

ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS (IR, RAMAN) Y FOTÓLISIS DE ALGUNOS HIPONITRITOS SALINOS CON RADIACIÓN UV.

M. Elizabeth Chacón Villalba^{1,2,3} L. Diana Castañeda Trujillo,¹ Daniel O. Mártire⁴ y Jorge A. Güida^{1,2,5}

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Boulevard 120 N°1465, La Plata.;

² Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería; UNLP; ³ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA); ⁴ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP; ⁵ Departamento de Ciencias Básicas; Universidad Nacional de Luján, Rutas 5 y 7 Luján. Correo electrónico de contacto: guida@quimica.unlp.edu.ar

1. INTRODUCCION

La investigación sobre compuestos fotoactivos que pueden ser usados en terapia fotodinámica ha adquirido importancia recientemente [1]. Complejos conteniendo grupos nitrosilos, hiponitritos y compuestos orgánicos capaces de liberar esas y otras moléculas, relevantes desde el punto de vista fisiológico, representan sistemas que pueden ser usados potencialmente en esos tratamientos. En este trabajo se presentan los resultados recientes sobre estudios espectroscópicos (infrarrojo y Raman) y de cinética de la fotólisis de hiponitritos de bario, magnesio, plomo y cadmio, continuación de los ya publicados oportunamente.[2,3]

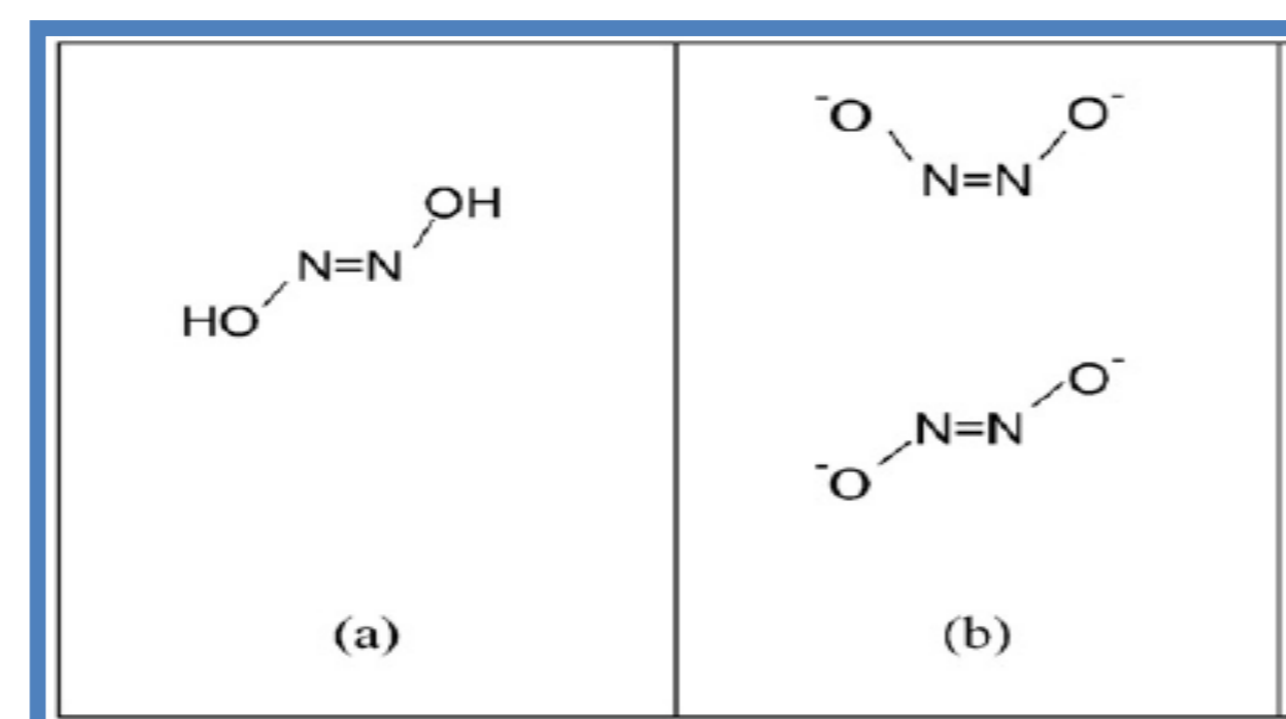


Figura 1. Disposición geométrica del ácido hiponitroso (a) y conformaciones cis y trans de los aniones hiponitrito (b)

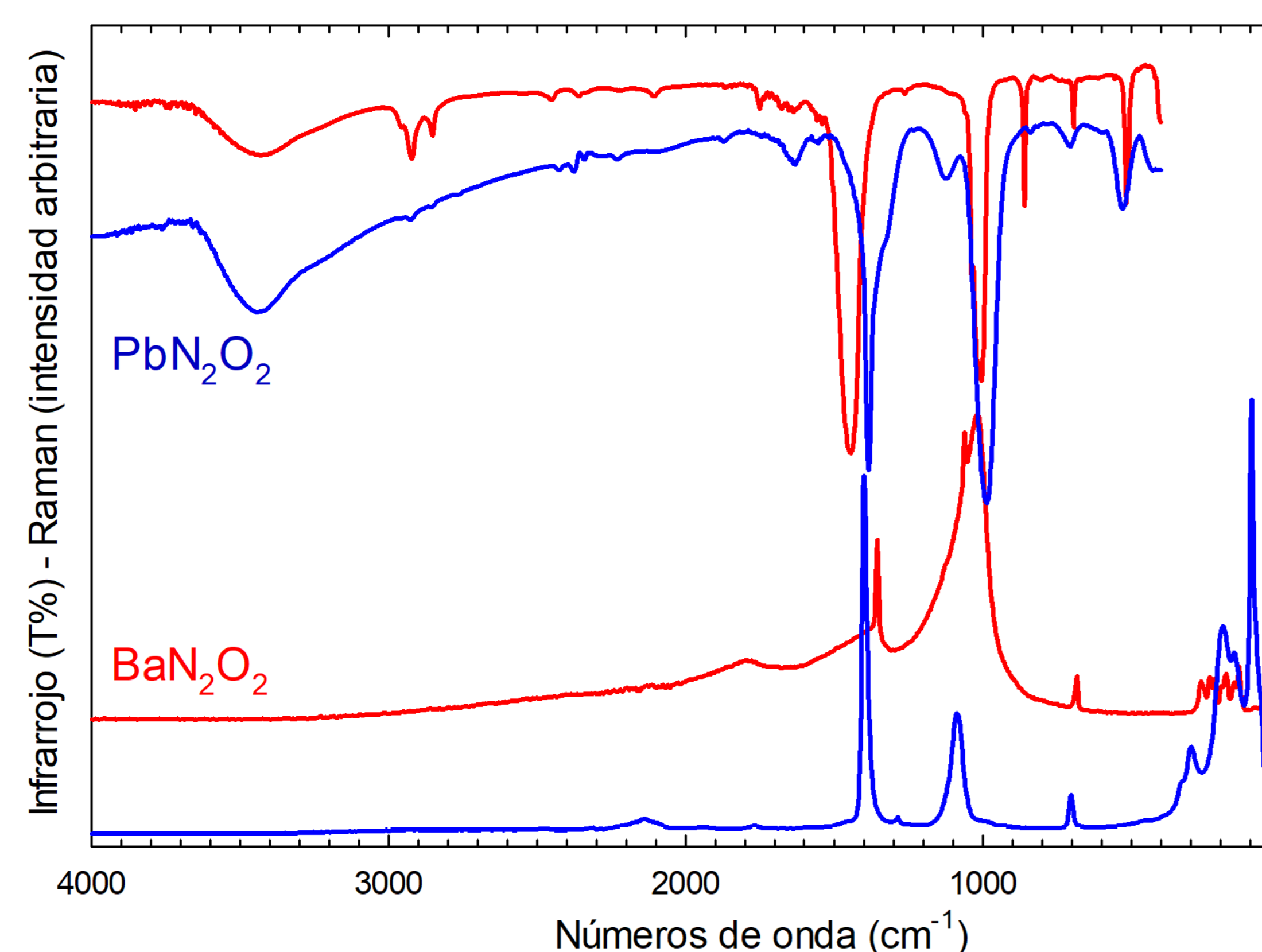


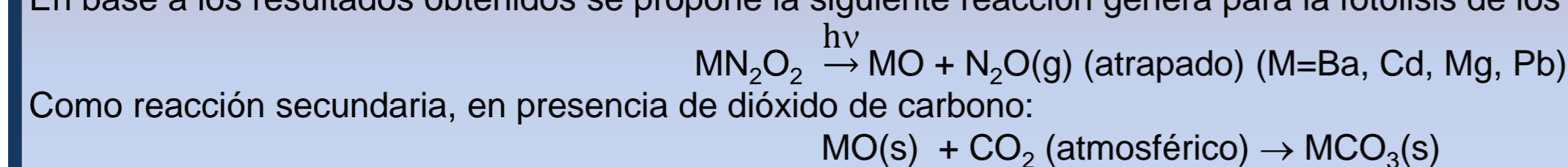
Figura 2. Espectros de infrarrojo y Raman de los hiponitritos de bario y plomo.

3. RESULTADOS

La Figura 1 representa la disposición geométrica del ácido hiponitroso y la conformación de los iones hiponitritos cis y trans. La Figura 2 muestra los espectros de infrarrojo y Raman de los hiponitritos de bario y plomo. Las posiciones de las bandas y las asignaciones de todos los compuestos estudiados en este trabajo se reúnen en la Tabla 1 [5]. Las bandas de infrarrojo relevantes están centradas en la región de 1050 cm^{-1} ($\nu(\text{NO})_{\text{asim}}$) y 500 cm^{-1} ($\delta(\text{NNO})_{\text{f, de plano}}$) y las bandas Raman a 1380 cm^{-1} ($\nu(\text{NN})$), 1140 cm^{-1} ($\nu(\text{NO})_{\text{sim}}$), 700 cm^{-1} ($\delta(\text{NNO})_{\text{sim}}$) y 400-100 cm^{-1} (modos de red).

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 crece otra banda en 2230 cm^{-1} . Esa banda identifica al óxido nítrico gaseoso formado a consecuencia de la descomposición fotolítica de los hiponitritos, que queda atrapado en los microcristales de cada compuesto [3,6]. Sin embargo, el N_2O gaseoso libre presenta en el espectro de infrarrojo un doblete característico, que es asignado al modo de estiramiento $\nu(\text{NN})$ del $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ [6]. Ese doblete se observó en las fotólisis de los hiponitritos de sodio, plata y talio [3]. Sin embargo, en el caso de hiponitritos de metales divalentes como los estudiados aquí, solo se observa una sola banda. La pérdida de la estructura fina en el espectro puede ser debido a las interacciones de esta molécula con los componentes del cristal donde queda atrapado. Dependiendo de la sal, otras bandas pueden crecer por irradiación de los hiponitritos, bandas a 1400, 850 y 650 cm^{-1} . Estas fueron asignadas a carbonatos productos de la fotólisis de los hiponitritos, provenientes de la reacción de los productos de fotólisis con el dióxido de carbono atmosférico.

Es interesante destacar que parte del óxido nítrico 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:



Cinéticas de fotólisis

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.

Las curvas cinéticas para la descomposición de los hiponitritos fueron calculadas a partir de las áreas de las bandas de infrarrojo $\nu(\text{NO})$ del anión hiponitrito (aproximadamente a 1000 cm^{-1}) y en algunos casos con la banda $\delta_{\text{f, de plano}}(\text{NNO})$ (aproximadamente a 500 cm^{-1}). Para las curvas de crecimiento se midió el área de las bandas $\nu(\text{NN})_{\text{N}_2\text{O}}$ 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 $y=y_0+a \cdot e^{-kt}$ mientras que el crecimiento del área de banda del modo $\nu(\text{NN})_{\text{N}_2\text{O}}$ se ajustaron usando una función $y=a(1-e^{-kt})$. En consecuencia todas las cinéticas pudieron ser ajustadas a una ley de primer orden. Como los parámetros k de los hiponitritos de bario, cadmio, magnesio y plomo coinciden dentro del error experimental para las curvas de decaimiento y crecimiento, se puede interpretar que el óxido nítrico se forma a expensas de la descomposición del hiponitrito. Para el caso del hiponitrito de magnesio, las constantes de velocidad no son coincidentes, lo que indica un mecanismo de reacción más complejo.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió las fotólisis y las cinéticas de descomposición fotolítica de los hiponitritos de magnesio, cadmio, 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 ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) se encontró que los hiponitritos salinos se descomponen en óxido nítrico gaseoso y los óxidos del contracación. Estos últimos pueden reaccionar 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, siendo más compleja para el hiponitrito de magnesio.

2. METODOLOGÍA

La preparación de los compuestos se realizó mediante la mezcla, en proporciones estequiométricas, de soluciones acuosas de diferentes sales del catión con el reactivo comercial trans-hiponitrito de sodio, dando lugar a precipitados sólidos blancos, excepto el hiponitrito de plomo que formó un precipitado amarillo. Para la separación de precipitados en algunos casos fue necesario emplear papel Whatman cuantitativo. La caracterización de cada uno se efectuó mediante el espectro infrarrojo correspondiente. También se midieron los espectros Raman de los hiponitritos de Ba, Cd, Mg y Pb. La información vibracional disponible en la literatura sobre estos hiponitritos es incompleta.[4] Para la irradiación de los hiponitritos se preparó una pastilla en KBr, de la manera usual que para medidas de espectros de infrarrojo, y se la colocó en un portamuestras que luego se irradió con lámpara de luz UV de baja presión de mercurio (principalmente la línea 253,7 nm). Las medidas del espectro infrarrojo se realizaron desde el tiempo inicial (antes de irradiar) y posteriormente en tiempos de irradiación creciente hasta alrededor de 200 minutos. En otros casos el tiempo empleado fue menor cuando la banda del estiramiento $\nu(\text{NO})_{\text{asim}}$, que aparece alrededor de 1100 cm^{-1} , desaparece más rápidamente. Como las tomas de los espectros de infrarrojo durante la irradiación se hicieron a intervalos temporarios cortos se pudo determinar la cinética de fotólisis de los hiponitritos de bario, cadmio, magnesio y plomo.

Tabla 1. Números de onda y asignaciones de los espectros de infrarrojo y Raman de los hiponitritos de sodio, bario, cadmio, magnesio y plomo.

$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$		BaN_2O_2		CdN_2O_2		MgN_2O_2		PbN_2O_2		Asignaciones
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1457	1371	1444	1355	1397	1400	1455		1384	1398	$\nu(\text{NN})$
	1135			1177	1175		1103	1122	1085	$\nu_{\text{sim}}(\text{NO})$
846	698	693	684	796	715		708	682/705	702	$\delta(\text{NNO})$
502	(538)	515		535	541	547		503/528		$\delta_{\text{f, de plano}}(\text{NNO})$
1017	1080	1015/1003	1060/1015	1047	1087/1020	1062		987	1086	$\nu(\text{NO}_{\text{asim}})$
	328				352/319			298		$\delta(\text{NNO})_{\text{antisim}}$

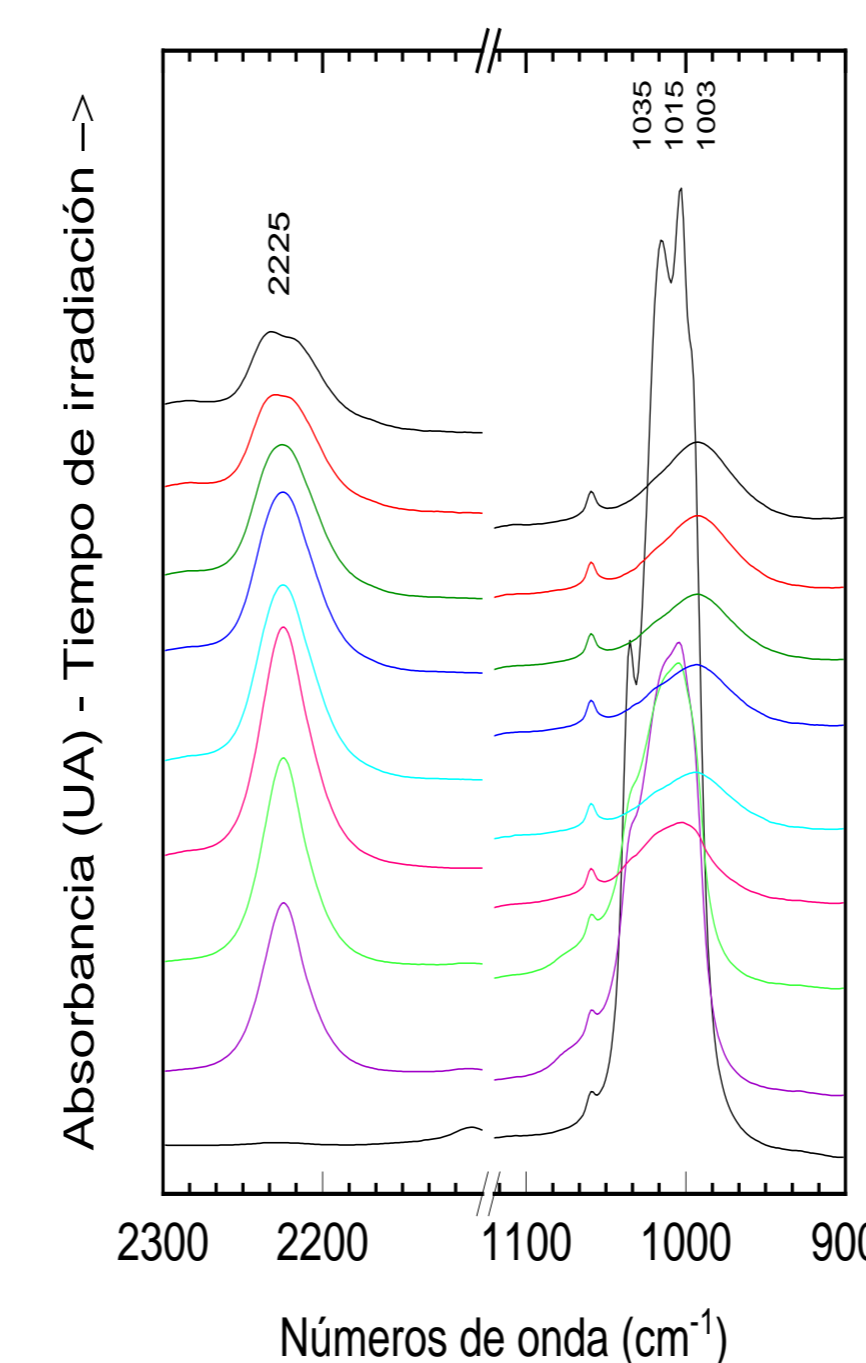


FIGURA 3. Cambios en los espectros de infrarrojo del BaN_2O_2 con el tiempo de irradiación.

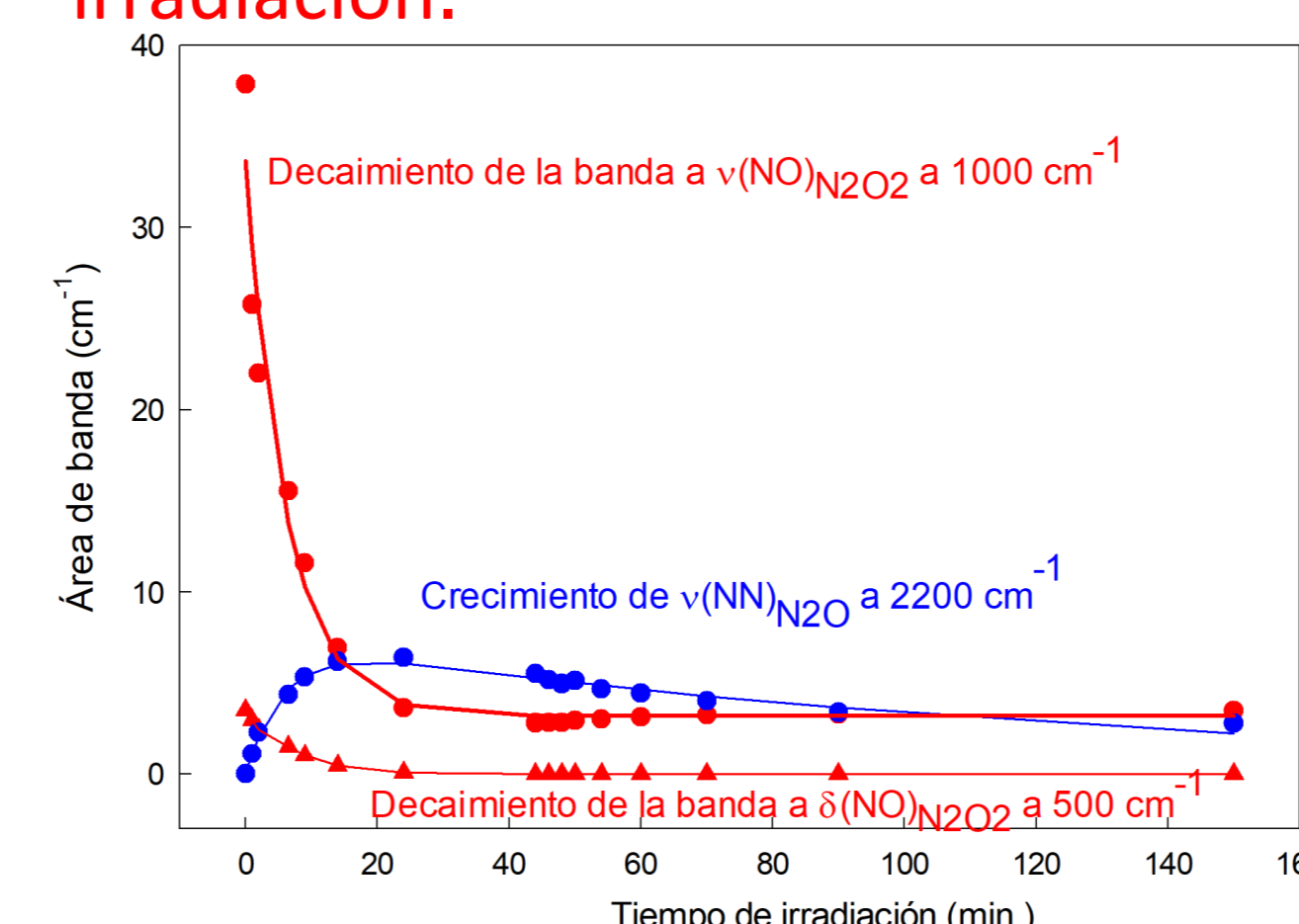


FIGURA 5. Cinética de descomposición del BaN_2O_2 en función del tiempo de irradiación (modos $\nu(\text{NO})$ y $\delta_{\text{f, de plano}}(\text{NNO})$) con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (principalmente $\lambda = 253,7 \text{ nm}$) Crecimiento del modo $\nu(\text{NN})_{\text{N}_2\text{O}}$.

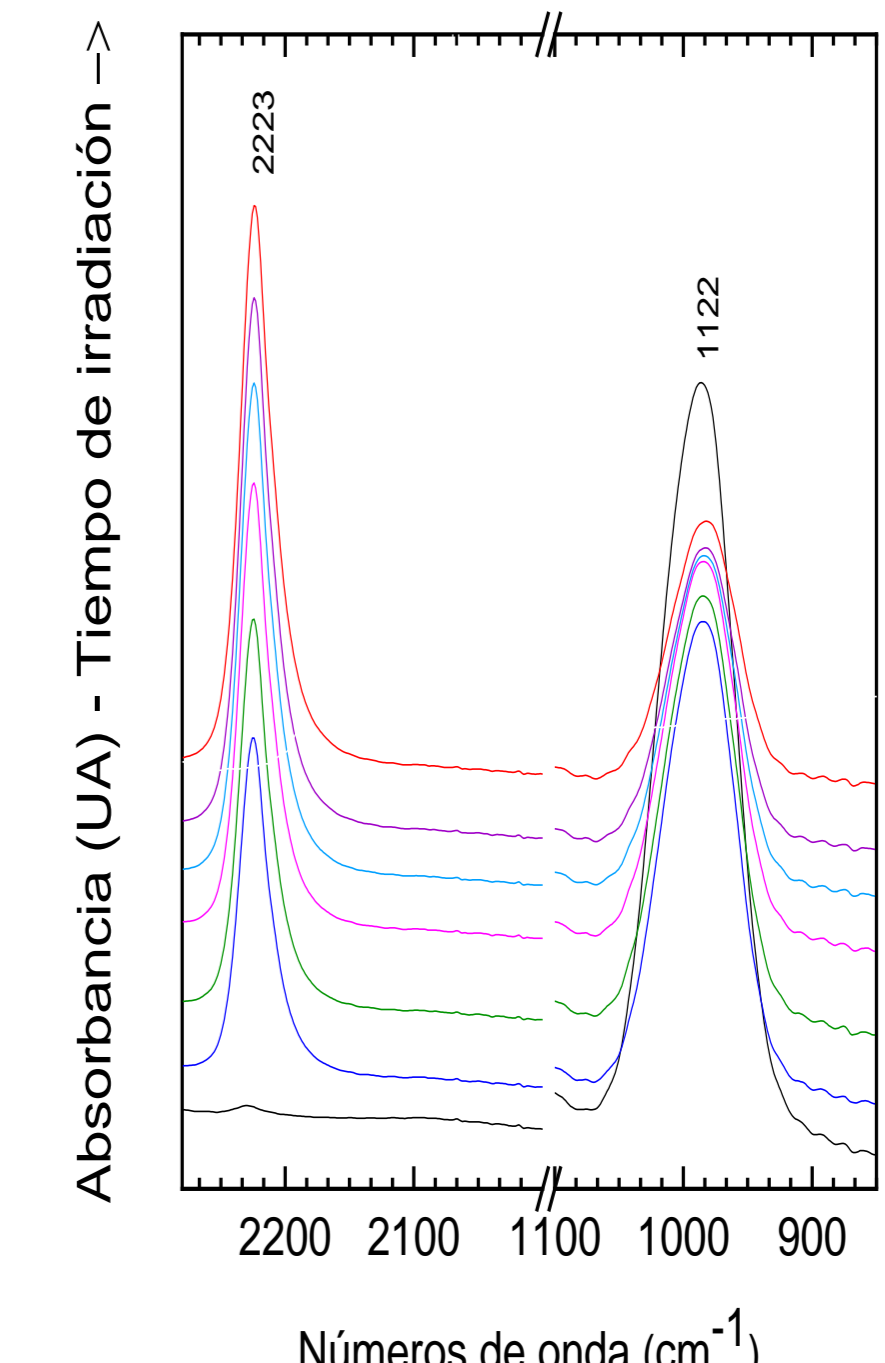


FIGURA 4. Cambios en los espectros de infrarrojo del PbN_2O_2 con el tiempo de irradiación.

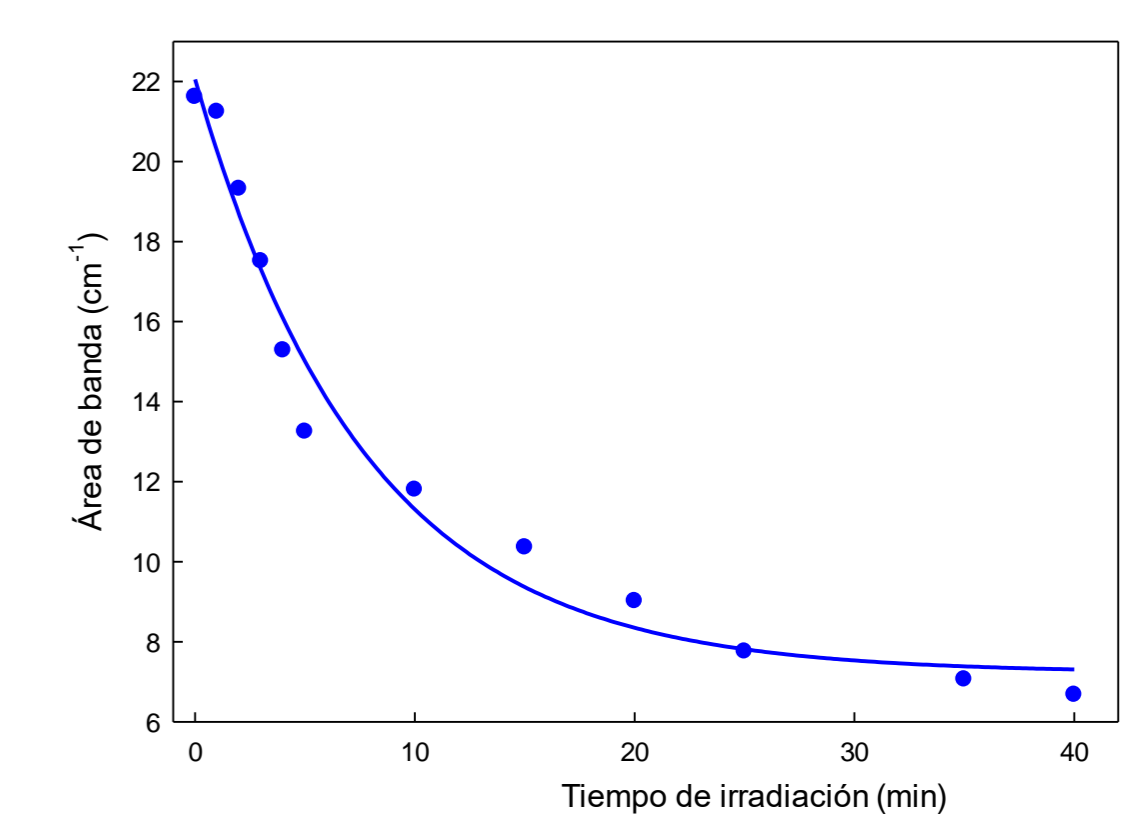


FIGURA 6. Cinética de descomposición del PbN_2O_2 en función del tiempo de irradiación con con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (principalmente $\lambda = 253,7 \text{ nm}$).

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.J. Rose y P.K. Mascharak, Current Opinion in Chem Biol. **2008**, 12, 238.
- [2] M. E. Chacón Villalba, A. Navaza, J.A. Güida, E.L. Varetti y P.J. Aymonino Inorg. Chim. Acta **2006**, 359, 707.
- [3] M. E. Chacón Villalba, Carlos A. Franca, Jorge A. Güida. Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **2017**, 176 189
- [4] L. Kuhn y E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc. **1956**, 78, 1820; Le Febre, R. J. W.; Oh, W.T.; Reece I.H. Werner, R.L. Aus J Chem. **1957**, 10, 361
- [5] Chen I.-H.; Laane, J. J. Raman Spectrosc. **1983**, 14, 284.
- [6] Griggs, J.L.; Jr, Narahari Rao; K.; Jones, L.H.; y Potter, R.M. J. Mol. Spectrosc. **1965**, 18, 212.