



ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO DE OXIDOVANADIO(IV) CON EL FLAVONOIDE CRISINA

Martínez Medina Juan José¹, Okulik Nora Beatriz¹, Ferrer Evelina Gloria² y Williams Patricia Ana María².

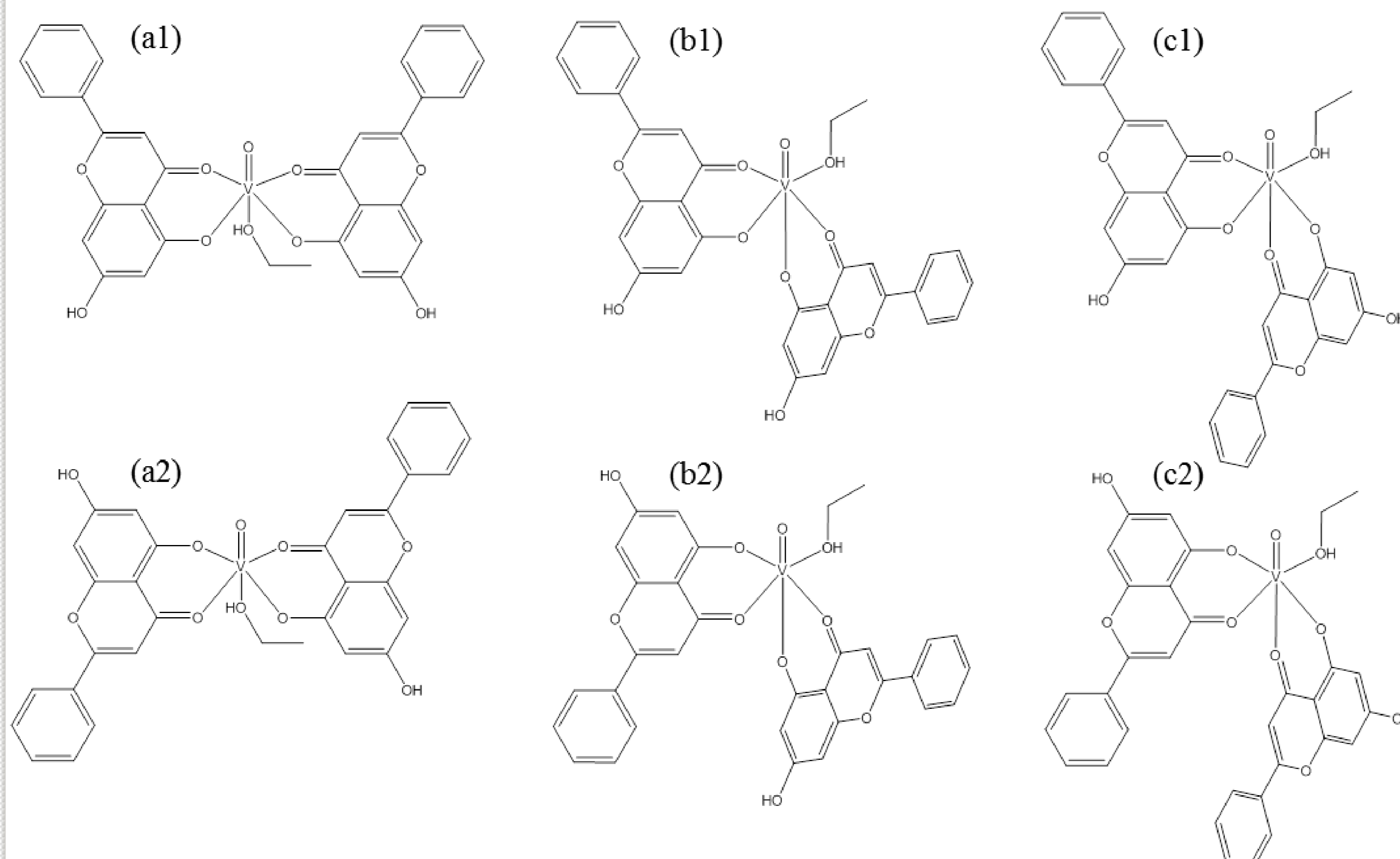
¹ Universidad Nacional del Chaco Austral, Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

² Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET-UNLP), La Plata, Argentina.

E-mail: juanjoc_mm09@yahoo.com.ar

Introducción

Los complejos del catión oxidovanadio(IV) y los antioxidantes naturales, flavonoides, presentan diferentes propiedades biológicas. En ese contexto hemos sintetizado el complejo $[V^{IV}O(\text{crisina})_2\text{etanol}]$ (VO/cris) que fue caracterizado en solución etanólica como un monómero (con coordinación *trans*-octaédrica) y en estado sólido como un dímero (con coordinación *cis*-octaédrica)¹. El estudio en solución implicó métodos espectroscópicos (UV-vis y EPR). La estructura del sólido fue propuesta en función de los datos espectroscópicos (FTIR, EPR y reflectancia difusa), medidas de susceptibilidad magnética, análisis elementales y métodos térmicos. No se obtuvieron, cristales adecuados para difracción por rayos X. Por ese motivo, el objetivo del presente trabajo es estudiar las conformaciones posibles que adopta el complejo VO/cris empleando herramientas computacionales para elucidar los parámetros geométricos de los principales conformeros del VO/cris tanto en solución etanólica y como en el estado sólido.



Metodología

La estructura optimizada del ligando se utilizó en la construcción de los diferentes modelos del VO/cris teniendo en cuenta los diferentes arreglos posibles para la coordinación tipo acetilacetona (C=O y ArO- del anillo Flavan). Los modelos involucran geometrías *cis*-octaédricas y *trans*-octaédricas con ambas orientaciones del flavonoide asimétrico (Figura 1). Tanto las optimizaciones como los cálculos vibracionales se realizaron empleando el funcional B3LYP combinado con el set de bases 6-31G** para todos los átomos y 6-31+G** para el oxígeno, método ya validado para sistemas similares².

Figura 1: modelos del VO/cris con coordinación tipo acetilacetona y la molécula de etanol en posición *trans*-octaédrica (a1, a2) o *cis*-octaédrica con el C=O en posición ecuatorial (b1, b2) o en posición axial (c1, c2).

Resultados y Discusión

En solución etanólica, los resultados mostraron que los conformeros *trans* con dos ligandos crisina en posición ecuatorial y una molécula de etanol en posición apical presentan una estabilidad superior a los conformeros *cis*, con una diferencia energética de 5 Kcal mol⁻¹ (Tabla, Figura 2a). Esto se correlaciona con los resultados obtenidos experimentalmente¹ y se compara con estudios previos en solución³. Los mismos conformeros se optimizaron en fase gaseosa para modelar el estado sólido y en este caso no se logró la convergencia del conformero *trans*-octaédrico. No obstante, para una correcta descripción del estado sólido es necesario modelar el dímero y estudiar los puntos de contacto en la arquitectura supramolecular del complejo VO/cris. El dímero optimizado (Figura 3) presenta diferentes tipos de puentes de hidrógeno que mantienen unidas las unidades monoméricas (Figura 2b) con una distancia de 8,5 Å entre los núcleos de vanadio. Estos resultados se correlacionan bien con los datos experimentales (FTIR y EPR) y con los datos cristalográficos de complejos similares.

Tabla: conformeros del VO/cris en solución etanólica optimizados empleando el funcional B3LYP combinado con el set de bases 6-31G** para todos los átomos y 6-31+G** para el oxígeno.

Conformero	E ₀ ^a	ΔE ^b	Boltzmann ^c
VO/cris a1	-1838508,0823	0,00	39,70
VO/cris a2	-1838507,9706	0,11	46,68
VO/cris c1	-1838503,3904	4,69	4,20
VO/cris b1	-1838503,0127	5,07	4,08
VO/cris c2	-1838502,1047	5,98	2,66
VO/cris b2	-1838502,0049	6,08	2,68

^a Energía corregida en el punto cero, Kcal mol⁻¹.

^b Diferencia energética en relación al conformero más estable, Kcal mol⁻¹.

^c Distribución de Maxwell-Boltzmann, %.

Referencias

- 1) Naso, Luciana *et al.*, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2010**, 15, 889-902.
- 2) Martínez Medina, Juan José *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 487, 369-378.
- 3) Sanna, Daniele *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, **2014**, 140, 173-184.

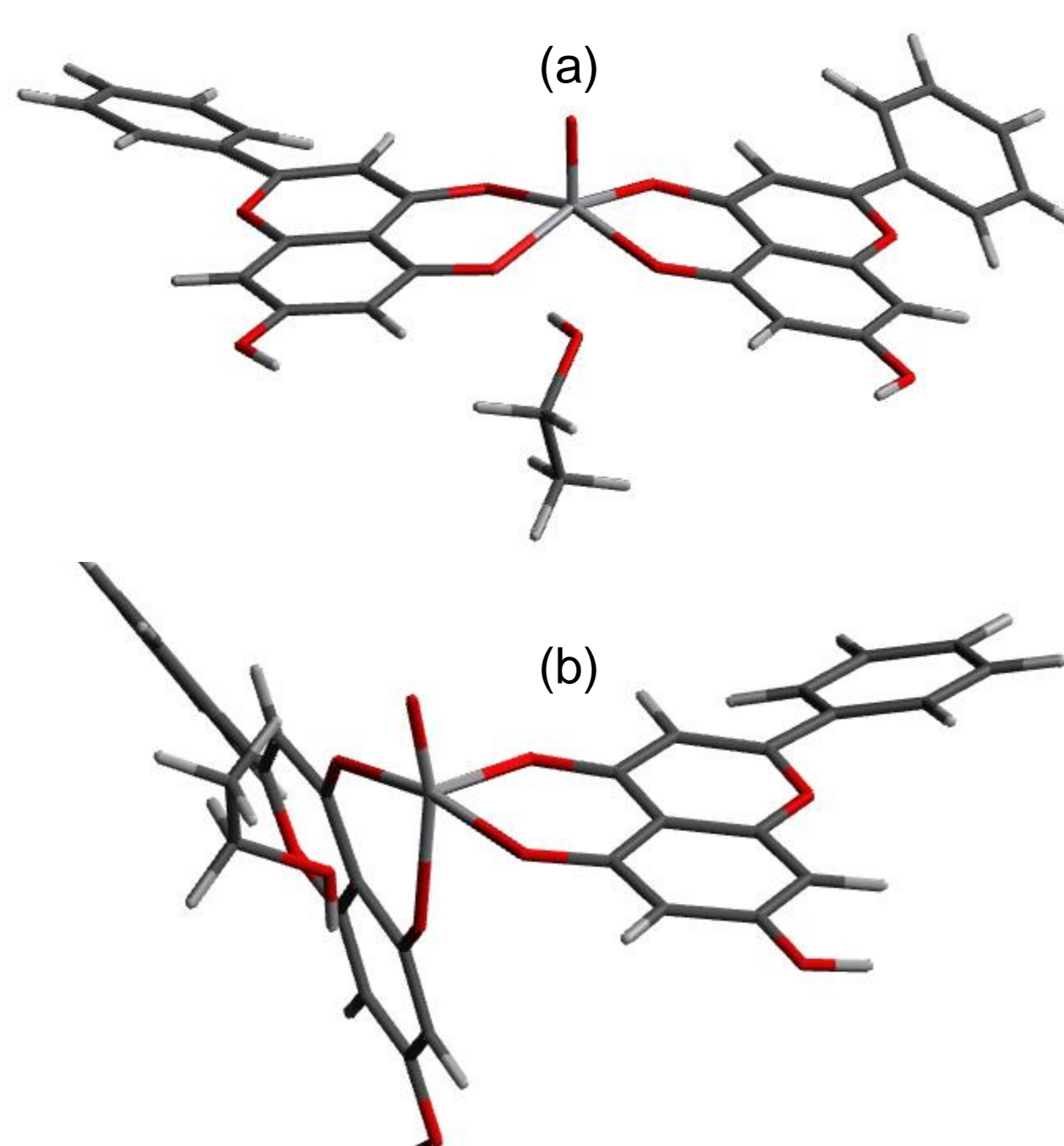
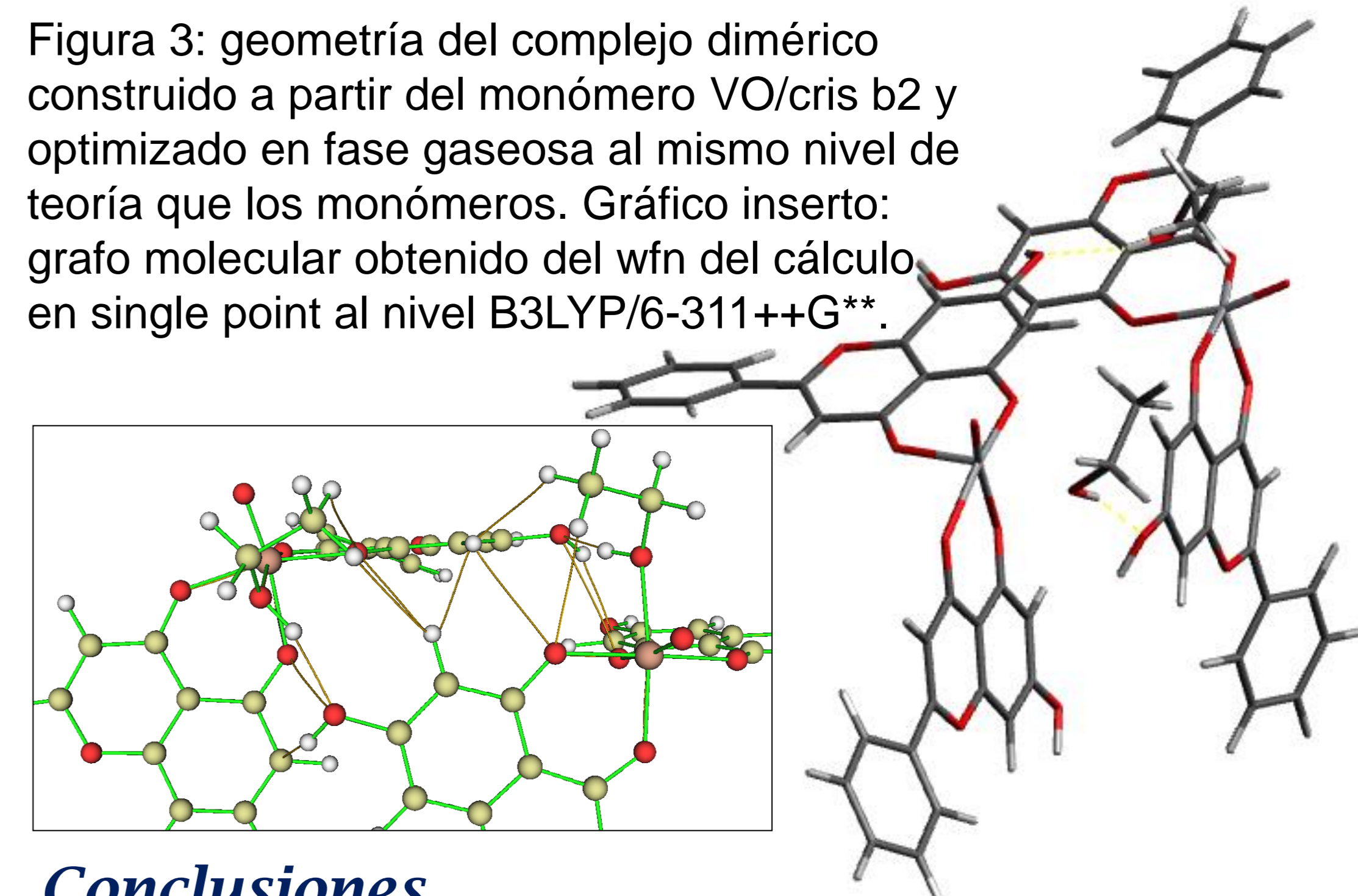


Figura 2: geometrías de los conformeros VO/cris a1 en solución etanólica (a) y VO/cris b2 en fase gaseosa (b).

Figura 3: geometría del complejo dimérico construido a partir del monómero VO/cris b2 y optimizado en fase gaseosa al mismo nivel de teoría que los monómeros. Gráfico inserto: grafo molecular obtenido del wfn del cálculo en single point al nivel B3LYP/6-311++G**.



Conclusiones

Los estudios teóricos permitieron elucidar los parámetros geométricos de los principales conformeros del VO/cris en solución etanólica y en el estado sólido y proponer interacciones en el dímero, a un costo computacional razonable.

Se agradece a CONICET, CICPBA, UNLP y UNCAUS.