

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN CONTENIENDO Mn(II), XANTATOS DE ALQUILO Y MOLÉCULAS DONORAS DE NITRÓGENO PARA SER EMPLEADOS EN IMÁGENES DE RESONANCIA MAGNÉTICA

Orosco Condori, Eugenia A.;<sup>a</sup> Juncal, Luciana C.;<sup>a</sup> Piro, Oscar E.;<sup>b</sup> Echeverría, Gustavo A.;<sup>b</sup> Fernández Fernández, Ana M.;<sup>c</sup> González Dalmau, Evelio R. ;<sup>c</sup> Musacchio Lasa, Alexis;<sup>c</sup> Della Védova, Carlos O.;<sup>a</sup> Cabal Mirabal, Carlos A.;<sup>c</sup> Romano, Rosana M.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEQUINOR (UNLP-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, 47 esq. 115, CC 962, (1900) La Plata, República Argentina.

<sup>b</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata e Instituto IFLP (CONICET), CC 67, 1900 La Plata, República Argentina

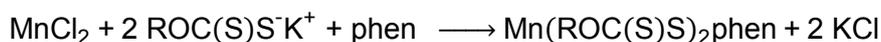
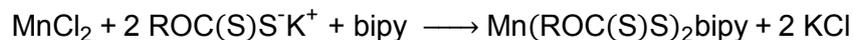
<sup>c</sup> Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología, La Habana, Cuba  
e\_orosco@quimica.unlp.edu.ar

## Introducción

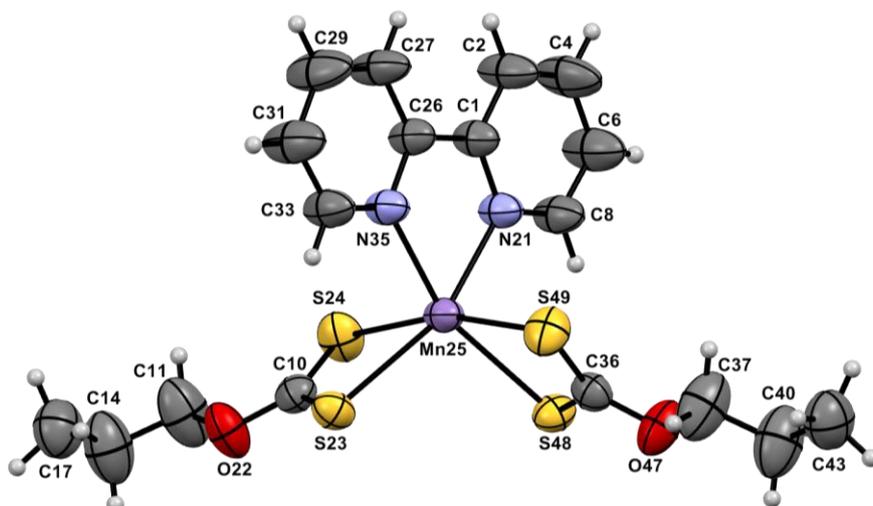
Los metales que originan complejos paramagnéticos, que tienen uno o más electrones desapareados, pueden ser candidatos para ser utilizados como agentes contrastantes en estudios de Imágenes de Resonancia Magnética (IRM), mejorando el contraste y la sensibilidad de las imágenes de la estructura del cuerpo y sus funciones y permitiendo el acceso selectivo a ciertos órganos. El ión Mn(II) con 5 electrones desapareados en la configuración electrónica originada por campos de ligandos débiles se encuentra entre los mejores metales paramagnéticos para ser empleado en IRM (1). En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de complejos de coordinación entre el ión Mn(II), xantatos de alquilo (ROC(S)S<sup>-</sup>) y los ligandos donores de nitrógeno 2,2'-bipiridina (bipy) y 1,10-fenantrolina (phen).

## Resultados y Conclusiones

Los complejos se prepararon en fase acuosa a 0 °C a partir de una sal de Mn(II), el compuesto donador de nitrógeno y el agregado de una solución del xantato en agua (2), obteniéndose en todos los casos un precipitado de color amarillo-anaranjado que se separa del medio de reacción por filtración en vacío. Los xantatos empleados fueron el n-propilxantato de potasio (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(S)SK) y el n-butilxantato de potasio (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC(S)SK).



La recristalización se realizó por evaporación desde una solución en acetona obteniéndose cristales de color naranja. Los monocristales obtenidos fueron analizados por difracción de rayos X. A modo de ejemplo, el complejo Mn[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(S)S]<sub>2</sub>bipy cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial *I*-42*d* que contiene 8 moléculas en su celda unidad cuyas dimensiones son a = b = 22,195(2) Å y c = 9,339(1) Å. En la Fig. 1 se muestra la estructura cristalina del compuesto y los parámetros geométricos más relevantes se listan en la Tabla 1.



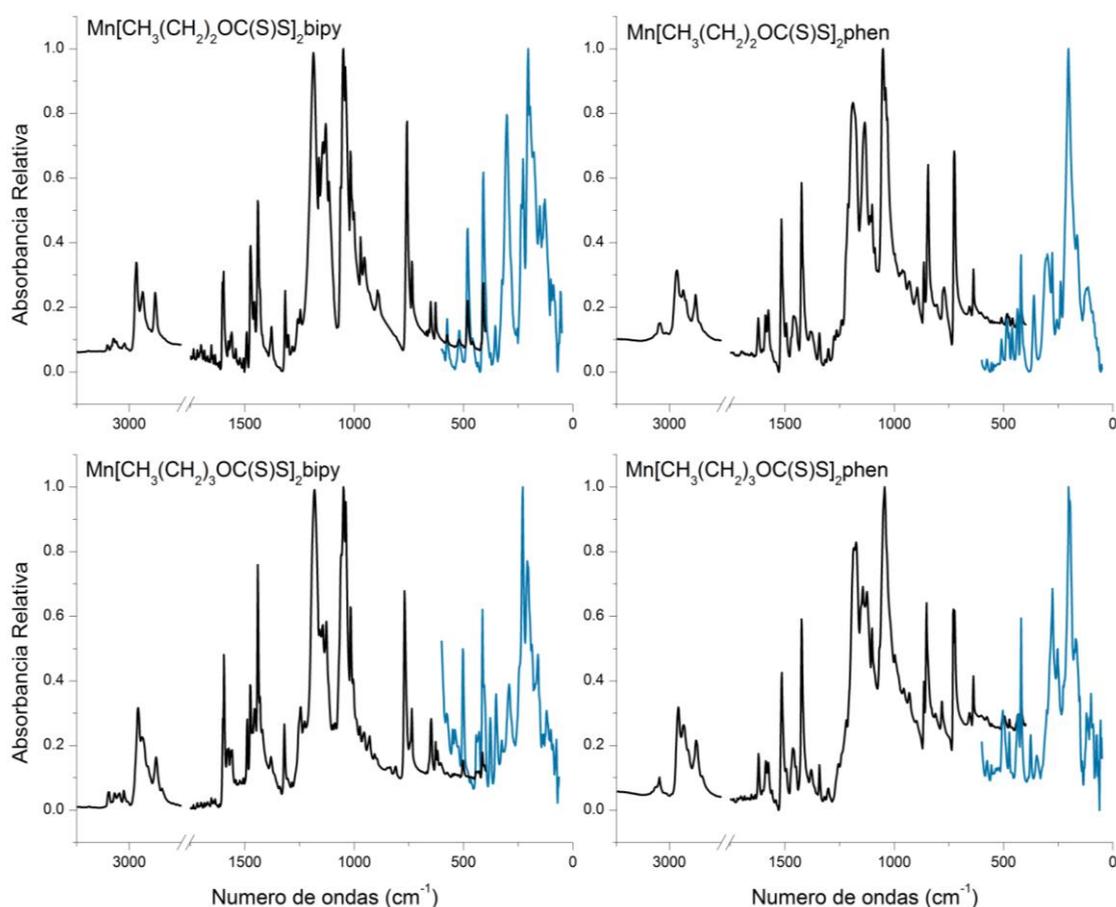
**Figura 1.** Esquema de la coordinación del átomo de Mn en  $\text{Mn}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{bipy}$ .

**Tabla 1.** Parámetros geométricos experimentales derivados del análisis de difracción de rayos X para la especie  $\text{Mn}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2\text{bipy}$

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
N(21)-Mn(25)	2,247(1)	N(21)-Mn(25)-S(23)	159,05(9)
S(23)-Mn(25)	2,587(1)	N(21)-Mn(25)-S(24)	94,47(9)
S(24)-Mn(25)	2,610(1)	N(21)-Mn(25)-S(48)	94,93(9)
C(10)-S(23)	1,685(4)	N(21)-Mn(25)-S(49)	96,86(9)
C(10)-S(24)	1,677(4)	N(21)-Mn(25)-N(35)	73,2(1)
C(10)-O(22)	1,330(5)	S(23)-Mn(25)-S(24)	69,40(3)
		S(23)-Mn(25)-S(48)	101,16(4)
		S(23)-Mn(25)-S(49)	101,29(4)
		S(24)-Mn(25)-S(49)	165,88(4)

Los complejos preparados fueron estudiados por espectroscopia vibracional FTIR y Raman. La asignación de las frecuencias vibracionales observadas en los espectros se realizó basándose en la comparación con cálculos computacionales y espectros experimentales de moléculas relacionadas (3). En la Fig. 2 se muestran los espectros FTIR experimentales obtenidos para cada uno de los compuestos preparados, en los rangos comprendidos entre  $3500$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $600$  a  $50\text{ cm}^{-1}$ .

Se estudió la distribución de tamaños de partícula de los compuestos en diferentes solventes mediante la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (con sus siglas en inglés, *Dynamic Light Scattering*, DLS) y la relajación magnética de los diferentes complejos en solución. Las muestras se prepararon disolviendo los complejos en agua, isopropanol o acetonitrilo en concentración de  $3\text{ mg/ml}$ . Posteriormente las suspensiones se sonicaron y centrifugaron antes de realizar la lectura.



**Figura 2.** Espectros FTIR experimentales de los complejos  $\text{Mn}[\text{ROC}(\text{S})\text{S}]_2$ donor, en las zonas entre  $3500$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (trazo negro) y entre  $600$  a  $50\text{ cm}^{-1}$  (trazo azul).

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET, al MinCyT, al FO.AR y a la ANPCyT por el apoyo financiero.

### Referencias

- (1) Pan D., Caruthers S.D., Senpan A., Schmieder A.H., Wickline S.A., Lanza G.M.. Revisiting an old friend: manganese-based MRI contrast agents. *WIREs Nanomed Nanobiotechnol* 2011, 3: 162-173. doi: 10.1002/wnan.116
- (2) Kirichenko V.N., Glinskaya L.A., Klevtsova R.F., Leonova T.G., Larionov S.V. Synthesis of mixed-ligand manganese(II) complexes with alkyl xanthate ions and nitrogen-containing heterocycles. Crystal and molecular structure of the  $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{COC}_3\text{H}_7\text{-i})_2(2,2'\text{-Bipy})]$  complex. *J Struct Chem* 1994, 35: 242-247. doi: 10.1007/BF02578315