

## ESPECTRO ELECTRÓNICO DEL $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sandra Miranda, José Molina, Mónica Barbera, Sonia Torres.

Universidad Nacional de Salta, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Avenida Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

e-mail: [sandramiranda85@live.com.ar](mailto:sandramiranda85@live.com.ar)

### Introducción

Se sintetizó el complejo  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se obtuvo el espectro electrónico UV-Visible experimental, se calcularon las transiciones electrónicas mediante la TDDFT [1-2] utilizando el programa ADF 2010 [3], para estos cálculos además se utilizó el funcional de intercambio y correlación PW91 [4] y el conjunto de funciones base TZ2P. Por último, se simuló el espectro electrónico y por comparación entre lo calculado y lo experimental se asignaron las transiciones electrónicas para este compuesto.

El  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es un compuesto de coordinación que tiene como ligandos dos moléculas de sacarina y cuatro moléculas de agua, exhibiendo una geometría octaédrica distorsionada, con las cuatro moléculas de agua, perpendiculares a las moléculas de sacarina ubicadas en posición trans [5].

La sacarina es uno de los agentes edulcorantes más usado. Es de interés estudiar los efectos biológicos de la sacarina y sus complejos sobre la salud humana [5].

### Metodología

El  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fue sintetizado haciendo reaccionar solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con solución de sacarina sódica, se calentó en un baño de agua a  $70^\circ\text{C}$  con agitación constante hasta que el volumen se redujo a la mitad. La solución se dejó reposar toda una noche en heladera. Se filtraron los cristales lavándolos con porciones de agua fría [6]. El sólido obtenido se purificó por recristalización doble con agua [7].

El espectro UV-Visible se obtuvo a partir de la muestra sólida por Reflectancia Difusa, empleando un equipo GBC Cintra 10e siendo el ámbito de barrido la región comprendida entre 200 nm y 900 nm.

Se optimizó la geometría del  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mediante el programa ADF 2010 [3], utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional de intercambio y correlación PW91 [4] y el conjunto de funciones TZ2P para los átomos de O, N, S, C, H y Ni. La molécula es neutra y presenta multiplicidad 3 (triplete).

El espectro electrónico se calculó mediante la TDDFT y luego fue simulado utilizando funciones Lorentzianas con ancho de banda igual a 0,3 eV.

### Resultados

En la figura N° 1 se muestra la geometría optimizada del  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

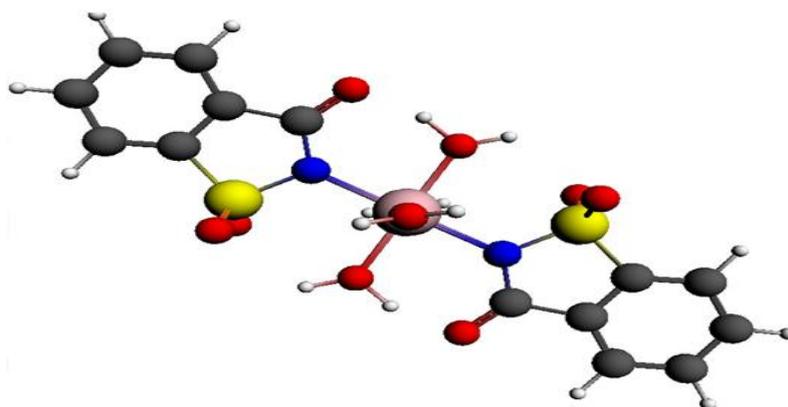
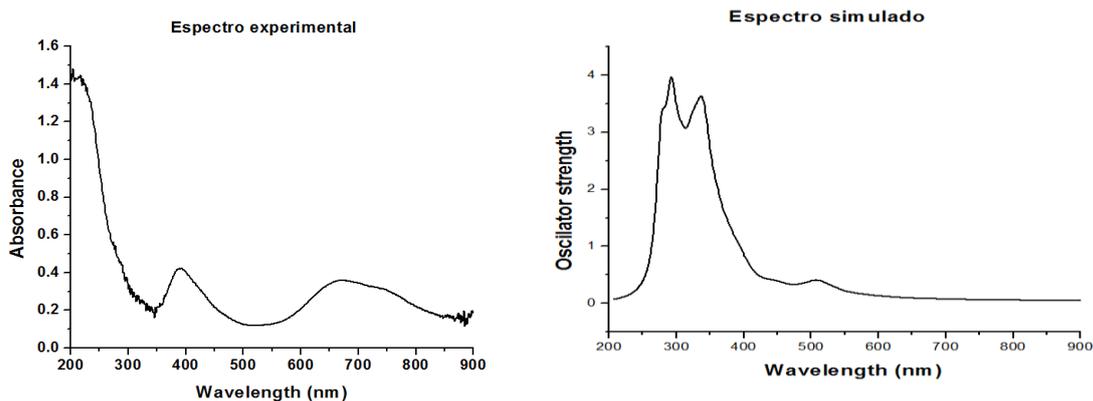


Figura N° 1

En la figura 2a, se presenta el espectro electrónico UV-visible experimental del complejo  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en la figura 2b se muestra el espectro electrónico simulado.



Comparando el espectro experimental y el calculado, se observa un perfil similar entre ambos.

En el espectro calculado se observan una serie de transiciones de gran interés centradas alrededor de 350 nm. La transición que ocurre a 325 nm corresponde a transiciones electrónicas ligando-ligando, la cual involucra exclusivamente a los orbitales de la sacarina. La transición a 334 nm corresponde a una transición electrónica de transferencia de carga del tipo metal-ligando(Sac). La transición a 340 nm (la más intensa) corresponde a una transición electrónica de transferencia de carga del tipo ligando(Sac)-metal. Por último, la transición a 369 nm corresponde a una transición electrónica de transferencia de carga del tipo ligando(Agua)-metal.

En la región espectral comprendida entre los 490 nm y 550 nm se observan distintas transiciones electrónicas que incluyen las de transferencia de carga metal-ligando como así también las de tipo ligando-metal.

Para la región comprendida entre los 590 y 800 nm el cálculo detecta las transiciones electrónicas de tipo d-d. Estas son de intensidad nula por tratarse de transiciones prohibidas.

En la tabla 1 se muestran los valores correspondientes a las longitudes de onda de bandas características de los espectros UV-visibles experimentales [7] y calculados.

Tabla N° 1: Longitudes de onda (nm) experimentales y calculadas para el complejo  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Experimental	Calculado	Simetría	Transición	Asignación	F. Oscilador
< 300	325	B <sub>u</sub>	12 au → 15 bg	L-L	0.0238
	334	B <sub>u</sub>	14 bg → 14 au	M-L (Sac)	0.0073
388	340	B <sub>u</sub>	26 bu → 30 ag	L (Sac)-M	0.0446
	369	A <sub>u</sub>	9 au → 29 ag	L (Agua)-M	0.0013
	393	B <sub>u</sub>	14 bg → 13 au	M-L (Sac)	0.0065
	510	B <sub>u</sub>	27 bu → 29 ag	L (Sac)-M	0.0057
660	596	B <sub>g</sub>	14 bg → 30 ag	M-M (d-d)	0.0000
	716	B <sub>g</sub>	13 bg → 29 bg	M-M (d-d)	0.0000
	780	B <sub>g</sub>	14 bg → 29 ag	M-M (d-d)	0.0000

## Conclusiones

Se modeló y optimizó la geometría del complejo  $[\text{Ni}(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lo que permitió el cálculo del espectro electrónico y su posterior comparación con el espectro experimental, determinándose así las transiciones más significativas que contribuyen a cada banda. De esta manera se pudo asignar las bandas características del compuesto mediante la metodología TDDFT.

Existe una muy buena correspondencia entre los perfiles de ambos espectros electrónicos, aunque los valores de longitud de onda calculados se encuentren desplazados. Esto es común en cálculos realizados mediante la TDDFT donde existen desviaciones de hasta 0.3 eV.

## Referencias

- [1] Gross, E. K. U., J. F. Dobson, M. Petersilka, Density Functional Theory of Time-Dependent Phenomena, In Topics in Current Chemistry by R. F. Nalewalsky, pp 81-172, Springer, Berlin, Alemania (1996).
- [2] Casida M., Time Dependent Density Functional Response Theory for Molecules, In Recent Advances in Density Functional Methods by D. P. Chong, vol. 1, pp 155-192, World Scientific, Singapore (1995)
- [3] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca, Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T., J. Comp. Chem. 2001, 22, 931. <http://www.scm.com>. Acceso 23 Mayo 2012.
- [4] Perdew J. P, J. A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Sing, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys.Rev.B: 46, 6671- 6687 (1992).
- [5] Enrique J. Baran, Veysel T. Yilmaz. Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 1980-1999. <http://www.sciencedirect.com>.
- [6] S. Z. Haider, K. M. A. Malik, K. J. Ahmed "Inorganic Syntheses". 1985. Volume 23. Chapter 2.
- [7] Enrique J. Baran, Patricia A. M. Williams, Regino Saez Puche, Javier Soria. Polyhedron Vol. 9, N° 11, pp. 1383-1388, 1990.