

FOTÓLISIS Y CINÉTICA DE ALGUNOS HIPONITRITOS SALINOS CON RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Chacón Villalba, M. Elizabeth^{1,2,3}; Castañeda Trujillo, L. Diana¹, Mártire Daniel O.⁴ Guida, Jorge A.^{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 Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP.

⁵, Departamento de Ciencias Básicas; Universidad Nacional de Luján, Rutas 5 y 7 Luján.

Contacto: guida@quimica.unlp.edu.ar

Palabras clave: fotólisis, irradiación UV, cinética, espectroscopia de infrarrojo, hiponitrito.

INTRODUCCION

La investigación sobre compuestos fotoactivos que pueden ser usados en terapia fotodinámica ha adquirido relevancia recientemente [1]. Complejos conteniendo grupos nitrosilos, hiponitritos y compuestos orgánicos capaces de liberar esas y otras moléculas, relevantes desde el punto de vista fisiológico, son ejemplos que pueden ser usados potencialmente en esos tratamientos.

Dentro de la línea de investigación de nuestro grupo se estudió el complejo binuclear: $[(\text{NH}_3)_5\text{CoN}(\text{O})\text{NOCo}(\text{NH}_3)_5]^{+4}$ [2]. Posteriormente se identificaron mediante medidas de infrarrojo los productos de fotólisis (entre las que se encuentra el óxido nitroso) irradiando las muestras sólidas con luz de longitud de onda de 253,7 nm [3]. Estos resultados, sin embargo, contrastan con los encontrados por otros autores, quienes reportan que la fotólisis de una suspensión acuosa de hiponitrito de plata genera óxido nítrico por radiación con luz ultravioleta.[4]

En el presente trabajo se estudia la fotólisis de los hiponitritos de sodio, plata, talio y plomo(II) a temperatura ambiente en el estado sólido, con la luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión que emite principalmente radiación de 253,7 nm de longitud de onda. La energía de esta radiación es muy próxima a la banda de absorción electrónica característica del anión hiponitrito ($n \rightarrow \pi^*$), que en solución alcalina, aparece con máximo en 248 nm. Además, se presentan las cinéticas de descomposición fotoquímica de estos hiponitritos salinos al estado sólido, que son monitoreadas mediante la espectroscopia de infrarrojo.

DESARROLLO Y DISCUSIÓN

Parte experimental

Preparación de los hiponitritos: sobre una solución de hiponitrito de sodio ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich) se agregaron, gota a gota cantidades equimolares de nitrato de plata, talio o plomo(II). Se formaron precipitados que fueron separados por filtración y lavados posteriormente con agua destilada. Para identificar los productos de fotólisis gaseosos se compararon los espectros de infrarrojo del gas obtenido, contenido en una celda para gases (especialmente diseñada para este fin), con el proveniente del óxido nitroso medicinal comercial (AGA Linde Healthcare). Los espectros obtenidos se compararon con los reportados en los catálogos Sadtlér y los de la referencia [5].

Resulta conveniente efectuar los estudios cinéticos de las fotólisis de los hiponitritos salinos en el estado sólido, debido a que en solución acuosa el anión hiponitrito se mantiene en equilibrio con el ácido hiponitroso, que a su vez sufre descomposición a temperatura ambiente.

La Figura 1 compara las disposiciones cis y trans del anión hiponitrito con la del ácido hiponitroso.

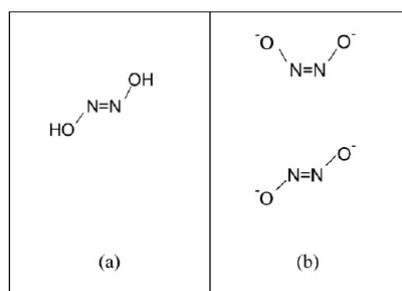


Figura 1. Disposición conformaciones cis y trans

geométrica del ácido hiponitroso (a) y de los aniones hiponitrito (b)

Estudio espectroscópico: Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrofotómetro FTIR Bruker EQUINOX 55 entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

Irradiación de las muestras:

La fotólisis de los hiponitritos de sodio, plata, talio y plomo(II) se llevaron a cabo con las de dos maneras diferentes:

1) Para detectar los productos gaseosos formados se armó un dispositivo consistente en un tubo de cuarzo que contiene la muestra sólida en vacío, conectado a una celda para gases con ventanas de KBr, preparada para la medida de espectros de infrarrojo. Los espectros IR se tomaron a distintos tiempos de irradiación con la muestra "in situ".

2) Se preparó una pastilla del hiponitrito diluido en bromuro de potasio, como suele hacerse para las medidas de espectros de infrarrojo. La irradiación se realizó al aire con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$).

La muestra así preparada fue medida en el espectrómetro de infrarrojo indicado arriba (espectro de referencia inicial). Luego la muestra fue irradiada durante un cierto tiempo. Después de cada período de irradiación la luz de la fuente fue desconectada mientras se midió la muestra nuevamente. Como en 1) se siguió la evolución del proceso tomando espectros de infrarrojo a diferentes tiempos de irradiación (generalmente minutos). En el caso del hiponitrito de plata se observó el ennegrecimiento del sólido irradiado (puro o diluido en KBr).

La Tabla 1 reúne las posiciones de las bandas y las asignaciones correspondientes al ligando puente del complejo binuclear de cobalto ($[(\text{NH}_3)_5\text{CoN}(\text{O})\text{NOCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_4$) en: 1391, 1124, 1033 y 916 cm^{-1} [2] y del anión hiponitrito en las sales de sodio, plata talio y plomo(II). Se considera que las bandas de estiramiento NO en los hiponitritos aparecen en orden decreciente de la siguiente manera: $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 > \text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 > \text{PbN}_2\text{O}_2 > \text{Tl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ debido a efectos de red.

Asignación	Ligando Puente: $[\text{N}(\text{O})\text{NO}]^{2-}$	Anión Hiponitrito $[\text{ONNO}]^{2-}$			
	Complejo de Co	$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$	PbN_2O_2	$\text{Tl}_2\text{N}_2\text{O}_2$
$\nu(\text{NN})$	1391				
$\nu(\text{NO})_{\text{antisim.}}$	1124	1020	998	978	950
$\delta(\text{ONNO})_{\text{antisim.}}$	1033				
$\nu(\text{NO})_{\text{sim.}}$	916				
$\delta(\text{ONNO})_{\text{sim.}}$	600				

Tabla 1. Números de onda para las vibraciones $\nu(\text{NO})$ del anión hiponitrito en las sales de sodio, plata, plomo(II), talio y las vibraciones en el ligando puente del complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{CoN}(\text{O})\text{NOCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_4$.

En la Figura 2 se grafica una porción del espectro de infrarrojo de las muestras de hiponitrito de sodio, plata, talio en pastillas de bromuro de potasio, antes y después de la irradiación con luz ultravioleta de longitud de onda de 253,7 nm.

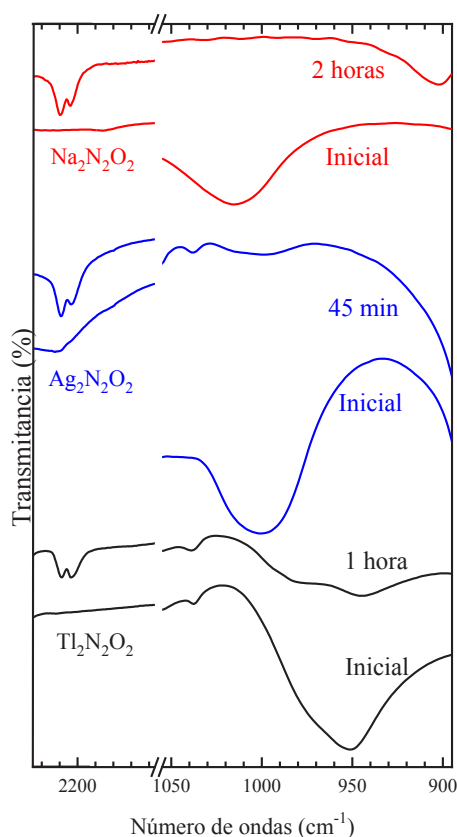


Figura 2. Espectros de infrarrojo de los hiponitrito de sodio, plata y talio antes y después de la irradiación con luz de $\lambda = 253,7$ nm, (a) $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, (b) $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$, (c) $\text{Tl}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Puede observarse cómo las bandas de estiramiento NO del ion hiponitrito (que se ubican, según el contracción, entre 950 y 1000 cm^{-1}) desaparecen con el incremento del tiempo de irradiación mientras que, simultáneamente, se observa la formación de dos bandas débiles centradas a 2230 cm^{-1} entre 2240 y 2216 cm^{-1} que son características del estiramiento $\nu(\text{NN})$ del óxido nitroso [5]. Es interesante resaltar que parte del óxido nitroso gaseoso queda atrapado en sistema sólido como lo demuestra la aparición de la banda de ese gas en aproximadamente 2230 cm^{-1} .

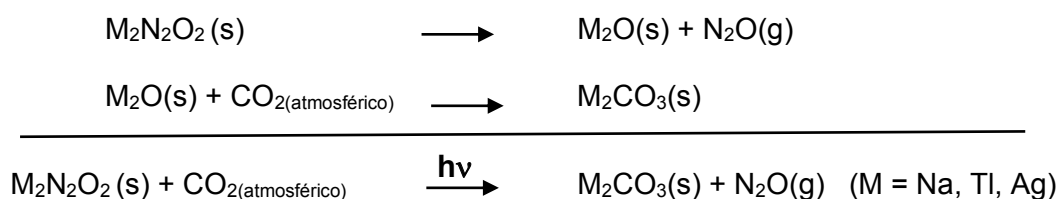
Se efectuaron experiencias tendientes a dilucidar si el óxido nitroso queda atrapado en la red de los microcristales de hiponitrito de plata, sodio, talio y plomo o queda en la red de bromuro de potasio.

Para ello se formaron diferentes pastillas de las muestras de los hiponitritos con distintos haluros alcalinos. En la mayoría de ellos no se detectaba el óxido nitroso. En consecuencia, se propone que el óxido nitroso puede quedar atrapado entre los microcristales de bromuro de potasio por largo tiempo (de hasta meses). Por otro lado, al moler la pastilla irradiada y volver a formar la pastilla nuevamente el óxido nitroso desaparece completamente, como indica el espectro de infrarrojo correspondiente.

También se hizo la experiencia de variar la presión con que se forman las pastillas de la muestra con el bromuro de potasio, encontrándose que la cantidad del óxido nitroso retenida es independiente de la presión ejercida.

La formación de óxido nitroso a consecuencia de la iluminación con luz UV se confirmó en una segunda experiencia (ver punto 1 de *Irradiación de muestras*) irradiando los hiponitrito dentro de un tubo de cuarzo conectado a una celda para gases, adaptada para la medida de espectros de infrarrojo. Los espectros obtenidos en la celda para gases reproducen el publicado en catálogos Sadler y la referencia [5].

En base a los resultados obtenidos se propone la siguiente reacción general para la fotólisis de los hiponitritos estudiados:



Cinética de descomposición fotolítica

Las curvas cinéticas para la descomposición de los hiponitritos de sodio y talio fueron calculadas a partir de las áreas de las bandas de infrarrojo ($\nu(\text{NO})$ del anión hiponitrito) a diferentes tiempos de irradiación ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$). Cada punto de las curvas cinéticas representa la intensidad de la banda infrarrojo del $\nu(\text{NO})$ después de un tiempo de irradiación. El procedimiento de la toma de espectros a diferentes tiempos fue detallado en la parte experimental.

Las Figuras 3 y 4 reproducen las cinéticas de descomposición de los hiponitrito de sodio y talio, respectivamente en función del tiempo de irradiación de las muestras sólidas dispersadas en una matriz de KBr.

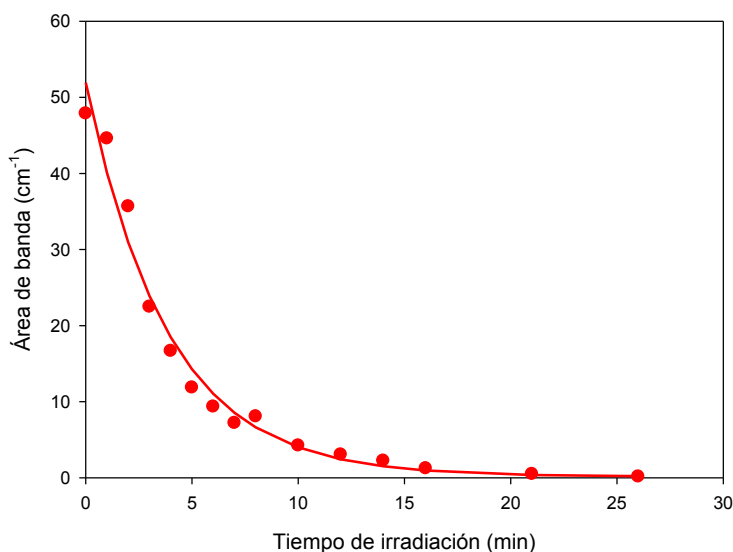


Figura 3: Cinética de descomposición del $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ en función del tiempo de irradiación con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (principalmente $\lambda = 253,7 \text{ nm}$)

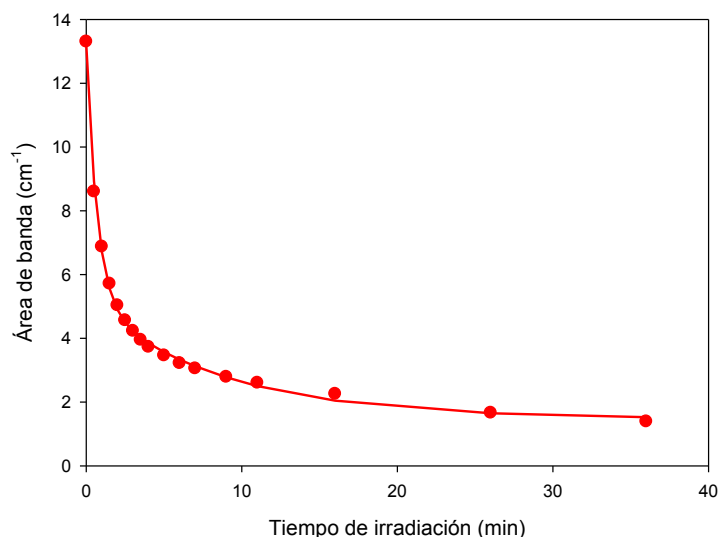


Figura 4: Cinética de descomposición del $Ti_2N_2O_2$ en función del tiempo de irradiación con luz proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión (principalmente $\lambda = 253,7$ nm).

El decaimiento de la intensidad de la banda $\nu(NO)$ del hiponitrito de sodio fue ajustada usando la función exponencial $y = y_0 + a \cdot e^{-kt}$, con $a = 51.8 \pm 2.2$ cm^{-1} y $k = 0.26 \pm 0.03$ min^{-1} . Para el hiponitrito de talio el decaimiento de la señal se ajustó a la función biexponencial $y = y_0 + a \cdot e^{-k_1 t} + b \cdot e^{-k_2 t}$ con $a = 7.97 \pm 0.29$ cm^{-1} , $k_1 = 1.43 \pm 0.10$ min^{-1} , $b = 3.77 \pm 0.23$ cm^{-1} y $k_2 = 0.118 \pm 0.018$ min^{-1} .

Los ajustes encontrados muestran que el decaimiento del área de la banda $\nu(NO)$ sigue un **ley de primer orden para el hiponitrito de sodio, siendo el mecanismo de reacción más complejo** para el hiponitrito de talio.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió las fotólisis y las cinéticas de descomposición fotolítica de los hiponitritos de sodio, plata, talio y plomo(II). Se usó la espectroscopia de infrarrojo para identificar los productos de la reacción. A causa de la irradiación con luz ultravioleta ($\lambda = 253,7$ nm) se encontró que los hiponitritos salinos se descomponen en óxido nitroso gaseoso y los óxidos del contracatión. Estos últimos reaccionan rápidamente con el dióxido de carbono atmosférico para dar los carbonatos correspondientes.

Dado que la pastilla de hiponitrito de plata se ennegrece rápidamente, no fue posible medir la cinética de este compuesto. Posiblemente compita la formación de óxido de plata con la descomposición del hiponitrito.

La cinética de descomposición fotolítica del hiponitrito de sodio es de primer orden, siendo más compleja para el hiponitrito de talio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.J. Rose y P.K. Mascharak, *Current Opinion in Chem Biol.* **12**, 238 (2008).
- [2] M. E. Chacón Villalba, A. Navaza, J.A. Güida, E.L. Varetti y P.J. Aymonino *Inorg. Chim. Acta* **359**, 707 (2006).
- [3] M. E. Chacón Villalba, Carlos A. Franca, Jorge A. Güida. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **176** 189 (2017)
- [4] H. Kunkely y A. Vogler, *Inorg Chem Commun.* **10**, 1294-1296 (2007).
- [5] J.L. Griggs, Jr, K. Narahari Rao, L.H. Jones y R.M. Potter, *J. Mol. Spectrosc.* **18**, 212 (1965).