

## ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS DEL ANIÓN $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$

L. Diana Castañeda Trujillo<sup>1</sup>, Marcelo A. Ramos<sup>3</sup>, Carlos A. Franca<sup>1</sup> y Jorge A. Güida<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR, Facultad de ciencias exactas

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, UNLP

<sup>3</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján  
guida@quimica.unlp.edu.ar

### Introducción:

Existe un creciente interés en el estudio de los complejos de los metales de transición con ligandos  $\pi$ -aceptores, debido al uso de estos compuestos en catálisis homogénea<sup>1</sup> y además por su empleo en investigaciones fotoquímicas, incluyendo el estudio de estados excitados metaestables o fotoisómeros.<sup>2</sup> Uno de estos ligandos  $\pi$ -aceptores es el óxido nítrico (NO), que juega un papel importante en los procesos bioquímicos, incluyendo el control de la presión arterial y la neurotransmisión, entre otros factores.<sup>3</sup>

Los estudios de infrarrojo y Raman en nitrosilos de metales de transición han centrado la atención en la posición a la banda de estiramiento NO para estudiar la retrodonación  $\pi$ <sup>4,5</sup> y otras propiedades de enlace de ese grupo. Como el complejo elegido en este trabajo solo cuenta con 18 modos normales de vibración se puede llevar a cabo de manera sencilla un estudio más completo que en otros casos, debido a la menor superposición de bandas.

De manera similar, el número de transiciones electrónicas posibles es inferior al encontrado en otros compuestos de coordinación más complejos, siendo entonces más sencilla la interpretación y asignaciones de bandas del espectro electrónico.

Antes de estudiar los posibles fotoisómeros de este compuesto, es necesario contar con un juego de asignaciones de bandas confiables, tanto para los espectros vibracionales como los electrónicos.

### Metodología:

El complejo  $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  se sintetizó con el método reportado en la literatura<sup>6</sup>, pero partiendo del  $\text{K}_2[\text{RuBr}_5\text{NO}]$  en lugar de  $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ , debido al mejor rendimiento encontrado. El  $\text{K}_2[\text{RuBr}_5\text{NO}]$  se preparó partiendo de  $3,372 \times 10^{-3}$  mol  $\text{RuCl}_3$  al que se agregó 0,04 mol de HBr concentrado. La adición de  $6,745 \times 10^{-4}$  mol de  $\text{KNO}_2$  produce una coloración rojo oscuro característico del  $[\text{RuBr}_5\text{NO}]^{2-}$ .

Se asignaron los modos normales de vibración del complejo mediante el uso de métodos computacionales a nivel teórico DFT, optimizando la geometría por medio del funcional de Truhlar M06-L y con la base def2-tzvppd. El estudio de la estructura electrónica del complejo se realizó por medio del funcional PBE y con la base lanl2DZ.

### Resultados:

La Figura 1 muestra los espectros de infrarrojo y Raman del  $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Las asignaciones de los modos vibracionales (algunas señaladas en el gráfico) fueron llevadas a cabo con la ayuda de métodos de cálculos de química cuántica y mediante la marcación isotópica del grupo NO con <sup>15</sup>N. La Tabla 1 recopila los números de onda de las vibraciones observadas por infrarrojo del grupo {RuNO} y se comparan los

corrimientos isotópicos experimental y calculado de la sustitución con  $^{15}\text{N}$ . Puede observarse un buen acuerdo entre ambos desplazamientos.

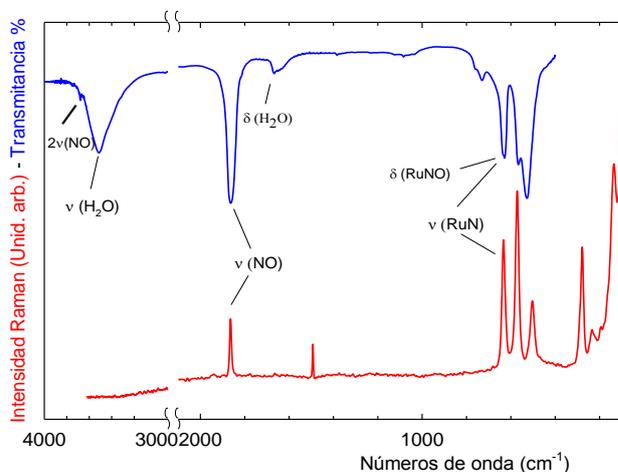


Figura 1. Espectros de Infrarrojo y Raman del  $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

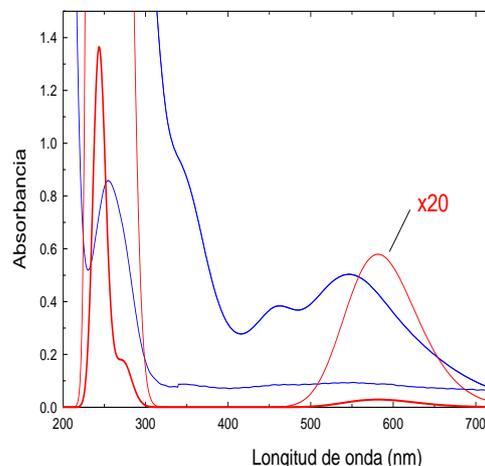


Figura 2. Espectros electrónicos experimental (azul) y calculado (rojo) de anión  $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$

Tabla 1. Desplazamientos isotópico del grupo  $\{\text{Ru}^{14/15}\text{NO}\}$  en el anión  $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$

Asignaciones	Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) $^{14}\text{N}$	Corrimiento ( $\text{cm}^{-1}$ ) Experimental $^{15}\text{N}$	Corrimiento ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculado $^{15}\text{N}$
$\nu(\text{NO})$	1865	40	39
$\delta(\text{RuNO})$	634	4	6
$\nu(\text{RuN})$	567	15	15

Los espectros electrónicos del anión  $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$  en solución acuosa (en azul) se muestran en la Figura 2 para concentraciones  $0.0333$  y  $1.665 \times 10^{-3}$  M. Los coeficientes de extinción molar calculados para las bandas experimentales son:  $\epsilon_{560} = 14,7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{470} = 11,4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{340(\text{h})} = 28,3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $\epsilon_{280} = 322,10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . El contorno de las bandas, los máximos de las mismas y los coeficientes de extinción están de acuerdo con lo publicado previamente.<sup>6</sup> En la misma figura se compara los espectros experimentales con el calculado (rojo) mediante el método de DFT.

La Tabla 2 muestra las asignaciones de las bandas experimentales. HOMO (H) tiene contribuciones de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $p_y(\text{F}_2\text{F}_5)$  ecuatorial y  $p_x(\text{F}_6\text{F}_3)$ ; H-1 fue identificado como los orbitales  $\pi(\text{RuN})$  entre los  $p_y(\text{N})$  y  $d_{yz}$ ,  $p_y(\text{O})$ ,  $p_y(\text{F}_4)$  axial y  $p_z(\text{F}_3\text{F}_6)$ ; H-2 pertenece a los orbitales  $\pi(\text{RuN})$  entre los  $p_x(\text{N})$  y  $d_{xz}$ ,  $p_x(\text{O})$ ,  $p_x(\text{F}_4)$  axial y los  $p_z(\text{F}_2\text{F}_3\text{F}_5\text{F}_6)$  ecuatorial; H-3 corresponde a los orbitales  $p_x(\text{F}_3\text{F}_6)$  y  $p_y(\text{F}_2\text{F}_5)$ ; H-4 que corresponden a los  $p_z(\text{F}_2\text{F}_5)$ ,  $p_x(\text{F}_4)$  axial  $p_x(\text{O})$ , H-5  $p_y(\text{F}_4)$  axial,  $p_y(\text{O})$  y  $p_z(\text{F}_3\text{F}_6)$  ecuatorial.

LUMO (L) es concerniente a  $d_{yz}$ ,  $p_y(\text{F}_4)$  axial y  $\pi_y^*\text{NO}$ ; L+1 equivale a los orbitales  $d_{xz}$ ,  $\pi_x^*\text{NO}$  y  $p_x(\text{F}_4)$  axial, L+2  $dz^2$ ,  $p_x(\text{F}_2\text{F}_5)$ ,  $p_y(\text{F}_3\text{F}_6)$ ,  $p_z(\text{F}_4)$  axial y  $p_z(\text{O})$ ; y finalmente L+3  $dx^2-y^2$ ,  $p_y(\text{F}_3\text{F}_6)$  ecuatorial y  $p_y(\text{F}_2\text{F}_5)$  ecuatorial.

**Tabla 2.** Transiciones electrónicas [RuF<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup>

Experimental		Calculado		Asignación
$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	Fuerza del oscilador	
560	14.74	581	0.0002	HOMO→L(82%), HOMO→L+1 (17%)
470	11.41	273	0.0011	H-2→L+2(55%), H-2→L+3(38%), H-1→L+3 (2%), H-1→L+2,(50%)
340 (Hombro)	28.33	257	0.0004	H-1→L+2(43%), H-1→L+3(50%), H-2→L+3(3%), H-2→L+2(39%), H-3→LUMO(99%), H-3→L+1(99%)
280	116.64	243	0.0181	H-5→LUMO(22%), H-4→L+1(22%), H-2→L+1(21%), H-1→LUMO(21%)

**Conclusiones:**

Se asignaron los espectros de Infrarrojo y Raman de los 18 modos normales de vibración del [RuF<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> mediante métodos de cálculos DFT y por la marcación isotópica del grupo NO con <sup>15</sup>N. Se encontró buen acuerdo entre los corrimientos isotópicos calculado y experimental.

Las bandas de los espectros electrónicos también fueron asignadas mediante métodos de cálculos de química cuántica. El acuerdo entre el espectro experimental y calculado es aceptable.

**Referencias bibliográficas**

1. L. N. Mazalov, É. A. Kravtsova, and V.V. Murakhtanov. Electronic structure of Ruthenium complexes. Role of individual molecular orbitals in the transmission of the mutual influences of ligands in nitrosyl complexes. Zhurnal Strukturnoi Khimii, Vol. 28, No. 3, pp. 39 – 55, May – June, 1987.
2. Philip Coppens; Irina Novozhilova, and Andrey Kovalevsky, Photoinduced linkage isomer of transition isomer of Transition-Metal Nitrosyl Compounds and related complexes, Chemical Reviews, Vol. 102, pp. 861 – 863, 2002.
3. Peter C. Ford and Ivan M. Lorkovic. Mechanistic Aspects of the reactions of Nitric oxide with transition-metal complexes. Chem Rev, Vol 102, pp. 993-1017, 2002.
4. P. Gans, A. Sabatini, and L. Sacconi. Infrared Spectra and Bonding in transition Metal nitrosyl complexes. Inorganic chemistry, Vol. 5, No. 11, November, 1966.
5. M.J.Cleare and W.P:Griffith. Infrared spectra of isotopically substituted nitro-, nitrito-, and nitrosyl complexes. Journal Chemical society (A), pp. 1144 – 1147, 1967.
6. N.M. Sinitsyn, A.A. Svetlov, Khoord. Khim. Vol. 6, pp 281, 1980.