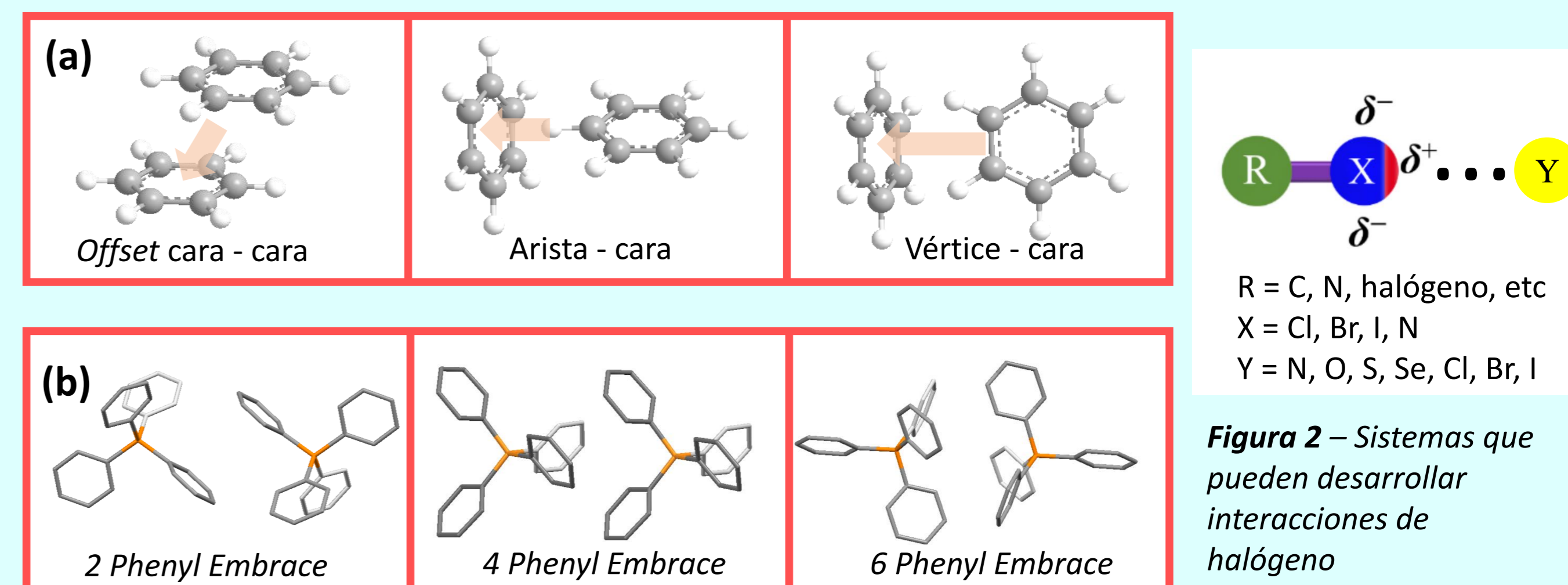
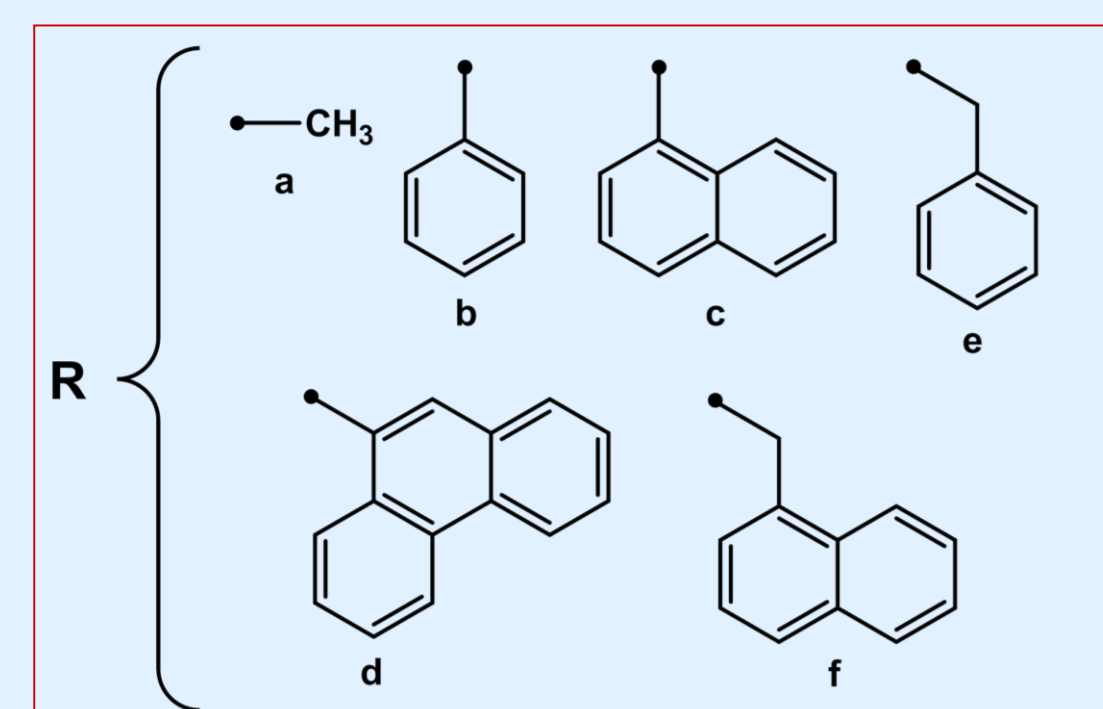
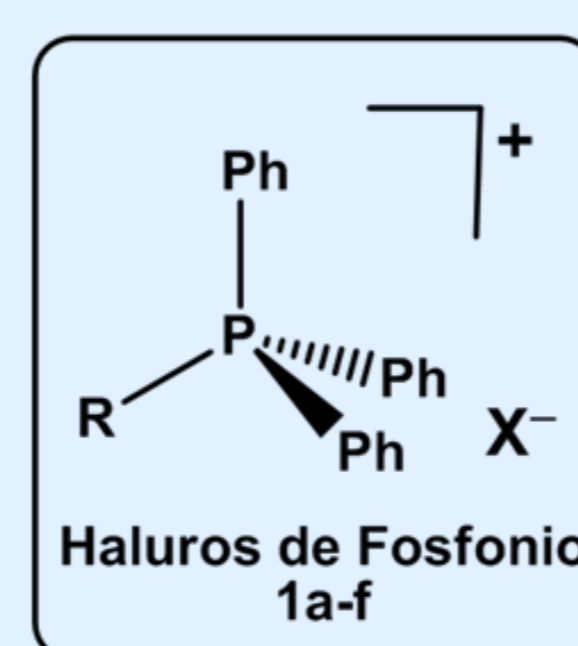


Figura 1 – (a) Tipos de interacciones más frecuentes entre anillos aromáticos, (a) entre fenilos, (b) Tipos de multiple phenyl embraces

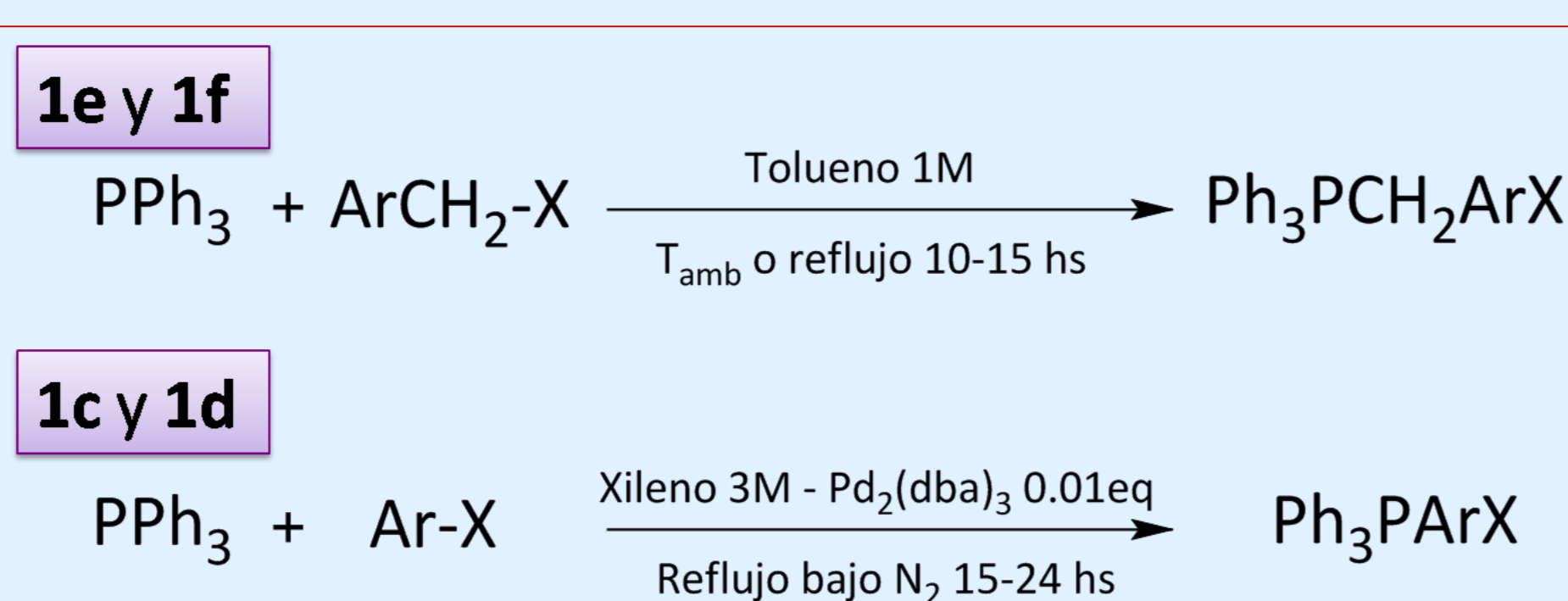
Figura 2 – Sistemas que pueden desarrollar interacciones de halógeno

Haluros de fosfonio

Se llevó adelante la síntesis de una nueva familia de sales Ph₃RP⁺X⁻ **1a-f**, con sustituyentes R conteniendo sistemas π extendidos (Esquema 1). Las sales de fosfonio **1a-b** y **1b'** (en **1b**, X = Br⁻ y en **1b'** X = Cl⁻) son comerciales, el resto fueron preparadas de acuerdo a lo indicado en el Esquema 2. Los nuevos compuestos obtenidos se caracterizaron por técnicas de RMN ¹H, ¹³C y ³¹P, ESI-MS y análisis elemental. Mediante difusión de vapores de éter dietílico sobre una solución saturada de CH₂Cl₂ se obtuvieron monocristales aptos para analizarse por DRX.



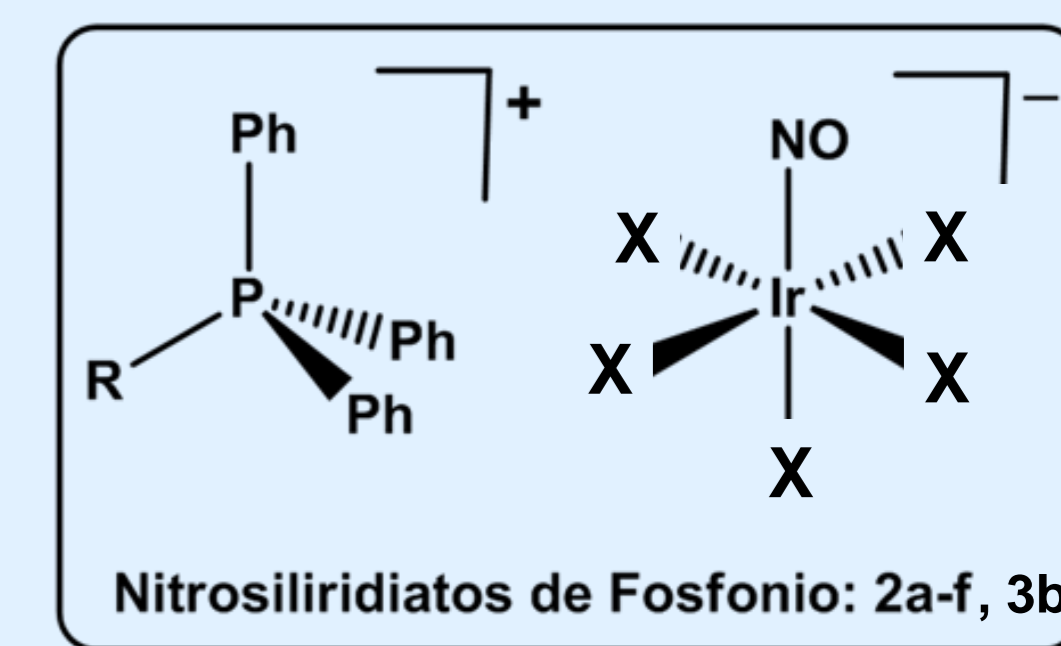
Esquema 1 – Sustituyentes R utilizados



Esquema 2 – Síntesis de las nuevas sales de fosfonio

Nitrosiliridatos de fosfonio

Las sales de fosfonio [IrX₅(NO)]⁻ **2a-f** (X = Cl) y **3b** (X = Br) fueron sintetizadas de acuerdo al Esquema 3. El complejo de partida con X = Cl es comercial, pero el que posee Br, fue sintetizado según una adaptación del protocolo reportado a partir de K₃[IrBr₆] (también sintetizado previamente), HBr y KNO₂.^[3] Mediante evaporación lenta a 5°C de una solución concentrada de acetonitrilo, se obtuvieron cristales aptos para estudiarse por DRX.



Esquema 3 – Síntesis de los nuevos nitrosiliridatos de fosfonio.

Caracterización estructural

La figura 3 muestra las estructuras de los iones obtenidas por DRX de monocristal .

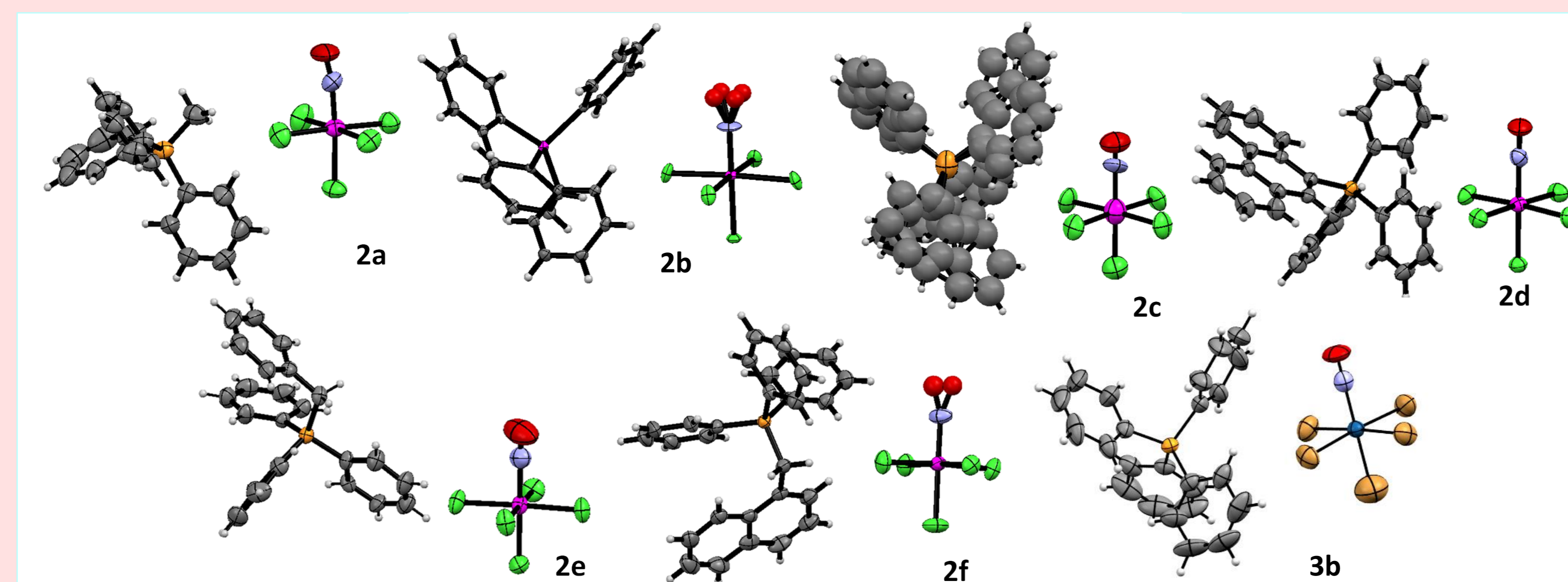


Figura 3 – Estructuras de DRX para los compuestos 2a-f y 3b

Compuestos 2b, 2c y 3b. En estos compuestos los contraiones son simétricos, en **2b** y **3b** debido a la presencia de 4 sustituyentes iguales y en **2c** por la ocupación parcial de los sustituyentes observada cristalográficamente (Figs. 4 y 5). El motivo supramolecular está dominado por cadenas infinitas de 4PE que se ubican paralelas a las columnas descritas por los aniones (Figs. 4 y 5). Sin embargo, las unidades IrNO y los cationes fosfonio en **2b** están separados por una menor distancia que en **2c** ($d_{ClO} = 2.8$ y 3.6 ; $d_{PP} = 7.8$ y 8.5 Å, respectivamente). La estructura supramolecular de **3b** es análoga a la que presenta **2b** (Fig. 1b-c), sin embargo, en esta especie el ángulo \angle_{IrNO} y la distancia d_{NO} sugieren que la distribución electrónica de la unidad IrNO correspondería a una estructura electrónica de capa cerrada Ir^{III}-NO*, diferencia atribuida a la identidad del halógeno. A pesar de esto, en **3b** también se evidencia un desplazamiento en la frecuencia ν_{NO} de 1958,76 a 1942 cm⁻¹, al pasar de a sal de potasio a la de fosfonio. Esto mismo se observa en las especies 2b-f

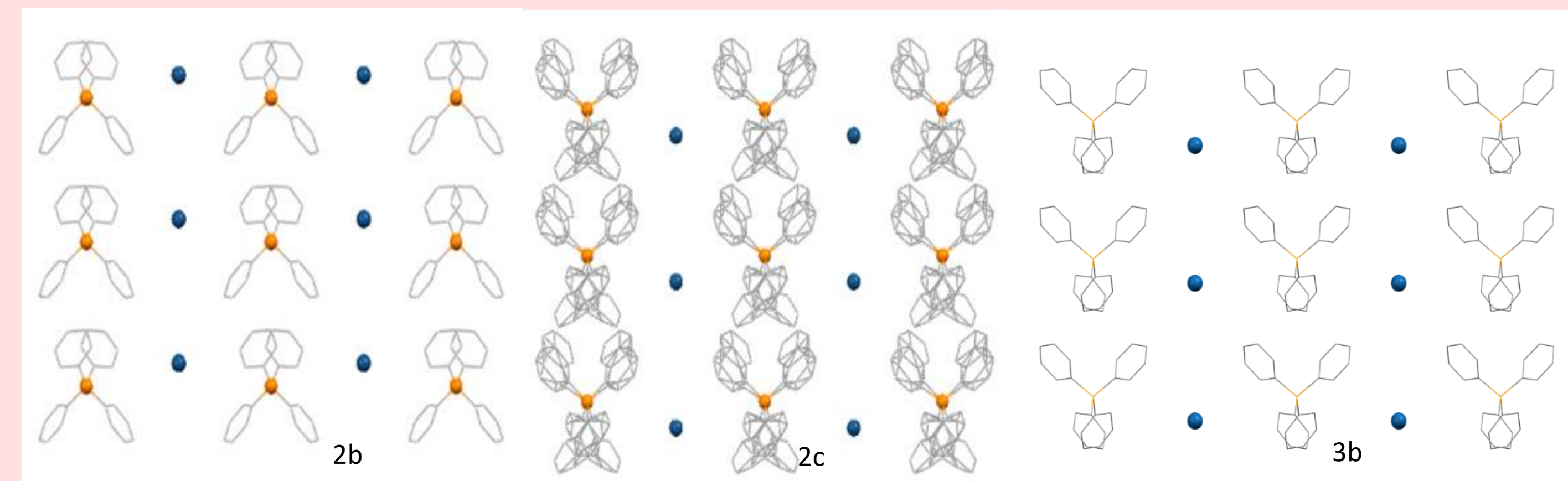


Figura 4 – Vista a lo largo del plano bc. Ir en azul, Cl, Br, N, O y H no se muestran.

Compuestos 2a y 2d-f. Para **2d-f** se observan redes muy abiertas debido a la presencia de sustituyentes voluminosos. La ruptura en la simetría en los contraiones induce la formación de *aryl embraces* que describen una red hexagonal en la que los aniones se intercalan disponiéndose de lado, minimizando así las interacciones repulsivas anión-anión (Fig. 5).

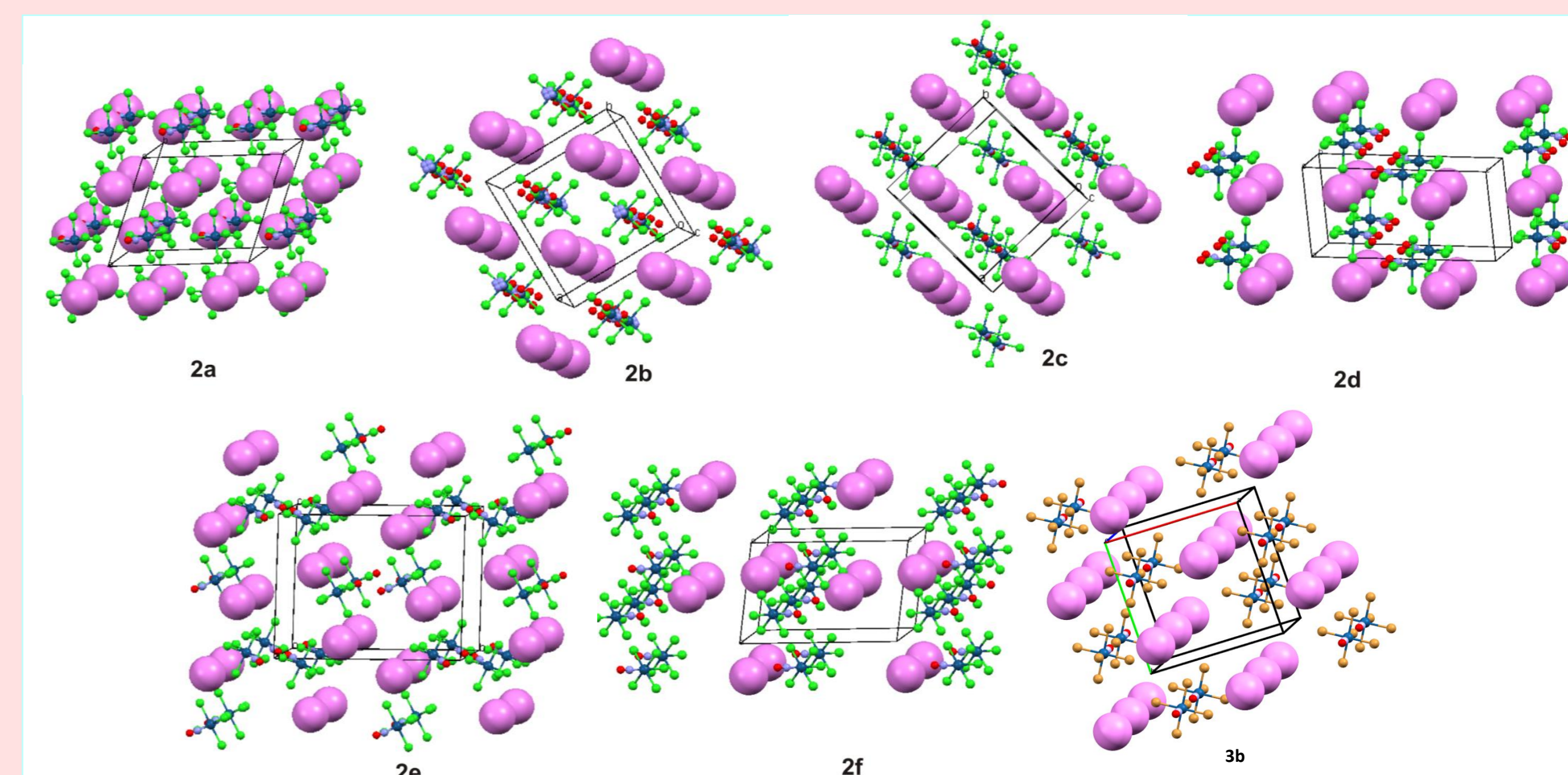


Figura 5 – Disposición de los aniones en las estructuras de 2a-f. Los cationes fosfonios se representan con una esfera, para mayor claridad.

Conclusiones y perspectivas

- Se logró sintetizar y cristalizar exitosamente una familia completa de haluros de fosfonio y preparamos todas sus correspondientes sales de pentacloronitrosiliridato.
- Se sintetizó la sal de pentabromonitrosiliridato con el haluro de fosfonio **1b** y se determinó su estructura
- Dado el importante rol del Ph₄P⁺ como contraión en la cristalización de muchos complejos aniónicos, se espera que los nuevos compuestos sintetizados **1c, d, f** sean utilizados con propósitos similares.
- El análisis de las nuevas estructuras, en términos del modelo de *multiple phenyl* o *aryl embrace* fue muy adecuado para lograr entender la compleja estructura supramolecular.
- La estructura de DRX presentada por **2d** sugiere que la simetría alrededor del átomo de P en el catión fosfonio juega un rol crítico en la formación de la estructura supramolecular. En el futuro se espera poder obtener el análogo con el complejo bromado para evaluar si dicha estructura es independiente de la identidad del halógeno

REFERENCIAS

- [1] a) Dance, I.; Scudder, M. *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2233–2247; b) I. Dance and M. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3167
 [2] Cavallo, G., et al., *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601
 [3] a) Di Salvo, F.; Escola, N.; Scherlis, D.A.; Estrin, D. A.; Bondía, C.; Murgida, D.; Ramallo-López, J. M.; Requejo, F. G.; Shimon, L.; Doctorovich, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8428 – 8436. b) Escola, N.; Bikiel, D. E.; Baggio, R.; Di Salvo, F.; Doctorovich, F. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *374*, 528–539.