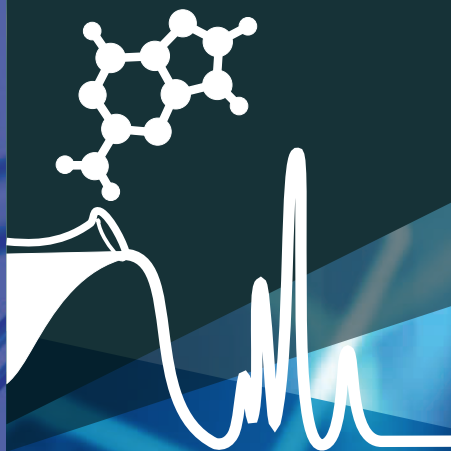


e-book ISBN 978-987-688-210-1



XX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica

Néstor M. Correa y Luis A. Otero

Compiladores

16 al 19 de Mayo de 2017

Ciudad de Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina

UniRío
editora

CORRELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD DE SUSTITUCIÓN DE AGUA POR ACETONITRILLO Y EL CARÁCTER DONOR DE SUSTITUYENTES X EN POLIPIRIDINAS DE RUTENIO(II) CON 4,4'-(X)₂-2,2'-BIPIRIDINA EN POSICIÓN *TRANS*- AL AGUA COORDINADA

Mecchia Ortiz Juan H., Fagalde Florencia y Katz Néstor E.

INQUINOA-CONICET-UNT, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (4000) San Miguel de Tucumán, Argentina
E-mail: nkatz@fbqf.unt.edu.ar

Motivación

Los complejos polipiridínicos de Ru(II) son muy utilizados como bloques estructurales en ensamblados moleculares para catálisis térmica o fotoquímica. En particular, los acu-complejos de fórmula [Ru(trpy)(bpy)(H₂O)]²⁺ (con trpy = 2,2':6',2''-terpiridina, bpy = 2,2'-bipiridina) han sido estudiados como catalizadores en la oxidación de alcoholes, aldehídos, hidrocarburos insaturados y agua.¹ Aunque la cinética de sustitución de ligandos en estos sistemas en solución acuosa ha sido investigada hace tiempo,² aún no se ha determinado la magnitud con la que puede modularse la velocidad de sustitución de agua por acetonitrilo (análito de interés en el control de calidad de la industria radiofarmacéutica) por variación del carácter donador de sustituyentes en el ligando bipiridínico en posición *trans*- al agua coordinada.

Resultados

En este trabajo, se reportan parámetros cinéticos de la sustitución de H₂O por CH₃CN en complejos de fórmula: [Ru(trpy)(4,4'-(X)₂-2,2'-bpy)(H₂O)](CF₃SO₃)₂, con X = -H, -CH₃, -OCH₃, -NH₂ y -N(CH₃)₂. Los complejos fueron caracterizados por análisis químicos y espectroscopias FTIR y UV-Visible. Las reacciones de sustitución se midieron en un rango de 40-70°C a diferentes concentraciones de acetonitrilo y de complejo, en soluciones acuosas con fuerza iónica controlada (0,1 M NaClO₄). A 50 °C y a [CH₃CN] = 1,6 % p/v, se determinó que la constante de velocidad de sustitución de pseudo-primer orden se incrementa con el carácter donador del sustituyente X de la siguiente manera: H < CH₃ < OCH₃ < NH₂ < N(CH₃)₂.

Conclusiones

A medida que aumenta la capacidad donadora del sustituyente X de 2,2'-bipiridina en posición *trans*- al agua, la densidad electrónica del Ru(II) se incrementa, ocasionando una disminución de la fuerza del enlace σ Ru^{II}-OH₂ y consecuentemente un aumento de la constante de velocidad de sustitución de agua por acetonitrilo. Se concluye que la labilidad del agua coordinada en complejos polipiridínicos de Ru(II) se puede controlar cambiando el carácter donador de los sustituyentes en ligandos *trans*- al agua, efecto aplicado para sensar acetonitrilo en solución acuosa.

Referencias

- 1) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Henderson, M. A.; Koivisto, B. D.; Osthoff, H. D.; Berlinguette, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16094–16106.
- 2) a) Davies, N.; Mullins, T. *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 657-668. b) Davies, N.; Mullins, T. *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 915-925. c) Allen, L. R.; Craft, P. P.; Durham, B.; Walsh, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 53–56.