



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

***Nuevos Aspectos de la Síntesis y Propiedades
de Complejos Nitrosilados***

Mariela Videla

Director de Tesis: Prof. José A. Olabe

Directora Asistente: Prof. Silvia E. Braslavsky

***Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires***

2005

“En nuestro empeño de concebir la realidad, nos parecemos a alguien que tratara de descubrir el mecanismo invisible de un reloj, del cual ve el movimiento de las agujas, oye el tic-tac, pero no le es posible abrir la caja que lo contiene.”

A. Einstein

RESUMEN

Se aborda un estudio de síntesis, espectroscopía y reactividad térmica y fotoquímica en complejos nitrosilados, buscando una mejor comprensión de procesos fundamentales asociados con la coordinación del NO en iones metálicos, cuya densidad electrónica pueda modularse mediante coligandos con propiedades donoras variables. Se enfatiza en la interconvertibilidad redox del grupo nitrosilo, generando especies coordinadas del tipo NO^+ , NO^\bullet o NO^- . Estas adquieren propiedades estructurales y reactivas diferentes entre sí, o a las del NO^\bullet libre. Ello es relevante en fisiología y en bioquímica.

El ion nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ es un hipotensivo, donador de NO. Se muestra aquí que los complejos análogos de Ru y Os despliegan la misma reacción fotoquímica, y se estudia la dependencia de la eficiencia cuántica de liberación del NO^\bullet del metal central, de coligandos variables, y del medio de reacción, utilizando técnicas de determinación de NO, fotólisis de destello y espectroscopía de optoacústica.

Se ha preparado el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3$, precursor de una nueva serie de complejos, si se sustituye adecuadamente en tpm y bpy. Mediante espectroscopías de rayos X, IR, UV-vis y RMN se evidencia la presencia del NO^+ , habiéndose estudiado la cinética y el mecanismo de su reacción con el OH^- . El complejo puede reducirse con $1 e^-$ generando $\text{Ru}(\text{II})\text{-NO}^\bullet$, cuyas propiedades espectroscópicas fueron estudiadas también. El ion $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$ es muy estable respecto a la disociación del NO.

El $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ y el $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$ se reoxidan con O_2 a los respectivos complejos de NO^+ . El O_2 es reducido a H_2O , y el orden es uno en cada reactivo. Se postula formación inicial de aducto entre los reactivos, seguida de reacciones radicalarias rápidas. Las constantes de velocidad dependen fuertemente de los potenciales redox $\text{MNO}^+/\text{MNO}^\bullet$. Se trata de estudios pioneros de reactividad del NO^\bullet coordinado frente al O_2 , que se comparan con los ya existentes para las reacciones del NO^\bullet libre.

Palabras clave: complejos nitrosilados del grupo 8, metalonitrosilos, monóxido de nitrógeno, óxido nítrico, Fe, Ru, Os, nitroprusiato, LIOAS, fotoliberación, fotólisis, sensor de NO, tpm, tris(1-pirazolil)metano, bpy, 2,2'-bipiridina, NO^+ , NO^- , reoxidación, reacciones con O_2 .

ABSTRACT

The synthesis, spectroscopy and thermal and photochemical reactivity of nitrosyl complexes is addressed, searching for a better understanding of fundamental issues dealing with the NO-coordination to metal ions in which the electron density may be modulated through the presence of coligands with variable donor properties. The redox-interconvertibility of the bound nitrosyl group is emphasized, forming NO^+ , NO^\bullet or NO^- species. These show differing structural and reactive properties, also with respect to those of free NO. This is quite relevant in physiology and biochemistry.

The $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ion is an hypotensive, NO-donor species. It is shown that the Ru and Os-analogs display the same photochemical reactivity. By using NO-sensing electrodes, flash-photolysis and optoacoustic techniques, the quantum yield of NO-release is studied, showing a dependency on the metal, the coligands and the medium,

The $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3$ complex is a precursor of a new series of complexes, if adequate substitutions in tpm and bpy are performed. Through X-ray, IR, UV-vis and NMR spectroscopies, the presence of NO^+ is highlighted, and the kinetics and mechanism of the addition reaction with OH^- is presented. The complex can be one-electron reduced leading to $\text{Ru}(\text{II})\text{-NO}^\bullet$, whose spectroscopic properties have been also studied. The $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{2+}$ ion is very stable with respect to NO-dissociation.

The $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ and $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$ ions are reoxidized by O_2 , forming the corresponding NO^+ -complexes. O_2 is reduced to H_2O , and the order is one in each reactant. An initial adduct formation between the reactants is postulated, followed by rapid radical reactions. The rate constants depend strongly on the redox potentials $\text{MNO}^+/\text{MNO}^\bullet$. These are pioneering mechanistic studies on the reactivity of bound NO^\bullet with O_2 , which may be compared with existing ones for free NO^\bullet .

Keywords: nitrosyl complexes of group 8, metalonitrosyl, oxygen monoxide, nitric oxide, Fe, Ru, Os, nitroprusside, LIOAS, photodelivery, photolysis, NO sensor, tpm, tris(1-pirazolil)methane, bpy, 2,2'-bipyridine, NO^+ , NO^- , reoxidation, reactions with O_2 .

Índice

Capítulo 1 – Introducción	1
Capítulo 2 - Fotoliberación de monóxido de nitrógeno (NO) en complejos nitrosilados del grupo 8: $[M^{II}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os).	
2.1 – Introducción	9
2.2 - Materiales y métodos	10
2.2.1 – Materiales	10
2.2.2 - Métodos instrumentales y tratamiento de datos	11
2.3 - Resultados y discusión	23
2.3.1 - Rendimientos cuánticos	23
2.3.2 - Absorbancia transiente luego de la excitación	30
2.3.3 - Espectroscopía de optoacústica inducida por láser (LIOAS)	32
2.4 – Conclusiones	36
2.5 – Referencias	36
Capítulo 3 - Síntesis, caracterización y reactividad de nuevos metalonitrosilos: $[\text{Ru}^{II}(\text{tpm})(4,4'-(\text{X})_2\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ (tpm = tris(1-pirazolil)metano; bpy = 2,2'-bipiridina, X = H, CH ₃).	
3.1 – Introducción	39
3.2 - Materiales y métodos	40
3.2.1 - Reactivos y preparaciones	40
3.2.2 - Instrumentación y métodos generales	47
3.3 - Resultados y discusión	51
3.3.1 - Preparación del ligando tpm y de compuestos nitrosilados e intermediarios	51
3.3.2 - Estructura cristalográfica de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3$	54
3.3.3 - Espectros RMN- ¹ H de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ e intermediarios	55
3.3.4 - Espectro de infrarrojo de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	59
3.3.5 - Espectros UV-visible de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ e intermediarios	60
3.3.6 - Adición nucleofílica de OH ⁻ . Electrofilicidad del compuesto nitrosilado	63
3.3.7 - Electroquímica de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ e intermediarios	69
3.3.8 - Espectroelectroquímica de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ y caracterización del producto reducido	71

3.3.9 - Fotoliberación de NO• en $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$	74
3.3.10 - Cálculos teóricos	75
3.4 – Conclusiones	78
3.5 – Referencias	79
Capítulo 4 – Reacciones de NO• coordinado con O₂.	
4.1 – Introducción	81
4.2 - Materiales y métodos generales	83
4.2.1 - Estequiometría de la oxidación de nitrosilos reducidos con O ₂	83
4.2.2 - Cinética de la oxidación de nitrosilos reducidos con O ₂	84
4.3 - Resultados y discusión	86
4.3.1 - Estequiometría de la reacción de reoxidación	86
4.3.2 - Reductores químicos para el par $\text{M}(\text{NO}^+)/\text{M}(\text{NO}^\circ)$	88
4.3.2 - Cinética de la reacción de reoxidación	90
4.4 – Conclusiones	98
4.5 – Referencias	99
Capítulo 5 - Conclusiones y perspectivas.	101
Apéndice	103

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Diagrama de OM del NO.	2
1.2. Enlace MNO desde el enfoque de OM.	3
1.3. Geometrías idealizadas para complejos nitrosilados con NC = 6 (lineal y angular).	4
1.4. Ligandos utilizados en la síntesis de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$.	6
2.1. Señales y gráfico para la calibración del electrodo sensor de NO.	13
2.2. Esquema del dispositivo utilizado en la medición de $\Phi(\text{NO})$.	14
2.3. Cronoamperogramas de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) a 20 °C, en buffer (pH 6,5, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$, 0,1 M) luego de la irradiación con $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$.	15
2.4. Esquema del equipo utilizado en las medidas de fotólisis de destello.	17
2.5. Esquema del equipo utilizado en las medidas de espectroscopía de optoacústica inducida por láser (LIOAS).	18
2.6. Espectros de absorción de los iones $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en buffer fosfato.	24
2.7. Espectros de emisión de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a temperatura ambiente.	28
2.8. Liberación fotoquímica de NO a 355 nm de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a distintas temperaturas.	29
2.9. Fotólisis de destello para $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$; $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$.	31
2.10. Ejemplo de la señal optoacústica (LIOAS) con $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ para $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.	33
3.1. Esquema general de compuestos sintetizados, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$ y su síntesis en pasos del complejo nitrosilado y sus precursores.	53
3.2. Diagrama molecular de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ resultante de la cristalografía.	57
3.3. Espectro de IR (pastilla de KBr) de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.	59
3.4. Espectros electrónicos de los complejos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$.	61
3.5. Cinética de adición de OH^- al compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$.	65
3.6. Dependencia de k_{obs} con $[\text{OH}^-]$ para el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$.	65
3.7. Correlación entre $\ln k_5$ y $E_{\text{NO}^+/\text{NO}}$ para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ y un grupo de compuestos nitrosilados.	67
3.8. Voltametrías para la especie $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO}^+)]^{3+}$.	70
3.9. Experimento de espectroelectroquímica (reducción) del compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ en HClO_4 0,1 M, a 25 °C.	73

3.10. Espectros EPR experimental y simulado de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$ electrogenerado en CH_3CN a 110 K.	73
3.11. Fotoliberación de NO^\bullet en el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$.	74
3.12. Geometrías optimizadas por cálculo (DFT) para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$.	76
3.13. Orbitales frontera calculados para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$.	77
3.14. Esquema de la densidad de espín para el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$.	77
4.1. Estequiometría de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ y O_2 , en buffer bórax. (pH 10, 10^{-2} M), con exceso de CN^- (5 equivalentes) $I = 0,1$ M (NaCl).	87
4.2. Reducción química del $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ a pH 1 (HClO_4).	89
4.3. Cinética de reoxidación con O_2 de nitrosilos reducidos.	91
4.4. Esquema de reacciones posibles en la oxidación con O_2 de nitrosilos $\{\text{MNO}\}^7$ mostrando la posible catálisis mediante el acuo-complejo.	92
4.5. Espectroelectroquímica (oxidación) del complejo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en HClO_4 0,1 M.	97

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Comparación de las distancias y frecuencias de estiramiento (IR) para las especies NO^+ , NO y $\text{NO}^-(\text{HNO})$.	2
2.1. Rendimientos cuánticos de monóxido de nitrógeno, $\Phi(\text{NO})$ para $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) a 20 °C.	24
2.2. Rendimientos cuánticos de fluorescencia, Φ_f , en buffer 0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 6.5) a 25 °C; $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm.	27
2.3. Rendimientos cuánticos de producción de NO para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ medidos cronoamperométricamente en distintas condiciones.	27
2.4. Factores preexponenciales recuperados (φ) y tiempos de vida (τ) luego de la deconvolución de las señales LIOAS.	33
3.1. Información cristalográfica y refinamiento para el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3$.	56
3.2. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3$.	58
3.3. Información electroquímica y espectroscópica de los complejos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{X}]^{\text{n}+}$.	62
3.4. Constantes de adición de OH^- , parámetros de activación y otros indicadores para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ y un grupo de metalonitrosilos.	67
3.5. Distancias y ángulos en el complejo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ en la geometría medida por rayos X y la optimizada por cálculo (DFT).	76

Capítulo 1

Introducción

El monóxido de nitrógeno (NO) es una de las moléculas más “simples” conocidas, y hasta hace poco el estudio de ésta y de compuestos derivados se relacionaba con cuestiones ambientales asociadas a la toxicidad de mezclas de óxidos NO_x . Sin embargo, hace unos veinte años se ha descubierto que esta pequeña molécula juega un inesperado e importante papel en procesos fisiológicos de los mamíferos. Precisamente se ha observado que la misma participa en el control de la presión sanguínea, relajación del músculo liso, en neurotransmisión y respuesta inmune, y un número de estados patológicos involucrando desbalances de NO han sido informados como resultado de una extensa investigación desde la química, la biología y la farmacología.¹⁻⁸ Entender los mecanismos de las reacciones fundamentales de la química del NO provee las bases para entender sus funciones fisiológicas. Las reacciones e interacciones del NO con centros metálicos son de particular interés ya que se sabe que la producción, el transporte y la utilización de NO en sistemas biológicos involucran metales de transición. En este contexto, desde la química de coordinación se ha estudiado mucho sobre complejos nitrosilados de metales de transición, según se aprecia en la cantidad de artículos publicados en los últimos años.^{5,6,9-11} Especialmente se ha investigado la síntesis de nuevos nitrosilos, sus propiedades de estructura y enlace con el metal y su reactividad (ver más adelante). Una de las preguntas se relaciona con la influencia que tiene el electrón desapareado en las propiedades estructurales y reactivas de este radical, al cual denominaremos NO^\bullet de aquí en adelante.

El NO^\bullet es un gas a temperatura ambiente (p.eb. 121 K a 1 atm). Dimeriza sustancialmente sólo en fase líquida y sólida. Desproporciona lentamente a N_2O y NO_2 , siendo importante esta reacción a altas presiones. No es reactivo frente a la hidrólisis; su solubilidad en agua es de $1,9 \text{ mM atm}^{-1}$ a 298 K, aumentando en solventes orgánicos, y difunde fácilmente en condiciones fisiológicas ($D = 3300 \text{ } \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$).⁶ La molécula de NO^\bullet es un radical [como se ve en su diagrama de orbitales moleculares (**Figura 1.1**)] relativamente estable, con un electrón desapareado en un orbital molecular π^* y orden de enlace de 2,5. Esta configuración electrónica explica la alta reactividad del NO^\bullet , en particular la facilidad de oxidación al ión nitrosonio (NO^+) del cual se han aislado algunas sales utilizadas como agentes nitrosilantes y el cual, aunque de corta vida como tal en medios biológicos, es estabilizado por

metales.⁵ Asimismo se ha detectado la existencia del anión nitroxilo (NO^-), aunque la química de esta especie es menos conocida.^{12,13} Estos dos iones derivados del NO^\bullet presentan distintas longitudes de enlace y frecuencias de estiramiento N–O acordes con un aumento o disminución del orden de enlace, respectivamente (**Tabla 1.1**).

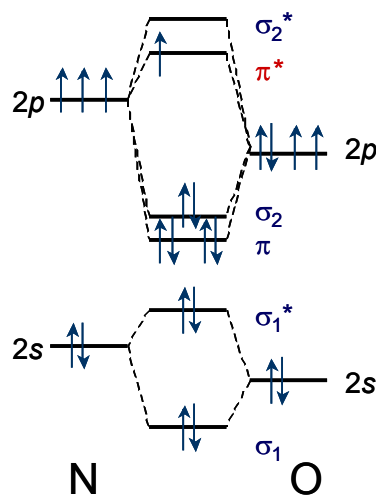


Figura 1.1. Diagrama de OM del NO^\bullet .

Tabla 1.1. Comparación de las distancias y frecuencias de estiramiento (IR) para las especies NO^+ , NO^\bullet y NO^- (HNO).

	NO^+	NO^\bullet	NO^-
Distancia N–O / Å	1,06	1,15	1,26
$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$	2377	1875	1470

La química redox de NO^\bullet depende del solvente y en solución acuosa del pH, ya que la reducción de nitrito a NO^\bullet ($2\text{H}^+/\text{e}^-$) y la reducción de NO^\bullet a nitroxilo, HNO ($1\text{H}^+/1\text{e}^-$) son procesos acoplados a protones. El catión NO^+ es fácilmente hidrolizado a NO_2^- y es un agente oxidante fuerte. El anión NO^- (o su ácido conjugado, HNO) es un precursor de N_2O . Estas formas redox interconvertibles derivadas del NO^\bullet son generalmente estabilizadas por coordinación a metales de transición.

Los compuestos de coordinación conteniendo nitrosilo abarcan un espectro amplio de geometrías, números de coordinación (NC) y propiedades electrónicas debido a las diferentes posibles configuraciones electrónicas del fragmento MNO. Usualmente, debido a un pequeño momento dipolar existente en la molécula, ésta se une al metal a través del N, aunque otros tipos de unión pueden presentarse (nitrosilos puente, η^2 -NO e isonitrosilos, ver más adelante).⁵ El carácter del ligando NO coordinado a un centro metálico puede variar desde un catión nitrosilo (NO^+), isoelectrónico con el CO, con geometría aproximadamente lineal en el enlace M–N–O, hasta un anión nitroxilo (NO^-), isoelectrónico con O_2 , con un ángulo de aproximadamente 120° , pasando por una situación intermedia en el caso de la presencia del NO^\bullet coordinado. El primer caso implica una transferencia de carga considerable al centro metálico, mientras que en los demás, la transferencia de carga es más marcada hacia el ligando. En el enfoque de OM el enlace del NO al metal es racionalizado mediante dos componentes. La primera involucra una donación de densidad electrónica desde el NO al metal, produciendo un enlace por solapamiento de un orbital σ_2 del NO y los correspondientes por simetría del metal. La segunda, está dada por un enlace π por solapamiento entre orbitales d_π del metal con orbitales $\pi^*(\text{NO})$ (**Figura 1.2**). Esta descripción de enlace es similar a la que se hace con el CO como ligando, aunque en el caso del NO la “retrodonación π ” suele ser más fuerte.

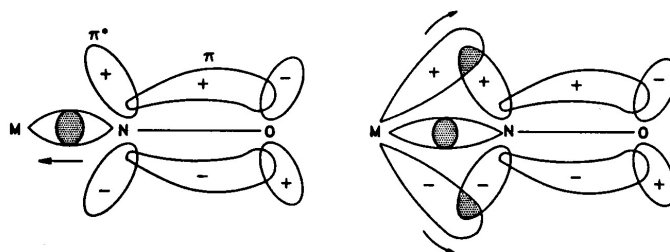


Figura 1.2. Enlace MNO desde el enfoque de OM: solapamiento de orbitales para formar enlaces σ y π .¹⁴

En reconocimiento a la naturaleza covalente y compleja del fragmento M–N–O es conveniente adoptar el formalismo propuesto por Enemark y Feltham.¹⁵ En éste, se considera la distribución electrónica en el fragmento {MNO} como un todo, sin suponer la densidad electrónica real sobre M o NO. Así se evitan formas extremas de descripción del estado de oxidación del NO (NO^+ , NO^\bullet o NO^-) basadas

en la forma de coordinación (lineal o angular, respectivamente), lo cual puede derivar en estados de oxidación inusuales para el metal. La especie nitrosilada es descrita entonces como $\{MNO\}^n$ (independientemente de los coligandos), donde n es el número de electrones asociados con los orbitales d del metal más los asociados con orbitales $\pi^*(NO)$ (o, equivalentemente, el número de electrones d en el metal cuando el ligando nitrosilo es *formalmente* considerado como NO^+). La observación de grupos MNO lineales o angulares puede entonces racionalizarse en términos del NC, el número de electrones (n) y la naturaleza de los orbitales moleculares ocupados (diagramas de correlación de Walsh).⁹ Para $NC = 6$ (como los compuestos utilizados en este trabajo), esta metodología predice una geometría lineal cuando $n \leq 6$ y torcida para $n = 7$ u 8 (**Figura 1.3**).

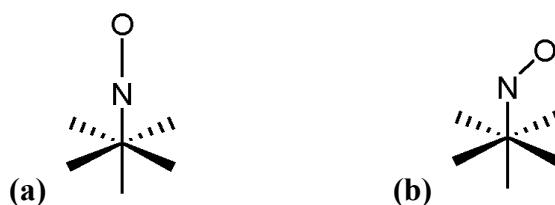


Figura 1.3. Geometrías idealizadas para complejos nitrosilados con $NC = 6$. **(a)** octaédrica con el fragmento MNO dispuesto en forma lineal; **(b)** octaédrica, con el mismo fragmento en forma angular.

Para la elucidación de la estructura molecular y electrónica de los complejos nitrosilados se han utilizado una serie de técnicas. La cristalografía de rayos X ha sido un gran aporte, cuando se ha podido obtener un cristal. Por otro lado, técnicas espectroscópicas de infrarrojo (respecto a la frecuencia ν_{NO}), raman resonante (frecuencias ν_{MN} y δ_{MNO}), RMN (^{14}N y ^{15}N) y EPR (densidad electrónica sobre el NO^{\bullet}) son herramientas útiles en este sentido.^{5,16} En particular, los primeros esfuerzos por racionalizar el enlace MNO involucraron intentos por correlacionar las frecuencias ν_{NO} en el IR con la información estructural disponible. En general, fragmentos mejor descritos como $M(NO^+)$ lineales tienden a poseer frecuencias de estiramiento N–O mayores (entre 1600 y 2000 cm^{-1}) que los fragmentos descritos como $M(NO^-)$, angulares (entre 1400 y 1650 cm^{-1}). Sin embargo, la correlación entre ν_{NO} y la geometría no siempre es directa, encontrando ejemplos como $Ir(NO)(PPh_3)_3$

con ν_{NO} en 1600 cm^{-1} , pero un ángulo MNO de 180° , según se observara por rayos X.¹⁶

Si bien en condiciones normales el enlace es de tipo M–N–O (lineal o angular), en algunos complejos fotolizados a bajas temperaturas ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$) se han observado isómeros de enlace correspondientes a isonitrosilos M–O–N y a $\eta^2\text{-M}(\text{NO})$.¹⁷ Estas formas inusuales de enlace podrían tener un rol importante como intermediarios en los procesos de fotoliberación de NO^\bullet .⁵

Respecto a la preparación de complejos nitrosilados, existen métodos variados que involucran desde la reacción directa del NO^\bullet (g) con el centro metálico, hasta la transformación de algún ligando nitrogenado relacionado en el complejo a NO coordinado.¹⁰ Así, en este trabajo hemos logrado la síntesis de nuevos nitrosilos siguiendo una ruta de síntesis común que involucra la coordinación del ligando NO_2^- y luego conversión a MNO por acidificación del medio de reacción (ver Capítulo 3).

Los compuestos de coordinación nitrosilados presentan una variada reactividad, ya sea centrada en el propio ligando como en el centro metálico. Algunas de las reacciones más comúnmente estudiadas y con relevancia en este trabajo son:¹⁰

- (i) Formación y disociación de complejos nitrosilados: generalmente en medio acuoso, por desplazamiento en los acuo-complejos.
- (ii) Adición nucleofílica al NO coordinado: reacciones de bases con el nitrosilo actuando como centro electrofílico (descrito como NO^+).
- (iii) Reacciones de electrófilos al NO^\bullet coordinado: (ejemplo, O_2).
- (iv) Reducción de NO coordinado: interconversión entre NO^+ , NO y NO^- .
- (v) Fotoquímica, con foto-reducción de NO^+ a NO^\bullet y liberación del NO^\bullet .

En este proyecto nos hemos focalizado en algunos aspectos sintéticos y reactivos de nitrosilos de metales d^6 del grupo 8 (Fe^{II} , Ru^{II} , Os^{II}). Una de las áreas más estudiadas en los últimos años ha sido el diseño y estudio de compuestos nitrosilados que actúen como potenciales transportadores o donores de NO^\bullet .¹⁸ En este contexto, para nitrosilos donde el fragmento MNO puede pensarse esencialmente como M–(NO^+) la liberación de NO^\bullet puede producirse mediante dos caminos

fundamentales: el ataque químico de bases al nitrosilo coordinado o la transferencia electrónica (externa, o desde el metal si es inducida fotoquímicamente). Aunque la primera vía ha sido extensamente estudiada, la transferencia electrónica, en particular la inducida por luz, había sido mucho menos explorada al momento de iniciar este trabajo. Uno de los compuestos más estudiados, el ion nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (NP) había demostrado ser fotoactivo, liberando NO^\bullet .¹⁹ En los últimos años se han publicado una serie de trabajos relacionados con nuevos nitrosilos fotoliberadores de NO^\bullet , principalmente, compuestos polipiridínicos.²⁰⁻²⁴ Los compuestos análogos al nitroprusiato (*i. e.*, $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, con $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$) habían sido estudiados en varios aspectos^{10,25} pero no en su foto-reactividad, y éste ha sido el primer objetivo del presente trabajo, cuyos resultados se exponen en el **Capítulo 2**. Esta parte del trabajo ha sido realizada en el Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie (antes, Strahlenchemie), Mülheim an der Ruhr, Alemania. Allí se han utilizando técnicas de medición electroquímica de rendimientos cuánticos, fotólisis de destello y optoacústica inducida por láser. La idea ha sido estudiar los tres compuestos de esta serie con el objetivo de entender qué factores determinan la capacidad de fotoliberación de NO^\bullet y su posible mecanismo.

En el **Capítulo 3** se exponen la síntesis, caracterización y estudio de nuevos metalonitrosilos, cuyas características estructurales, electrónicas y de reactividad están moduladas por los coligandos. Esta idea de modulación de propiedades del fragmento MNO ha sido objeto de variadas publicaciones, aún abarcando compuestos oligonucleares. Aquí, exploramos la influencia de los ligandos tpm [tris-(1-pirazolil)metano] y bpy [2,2'-bipiridina] en compuestos nitrosilados de Ru (**Figura 1.4**).

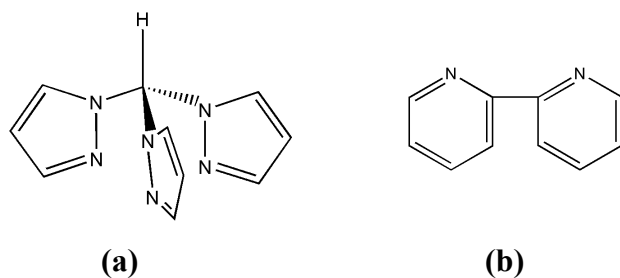


Figura 1.4. Ligandos utilizados en la síntesis de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ (**Cap. 3**): **(a)** tris-(1-pirazolil)metano (tpm); **(b)** 2,2'-bipiridina (bpy).

El ligando tridentado facial tpm, perteneciente a la familia de los “escorpionatos” y similar al tpb [tris-(1pirazolil-borato)], es considerado un ligando donador σ , y la bpy, principalmente aceptora π .²⁶⁻²⁹ Se describen la síntesis en pasos y las propiedades del compuesto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$, principalmente respecto a la reactividad electrofílica del fragmento nitrosilado y a la posibilidad de modificación de la densidad electrónica en éste por reducción a NO^\bullet . La sustitución en carbonos de la bpy la modifica como ligando y esto abre la posibilidad de síntesis de una familia de compuestos relacionados. Aquí hemos explorado la sustitución con grupos Me.

Como se ha dicho anteriormente, una de las reacciones más importantes de los nitrosilos es la interconversión entre los estados $\text{NO}^+/\text{NO}^\bullet/\text{NO}^-$. Por esto hemos explorado la reducción de fragmentos $\text{M}(\text{NO}^+)$ a $\text{M}(\text{NO}^\bullet)$ en diversos nitrosilos (electroquímicamente y con reductores químicos apropiados) y su posterior reoxidación con O_2 , regenerando el compuesto original. Resultados comparativos de compuestos de Fe^{II} y Ru^{II} en medio acuoso se exponen en el **Capítulo 4**, en analogía con la reacción equivalente entre NO^\bullet libre y O_2 ya reportada, con el objeto de dilucidar los factores que podrían controlar la cinética de las reacciones de reoxidación.^{3,4}

Referencias

- (1) Stamler, J. S.; Feelisch, M. *Methods in Nitric Oxide Research*; Wiley: Chichester, 1996.
- (2) Ignarro, J. L. E. *Nitric Oxide, Biology and Pathobiology*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
- (3) Stamler, J. S.; Singel, D. J.; Loscalzo, J. *Science* **1992**, *258*, 1898-1902.
- (4) Butler, A. R.; Williams, D. L. H. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 233-241.
- (5) Mc Cleverty, J. A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403-418.
- (6) Ford, P. C.; Laverman, L.; Lorkovic, I. *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 203-257.
- (7) Cooper, C. E. *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1411*, 215-216.
- (8) Kelm, M. *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1411*, 273-289.
- (9) Ford, P. C.; Lorkovic, I. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 993-1017.
- (10) Olabe, J. A.; Slep, L. D. In *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*; Elsevier: Oxford, 2004; Vol. 1, Cap. 1.31, pp 603-623.
- (11) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 974-1030.
- (12) Farmer, P. J.; Sulc, F. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 166-184.

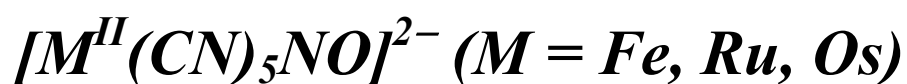
- (13) Miranda, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 433-455.
- (14) Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*; Oxford University Press: New York, 1992.
- (15) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339-406.
- (16) Westcott, B. L.; Enemark, J. H. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; I., S. E., Lever, A. P. B., Eds.; Wiley: New York, 1999; Vol. II, pp 403-450.
- (17) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861-883.
- (18) Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X. P.; Wu, X. J.; Wen, Z.; Cai, T. W.; Janczuk, A. J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1091-1134.
- (19) Wolfe, S. K.; Swinehart, J. H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1049-1053.
- (20) Togniolo, V.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 7-12.
- (21) Sauaia, M.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14718-14719.
- (22) Sauaia, M.; de Souza Oliveira, F.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 191-196.
- (23) Sauaia, M. G.; Oliveira, F. d. S.; Lima, R. G. d.; Cacciari, A. d. L.; Tfouni, E.; Santana da Silva, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 347-349.
- (24) Lima, R. G. d.; Sauaia, M. G.; Bonaventura, D.; Tedesco, A. C.; Lopez, R. F. V.; Bendhack, L. M.; Santana da Silva, R. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2643-2650.
- (25) Baraldo, L. M.; Forlano, P.; Parise, A. R.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 881-921.
- (26) Pettinari, C.; Santini, C. *Polypyrazolylborate and Scorpionate Ligands*; Elsevier: Oxford, 2004; Vol. 1, Cap. 1.10.
- (27) Bigmore, H. L.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tradget, C. S. *Dalton. Trans.* **2005**, 635-651.
- (28) Astley, T.; Gulbis, J. M.; Hitchman, M. A.; Tiekink, E. R. T. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1993**, 509-515.
- (29) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.

Capítulo 2

Fotoliberación de Monóxido de

Nitrógeno (NO) en Complejos

Nitrosilados del Grupo 8:



2.1. INTRODUCCIÓN

La liberación de NO desde compuestos de coordinación conteniendo el fragmento nitrosilo, donde éste puede considerarse formalmente como NO^+ (aunque en realidad el fragmento $[MNO]$ está deslocalizado)¹, puede producirse principalmente mediante dos caminos: reacciones químicas del nitrosilo coordinado (centro electrófilo) con bases (con la potencial liberación de nitrito o nitrosotioles) y la transferencia electrónica M–NO inducida por luz. Resultados recientes con series de compuestos nitrosilados $[M^{II}X_5-NO]^n$, donde M es Fe, Ru u Os y X es NH_3 o aminas, CN^- , polipiridinas o de tipo mixto X_4L ,²⁻⁴ proveen información sobre la naturaleza del metal y coligandos, así como acerca de las condiciones del medio que favorecen o dificultan la liberación⁵⁻⁸ o captación⁹ de NO.

En este capítulo presentamos los resultados de estudios de fotoliberación de NO de los complejos pentacianonitrosilos de Fe, Ru y Os, $[M^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os).³ El compuesto de Fe ha sido objeto de varios estudios fotoquímicos,¹⁰⁻¹³ pero aún existen dudas respecto al mecanismo detallado del proceso luego de la fotoexcitación y hasta la liberación de NO. Los análogos de Ru y Os han sido preparados y estudiados en las últimas dos décadas.^{14,15} Presentamos aquí un estudio de su foto-reactividad, en comparación con el compuesto de Fe, con el propósito de entender mejor los factores determinantes en la fotoliberación de NO en estos complejos.

Sobre la base del concepto generalmente aceptado de que durante la excitación ocurre una transferencia de un electrón (*i.e.*, formalmente una conversión $Fe^{II}-NO^+ \rightarrow Fe^{III}-NO$) y el NO es inmediatamente liberado, analizamos aquí las condiciones que influyen en ambos procesos. Los estudios para los tres compuestos comprenden medidas de rendimiento cuántico excitando a varias longitudes de onda y varias temperaturas. Para el compuesto de Fe, además, se investiga la influencia de la presencia de un ligando macrocíclico aceptor. Asimismo, se utilizan técnicas de absorción de transientes y de optoacústica inducida por láser, en un esfuerzo por revelar el mecanismo detallado asociado con la liberación de NO. Se realizan comparaciones con trabajos previos sobre el compuesto de Fe y sobre otros metalonitrosilos.

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Materiales

El compuesto $Na_2[Fe^{II}(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (nitroprusiato de sodio, NP, 99,99%, Aldrich) fue utilizado sin purificación previa. Las sales de sodio o potasio de las especies análogas, $[Ru^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ y $[Os^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ fueron sintetizadas según procedimientos publicados.^{14,15} A fin de eliminar el exceso de nitrito proveniente de las síntesis, se purificaron según el siguiente método. La solución original en la síntesis de cualquiera de las dos especies, $[Ru^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ o $[Os^{II}(CN)_5NO]^{2-}$, fue acidificada a pH 4 con ácido trifluoroacético (CF_3COOH) y se agregó un exceso de H_2O_2 , dejando reaccionar con agitación una hora, con el objeto de oxidar el NO_2^- a NO_3^- . Luego se precipitó el complejo como sal de plata por agregado de $AgNO_3$. Se filtró la misma con un embudo fritado fino, se lavó con agua, luego metanol y por último éter etílico. Luego de secar el sólido por 12 horas, el complejo $Ag_2[M(CN)_5NO]$ se suspendió en aproximadamente 100 ml de agua, se agregó KBr (en cantidad algo menor a la estequiométrica), dejando con agitación toda una noche. El AgBr formado se filtró (membrana de nitrato de celulosa, 0,2 μm) y la solución se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio, obteniendo cuantitativamente el compuesto libre de NO_2^- . El sólido se secó 12 hs en vacío, sobre sílica gel. En este trabajo se utilizaron solamente sales de sodio, luego de realizar un intercambio de catión mediante una columna DOWEX de intercambio iónico, cuando fue necesario. Por último, se terminaron de purificar por una columna de cromatografía de exclusión (Sephadex, LH-20) en agua. La pureza de los sólidos finales fue controlada por espectrofotometría UV-visible y de infrarrojo, RMN (^{13}C) y análisis elemental.

Los azamacrociclos 24[ane]- $N_8H_8 \cdot 8HCl$ y 32[ane]- $N_8H_8 \cdot 8HCl$ ¹⁶ fueron sintetizados en el grupo del profesor Fernando Pina (Universidade Nova de Lisboa, Portugal).

Se utilizaron soluciones buffer de pH 6,5 (preparadas a partir de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4) y de pH 4,5 (preparadas a partir de CH_3COOH e $NaOH$) (ver las concentraciones utilizadas en la siguiente sección). Se utilizó agua destilada y deionizada en todos los experimentos. Los compuestos $NaNO_2$, NaI , la referencia

calorimétrica (Brillant Black) y los reactivos comunes se utilizaron sin previa purificación.

2.2.2. Métodos instrumentales y tratamiento de datos

Todos los espectros y experimentos fotoquímicos con los compuestos $[M(CN)_5NO]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) fueron realizados con sus soluciones acuosas a pH 6,5 (0,1 M buffer $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) excepto las mediciones con los macrociclos (pH 1 (HCl) al utilizar 24[ane]- $N_8H_8 \cdot 8HCl$ y pH 4,5 (buffer CH_3COOH / CH_3COO^-) con 32[ane]- $N_8H_8 \cdot 8HCl$ (ver más adelante). Se purgaron las soluciones con Ar y se protegieron de la luz antes de la irradiación.

Espectrofotometría

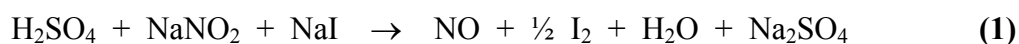
Los espectros UV-visible se realizaron con equipos Shimadzu UV-2102 PC y Shimadzu UV-2401 PC. Los espectros de infrarrojo, en un equipo Nicolet 510P FTIR, como pastillas de KBr.

Rendimientos cuánticos de fluorescencia

Las medidas de rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron realizadas en un fluorímetro (Spex-Fluorolog) utilizando triptofano en agua como referencia, $\Phi_f = 0,14$ a 25 °C.¹⁷ La radiación de excitación fue de 308 nm a fin de obtener un espectro total de emisión. Las absorbancias de las soluciones de los complejos en buffer a esa longitud de onda fueron $A(308) = 0,11, 0,12$ y $0,16$ para M = Os, Ru y Fe, respectivamente. Para la evaluación de los valores de Φ_f se consideraron las áreas bajo las curvas de emisión de los espectros corregidos (por la diferencia en las absorbancias de las distintas soluciones) entre 360 y 600 nm comparadas con el área en la curva de la solución del triptofano. No se observaron cambios en el rendimiento cuántico de emisión al modificar la longitud de onda de excitación o al agregar NaCl (ca. 0,1 M). Para $\lambda < 380$ nm se debió realizar una aproximación al considerar la emisión del triptofano, ya que no era posible corrección con el fluorímetro. Así, los rendimientos cuánticos tienen validez como valores comparativos, más que como valores absolutos.

Rendimientos cuánticos de producción de monóxido de nitrógeno (NO)

Las medidas de rendimientos cuánticos de producción de NO [$\Phi(\text{NO})$] se llevaron a cabo con un detector comercial (inNO, Nitric Oxide Measuring System Harvard Apparatus GmbH). El sistema consiste en un potencióstato (850 mV) conectado a un electrodo combinado de 700 μm de diámetro (amiNO Series). El mismo está cubierto de una membrana que solamente permite la difusión de NO hacia la superficie del electrodo, donde es oxidado. El intercambio de electrones resulta en una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de NO difundido a través de la membrana, proporcional a su vez a la concentración de NO en la solución. La calibración del electrodo en el intervalo de aproximadamente ($10\text{-}200 \times 10^{-9}$ M) se realizó cada vez que el electrodo fue utilizado, generando NO *in situ*, de acuerdo a la reacción (1), bajo atmósfera de Ar.



Para cada calibración, se inyectaron alícuotas de solución de NaNO_2 [entre 1 y 10 μl de soluciones $2\text{-}5 \times 10^{-5}$ M] a 3,0 ml de una solución de NaI (aproximadamente 0,05 M en H_2SO_4 0,1 M), contenida en una cubeta de espectrofotometría termostaticada a la temperatura deseada. Luego de ajustar a cero el equipo, se registraron los cronoamperogramas (*i.e.*, la evolución de la corriente en el tiempo) mediante un programa comercial (inNO 1.9) como muestra la **Figura 2.1**. La solución fue constantemente agitada a fin de asegurar una velocidad constante de transporte de NO hacia la superficie del electrodo. La corriente desarrollada fue en “escalones” para cantidades crecientes de NO producido. La desoxigenación evita la oxidación inmediata del NO producido y entonces se ven escalones en lugar de señales de decaimiento. La sensibilidad típica del electrodo fue de 150 pA/(10^{-9} M).

Como fuente de excitación en los experimentos fotoquímicos se utilizó el tercer armónico de un láser pulsado de Nd:YAG (Spectron Laser System, Rugby, UK) a 355 nm acoplado a un oscilador óptico paramétrico (GWU-OPO-C-355), posibilitando el trabajo a distintas longitudes de onda (**Figura 2.2**). La fluencia de los pulsos fue controlada mediante un vidrio neutro en forma de cuña que permite una atenuación variable. El control de la radiación incidente en la cubeta (relacionada con

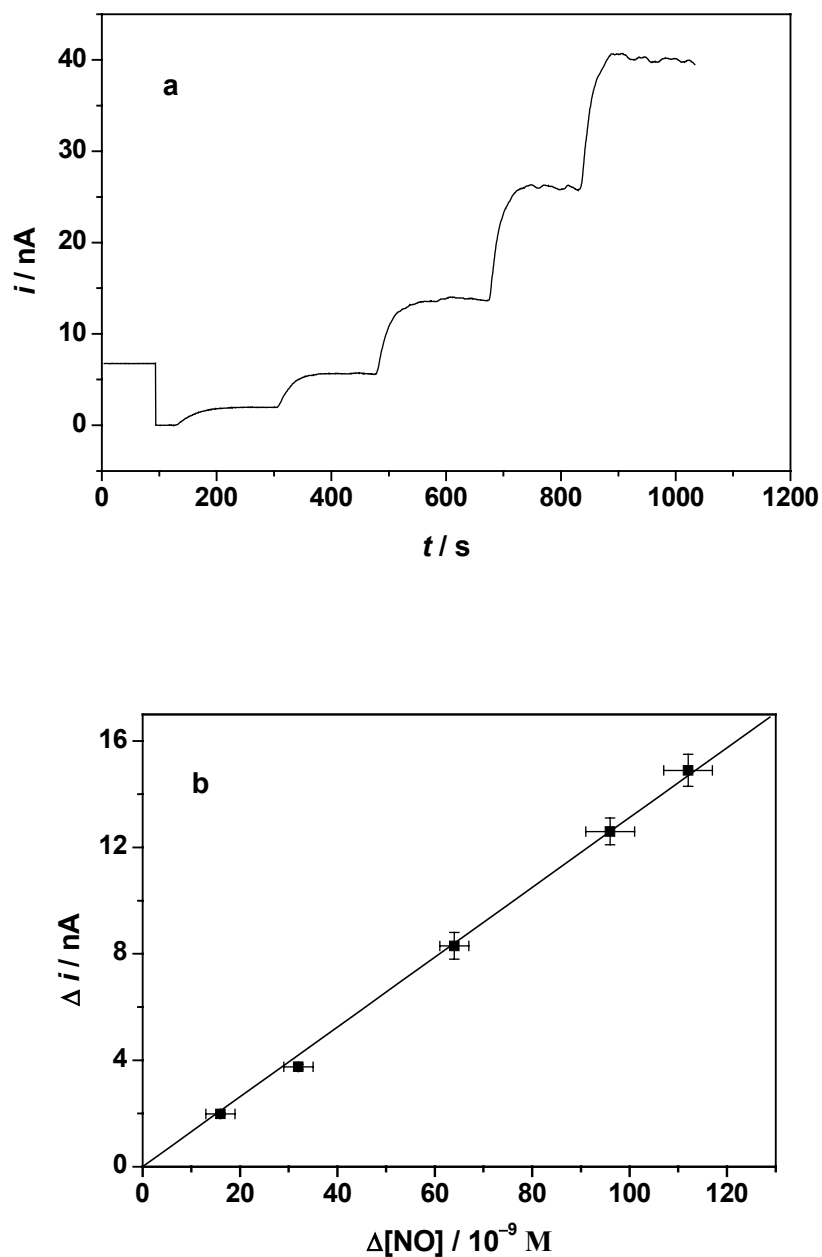


Figura 2.1. Señales y gráfico para la calibración del electrodo sensor de NO (amiNO, 700 μm). **(a)** Cronoamperograma (corriente desarrollada vs. tiempo), luego de ajuste a cero del equipo, para inyecciones sucesivas de solución de NO_2^- ; **(b)** respuesta lineal del electrodo; sensibilidad en este caso: 137 pA/(10^{-9} M).

la radiación absorbida) fue realizado mediante dos termopilas (Laser Precision RJP 735) conectadas a un indicador de energía (Laser Precision RJ-7100 o Rm6600). Típicamente, se registraron los cronoamperogramas luego de irradiar 3,0 ml de la solución del complejo en cubeta de cuarzo con un número creciente de pulsos de la misma (baja) energía, a fin de aumentar la energía absorbida por la muestra, pero sin el riesgo de producir procesos multifotónicos, que ocurrirían si se usaran pulsos de mayor fluencia. En todos los experimentos se termostató la solución ($\pm 0,2$ °C, termostato Lauda RC 20 CS) y se mantuvo buena agitación.

Para calcular el rendimiento cuántico (número de moléculas fotoproducidas respecto al número de fotones absorbidos) se utilizaron las pendientes de las regresiones lineales de la corriente desarrollada vs. la energía absorbida (ΔE_{abs} vs. Δi (parámetro b , **Figura 2.3**), junto con la pendiente proveniente de la calibración [$Cal/(pA M^{-1})$] y el volumen de solución irradiada, V_{sol} (l) de acuerdo con la ecuación (2), siendo $E(\lambda)$ la energía molar del haz del láser a la longitud de onda de excitación.

$$\Phi(NO) = \frac{N_{NOprod}}{N_{fotonesabs}} = \left(\frac{b/(pAJ^{-1})}{Cal/(pAM^{-1})} \right) V_{sol} E(\lambda) \quad (2)$$

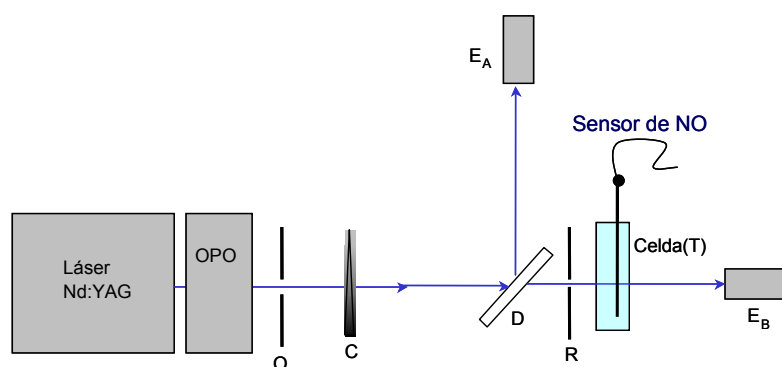
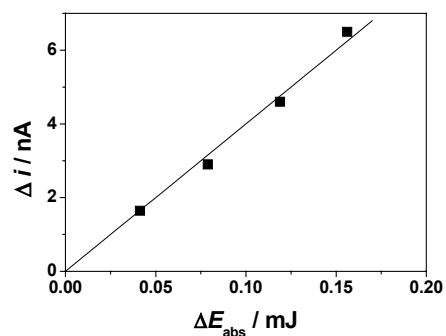
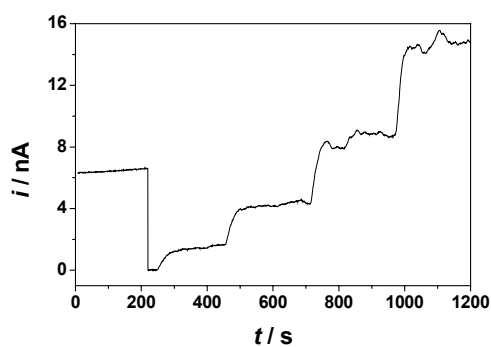
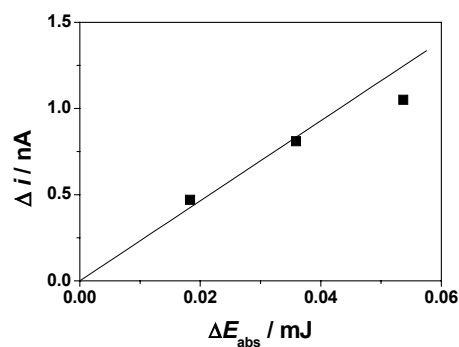
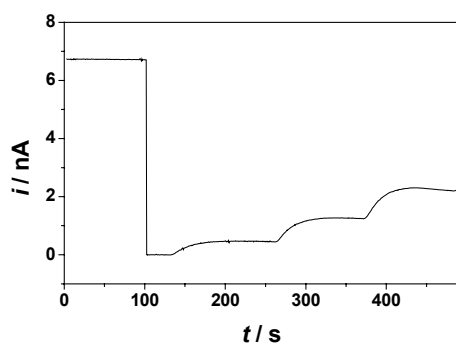


Figura 2.2. Esquema del dispositivo utilizado en la medición de $\Phi(NO)$. O: orificio o “pinhole”; C: cuña de vidrio neutro de atenuación variable; D: divisor de energía o “beam splitter”, R: rendija; E_A y E_B : medidores de energía.

(a) $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$



(b) $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$



(c) $[Os(CN)_5NO]^{2-}$

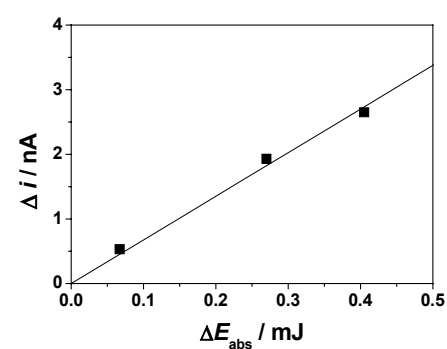
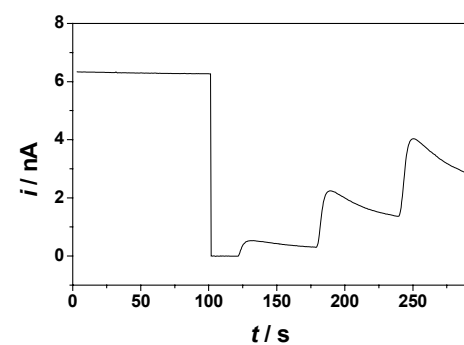


Figura 2.3. Cronoamperogramas de $[M(CN)_5NO]^{2-}$ ($M = Fe, Ru, Os$) a 20 °C, en buffer (pH 6,5, NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4 , 0,1 M) luego de la irradiación con $\lambda_{exc} = 355$ nm. Cada “escalón” en los cronoamperogramas corresponde a un número creciente de pulsos de láser.

Fotólisis de destello

Se llevaron a cabo experimentos de fotólisis de destello con un equipo convencional, similar al utilizado en trabajos previos en el laboratorio de Mülheim, Alemania.¹⁸ El mismo consistió en dos haces (uno para la excitación de la muestra y otro como haz de análisis) dispuestos perpendicularmente entre sí, un receptáculo termostatzado para localizar la cubeta de 1 cm con la muestra y un fotomultiplicador para la detección (**Figura 2.4**). Dos monocromadores en el haz de análisis, uno antes y otro después de la muestra garantizan la protección de la misma frente a un exceso de radiación y la disminución del ruido por dispersión luminosa, respectivamente. Como fuente de excitación se utilizó un láser de excímero pulsado a 308 nm (XeCl, EMG 101 MSC, Lambda Physik) acoplado o no (según el caso) a un láser de colorante (FL 2000 Lambda Physik, duración del pulso de *ca.* 15 ns) a fin de obtener longitudes de onda de excitación en la zona de 400 nm. En algunos casos se utilizó el tercer armónico de un láser de Nd:YAG a 355 nm. La radiación incidente en la cubeta fue medida mediante dos medidores de energía (Laser Precision RJP 735) conectados a un indicador (Laser Precision RJ-7100 o Rm6600). La señal detectada por el fotomultiplicador se observó en un osciloscopio Tektronix TDS 520A, interponiendo una resistencia de 50 Ω . Para cada medida, se combinaron tres señales: (i) la señal de la muestra $s(t)$, (ii) la línea de base $b(t)$ (*i.e.*, la señal del fotomultiplicador en ausencia de láser) y (iii) la señal de dispersión $l(t)$, o sea la señal detectada sin haz analizador. Estas tres se combinaron a fin de obtener los valores de diferencia de absorbancia en función del tiempo, $\Delta A(t)$, cada longitud de onda de observación, según la ecuación **(3)**.

$$\Delta A(t) = -\ln\left(\frac{s(t)-l(t)}{b(t)}\right) \quad (3)$$

donde $s(t)$, $l(t)$ y $b(t)$ son la traza de la señal, la dispersión del láser y la línea de base respectivamente.

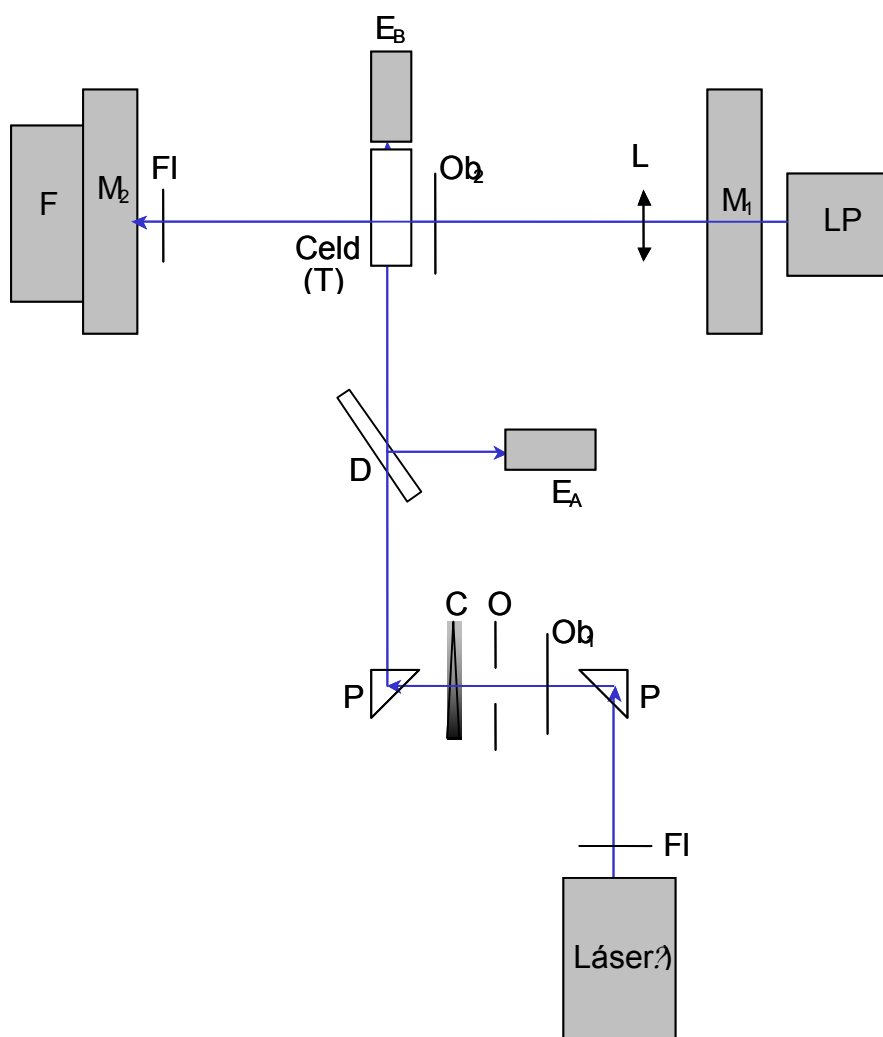


Figura 2.4. Esquema del equipo utilizado en las medidas de fotólisis de destello. FI: filtros atenuadores; P: prismas; Ob₁ y Ob₂: obturadores del haz; O: orificio; C: cuña de vidrio neutro de atenuación variable; D: divisor de energía o “beam splitter”; E_A y E_B: medidores de energía; LP: lámpara analizadora; L: lente; M₁ y M₂: monocromadores del haz analizador; F: fotomultiplicador.

Espectroscopía de optoacústica inducida por láser (Laser induced optoacoustic spectroscopy, LIOAS)

El equipo utilizado en las medidas de LIOAS fue similar al reportado en otros trabajos (**Figura 2.5**).¹⁹⁻²² Como fuente de excitación se utilizó el sistema de láser pulsado de Nd:YAG acoplado a un OPO, descrito anteriormente [ver sección sobre medición de $\Phi(\text{NO})$]. La fluencia de los pulsos fue medida como se describió anteriormente. El ancho del haz del láser fue fijado mediante una rendija de 0,5 (ancho) \times 5 (altura) mm, la cual permite una resolución desde aproximadamente 20 ns (utilizando técnicas de deconvolución) hasta 5 μs . La onda acústica fue detectada con un transductor cerámico piezoeléctrico (titanato - circonato de plomo, PZT) acoplado a un adaptador de impedancia y presionado sobre una de las caras de la cubeta. La señal original fue amplificada 100 veces y conducida a un digitalizador (osciloscopios Tektronix 520 A ó TDS 744 A). La absorbancia de las muestras (aproximadamente 0,15, el valor exacto varía según el experimento) se igualaron con la de la referencia calorimétrica, Brillant Black (con error de $\pm 0,005$ unidades). No se observó dependencia con la temperatura de los espectros de absorción de la muestra o de la referencia.

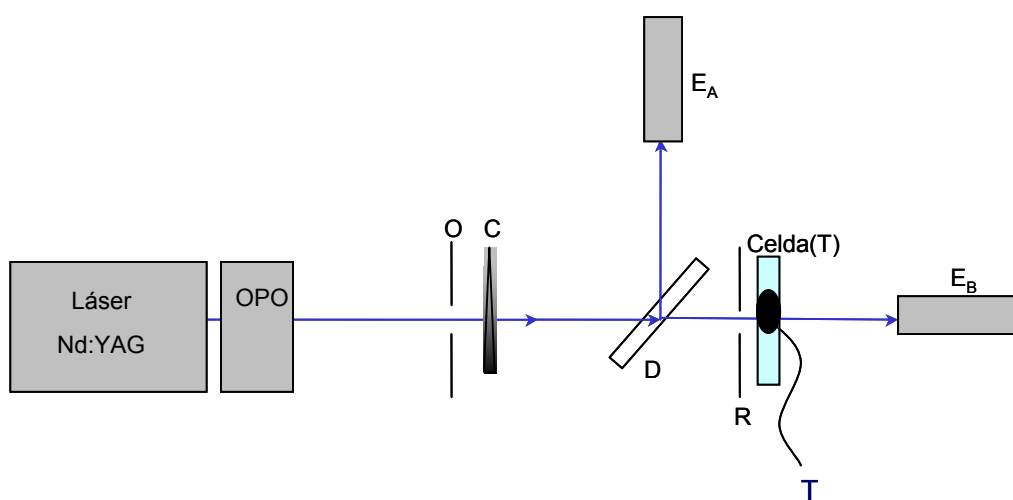


Figura 2.5. Esquema del equipo utilizado en las medidas de espectroscopía de optoacústica inducida por láser (Laser induced optoacoustic spectroscopy, LIOAS). O: orificio; C: cuña de vidrio neutro de atenuación variable; D: divisor de energía o “beam splitter”; E_A y E_B : medidores de energía; R: rendija rectangular; T: transductor de presión (PZT).

Tratamiento de la señal en LIOAS. Esta técnica ha sido tratada extensamente en varios trabajos.^{19,20,23,24} A continuación, y a modo de introducción, se exponen los principios fundamentales y el tratamiento de las señales utilizado en este caso.

Básicamente, la técnica consiste en medir la onda de presión producida por la variación de volumen sobre la muestra líquida irradiada. El cambio de volumen en la muestra puede dividirse en dos componentes: el cambio en el volumen debido a la expansión térmica (ΔV_t) y el causado por cambios estructurales (ΔV_{str}). Para cambios de volumen pequeños ($\Delta V \ll V_0$, siendo V_0 el volumen inicial irradiado) el cambio en la presión (Δp) y en el volumen están relacionados con la compresibilidad isotérmica, κ_T , según la ecuación (4).

$$\Delta p = -\frac{1}{\kappa_T} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_T = -\frac{1}{\kappa_T V_0} (\Delta V_t + \Delta V_{str}) \quad (4)$$

La señal optoacústica es proporcional al cambio Δp , donde la constante de proporcionalidad es un “factor instrumental”, k . Reemplazando:

$$H = k \Delta p = \frac{k}{\kappa_T V_0} (\Delta V_t + \Delta V_{str}) = k' (\Delta V_t + \Delta V_{str}) \quad (5)$$

La constante k' es función de los parámetros instrumentales y de las propiedades termoelásticas del solvente, *i.e.*, ρ (densidad) y v_a (velocidad del sonido) del medio. El cambio térmico de volumen inducido, ΔV_t , es proporcional a la fracción α de energía absorbida (E_a) liberada como calor dentro del tiempo de tránsito acústico τ_a' . El tiempo de resolución del experimento LIOAS está limitado por la longitud del pulso del láser (τ_p) y el tiempo de tránsito acústico efectivo, o tiempo de integración, $\tau_a' = d/v_a$) o sea, el tiempo que tarda la onda ultrasónica de velocidad v_a en viajar a través del ancho de la rendija. Para pulsos cortos, *i.e.*, $\tau_p \ll \tau_a'$, solamente los procesos fotoinducidos que sean más veloces que $1/\tau_a'$ contribuirán a la amplitud de la onda de presión.

Tomando como expresión general del cambio de volumen ΔV_t

$$\Delta V_t = \beta V \Delta T = \frac{Q\beta}{c_p \rho} \quad (6)$$

donde Q es la cantidad de calor liberado en los procesos rápidos ($= \alpha E_a$), y β es el coeficiente de expansión térmica del medio, $\beta = 1/V (\partial V/\partial T)_p$

$$H = k' \left(\alpha E_a \frac{\beta}{c_p \rho} + \Delta V_{str} \right) \quad (7)$$

k' puede eliminarse comparando la señal de la muestra (H^M) con la señal de una referencia calorimétrica (H^R) de absorbancia equivalente, *i.e.*, una sustancia de referencia con $\alpha = 1$ y $\Delta V_{str} = 0$, en un medio con los parámetros termoelásticos (β , c_p y ρ) idénticos a los de la muestra. Así, la relación de las señales con amplitud normalizada para la muestra y la referencia resulta en:

$$\frac{H_n^M}{H_n^R} = \alpha + \frac{\Delta V_{str}}{E_a} \left(\frac{c_p \rho}{\beta} \right) \quad (8)$$

o bien, considerando el cambio estructural de volumen por mol de fotones absorbidos, n , (*i.e.*, $\Delta V_{str}/n$) y $E(\lambda)$:

$$\frac{H_n^M}{H_n^R} = \alpha + \frac{\Delta V_e}{E(\lambda)} \left(\frac{c_p \rho}{\beta} \right) \quad (9)$$

Para especies transientes con tiempos de vida dentro del tiempo de tránsito, la información cinética es obtenida considerando que la señal temporal es una convolución entre la respuesta temporal del equipo, $H^R(t)$, obtenida con la referencia calorimétrica, y la evolución temporal de la presión en la muestra $H(t)$:

$$H^M(t) = \int_0^t H^R(t) H(t-t') dt' \quad (10)$$

$H(t)$ se recupera mediante métodos de reconvolución, suponiendo que la misma puede describirse como una suma de funciones exponenciales simples:

$$H(t) = \sum_i \frac{\varphi_i}{\tau_i} e^{-t/\tau_i} \quad (11)$$

donde τ_i es el tiempo de vida del transiente i y φ_i es su contribución al cambio de volumen medido. Esta ecuación responde a varios mecanismos (*e.g.*, reacciones consecutivas o paralelas) siempre que se consideren pasos elementales de primer orden. En general, se pueden deconvolucionar fácilmente tiempos de vida desde los pocos ns hasta μ s (programa Sound Análisis, versión 1.14, Quantum North West, Spokane, WA). Las amplitudes fraccionarias recuperadas φ_i contienen el calor liberado α_i y el cambio en el volumen estructural del paso i -ésimo, $\Delta V_{str,i}$. Ambas contribuciones pueden considerarse aditivas, ya que su evolución temporal es la misma, ecuación (12).²⁵

$$\varphi_i = \alpha_i + \frac{\Delta V_i}{E(\lambda)} \left(\frac{c_p \rho}{\beta} \right) \quad (12)$$

con $\Delta V_i = \Phi_i \Delta V_{str,i}$ (Φ_i , el rendimiento cuántico del paso i -ésimo) y $\alpha_i = q_i/E(\lambda)$ (q_i , el calor liberado en el proceso i -ésimo), o equivalentemente:

$$E(\lambda)\varphi_i = q_i + \Delta V_i \left(\frac{c_p \rho}{\beta} \right) \quad (13)$$

En medio acuoso, la separación de los términos de disipación de calor y de cambio estructural se logra midiendo la señal optoacústica como función del cociente $(c_p \rho / \beta)$. En solución acuosa, éste depende fuertemente de la temperatura. En agua pura, la relación $(c_p \rho / \beta)_T$ está tabulada. En particular, $\beta = 0$ a 3,9 °C ($T_{\beta=0}$), y adopta valores positivos por encima de esta temperatura y negativos por debajo de la misma. A $T_{\beta=0}$, el calor liberado no da señal. Esta particularidad de las soluciones acuosas permite confirmar la existencia de un cambio de volumen puramente estructural. Para soluciones conteniendo sales u otros aditivos, el cociente de parámetros termoelásticos debe determinarse experimentalmente a cada temperatura de trabajo y

a la $T_{\beta=0}$ por comparación de la amplitud de la señal de una referencia (H^R) en agua pura (*agua*) y en la solución o medio de trabajo (*sol*) a la misma temperatura T , de acuerdo con la ecuación (14).²⁶

$$\left(\frac{\beta}{c_p\rho}\right)_T^{sol} = \left(\frac{\beta}{c_p\rho}\right)_T^{agua} \frac{H_T^{R,sol} (\rho v_a^2)_T^{agua}}{H_T^{R,agua} (\rho v_a^2)_T^{sol}} \quad (14)$$

En nuestro caso, a fin de determinar el cambio de volumen estructural, se utilizó un método de dos temperaturas.²⁷ Esencialmente, la señal optoacústica de la muestra se mide a la $T_{\beta=0}$ y a una temperatura algo superior en donde $\beta \neq 0$. En este trabajo, dichas temperaturas fueron 0,8 y 4,8 °C, respectivamente, donde $(\beta/c_p\rho)$ adoptó un valor de $9,2 \times 10^{-3}$ ml kJ⁻¹. El cambio de volumen estructural ΔV_i y la fracción de calor liberado en cada paso α_i fueron obtenidos según las ecuaciones (15) y (16).²¹

$$\Delta V_i = \Delta V_{str,i} \Phi_i = \varphi_i(T_{\beta=0}) \left(\frac{\beta}{c_p\rho}\right)_{T_{\beta \neq 0}} E(\lambda) \quad (15)$$

$$\alpha_i = \varphi_i(T_{\beta \neq 0}) - \varphi_i(T_{\beta=0}) \quad (16)$$

Estas ecuaciones son válidas para $T_{\beta=0}$ y $T_{\beta \neq 0}$ cercanas entre sí, como para que el tiempo de subida de la señal y la compresibilidad sean similares. La señal de la referencia a $T_{\beta \neq 0}$ junto con la de la referencia a $T_{\beta=0}$ y a $T_{\beta \neq 0}$ dan los valores de φ_i a ambas temperaturas. Al realizar los ajustes con el programa de deconvolución es necesario considerar un desplazamiento en el tiempo para la onda de la referencia a $T_{\beta \neq 0}$ para compensar el cambio en la velocidad del sonido.

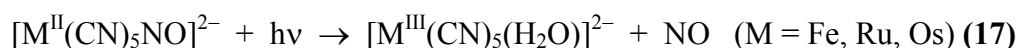
* Los parámetros termoelásticos para las soluciones utilizadas en el presente trabajo (buffer fosfato, pH 6,5, 0,1 M) fueron determinados de esta forma. La medida de ρ con picnómetros regulares y los valores de v_a , estimados del tiempo de arribo de la onda acústica al detector no difirieron significativamente de

los valores en agua pura. Por lo tanto, $\frac{(\rho v_a^2)_T^{agua}}{(\rho v_a^2)_T^{sol}} = 1$.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Rendimientos cuánticos

La fotoquímica del NP ha sido estudiada en variadas condiciones, principalmente por métodos de estado estacionario.^{13,28,29} Un estudio resuelto en el tiempo muestra que inmediatamente luego de la excitación de NP con pulsos de luz del orden de los μs , se forma la especie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.³⁰ Por irradiación a 366 nm o 436 nm en solución buffer (pH 6,5) se produce la reacción (17) para NP. Proponemos aquí la ocurrencia de procesos similares para los análogos de Ru y Os, al ser irradiados con la luz de longitud de onda apropiada.



En la **Figura 2.6** se muestran los espectros de absorción para los tres compuestos cianurados. Para el NP, los máximos de absorción aparecen en *ca.* 510, 400 y 320 nm.³¹ Para este compuesto, se ha observado en trabajos previos que el rendimiento cuántico de la reacción (17), medido a través de la producción de pentacianoacuoferrato(III), $\Phi(\text{Fe}^{\text{III}})$, resulta dependiente de la longitud de onda de excitación (0,35 y 0,18 a 366 y 435 nm, respectivamente).¹³ En otro trabajo, se ha mostrado similarmente que la irradiación a 313 nm resulta en un $\Phi(\text{Fe}^{\text{III}}) = 0,37$.²⁸ Por último, se ha determinado $\Phi(\text{NO})$ mediante la velocidad de decaimiento de nitronil nítróxido (medido por ESR) producida por la reacción de éste con NO fotoliberado.²⁹ También en este caso se observó una dependencia con la longitud de onda de irradiación [$\Phi(\text{NO}) = 0,32$ y 0,20 a 320 y 420 nm, respectivamente].

En nuestros estudios hemos obtenido los valores de $\Phi(\text{NO})$, para los tres compuestos $[M^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ midiendo la cantidad de NO producido a distintas longitudes de onda por cronoamperometría, una técnica utilizada en la determinación de la estequiometría de fotoliberación de diversos nitrosilos (NP, $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ y $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$). Este es un método simple y rápido para la detección del producto gaseoso en el rango de concentraciones de alrededor de 10^{-9} M, permitiendo medidas a conversiones bajas.³²

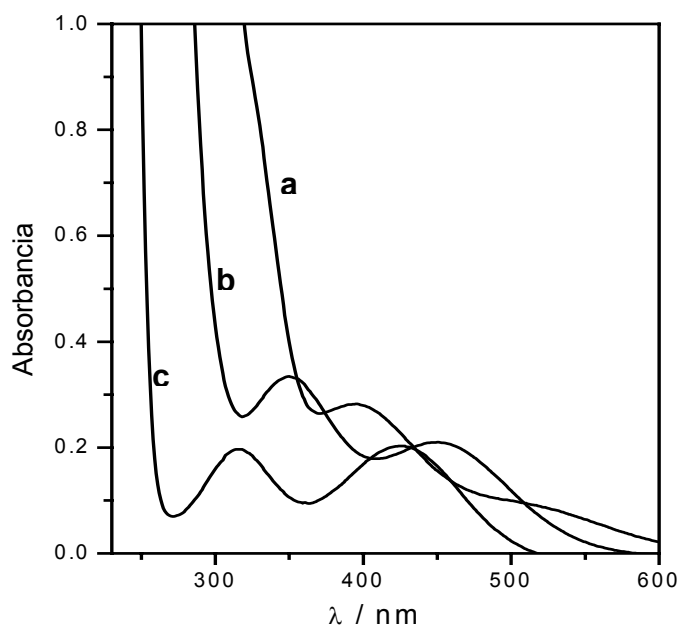


Figura 2.6. Espectros de absorción de los iones $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en buffer 0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$. **(a)** Fe^{II} ; **(b)** Ru^{II} ; **(c)** Os^{II} .

Tabla 2.1. Rendimientos cuánticos de monóxido de nitrógeno, $\Phi(\text{NO})$, medidos cronoamperométricamente (ver figura 2).

Especie	$T / ^\circ\text{C}$	$\Phi(\text{NO})$ 355 nm	$\Phi(\text{NO})$ 435 nm
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	20,0	$0,28 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,02$
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	20,0	$0,10 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,02$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	20,0	$0,01 \pm 0,005$	$\ll 0,01$

Los tres complejos mostraron valores de $\Phi(\text{NO})$ dependientes de la longitud de onda (**Tabla 2.1**), siendo mayores para energías fotónicas mayores (menores λ_{exc}). Los rendimientos cuánticos medidos para NP son muy similares a los determinados previamente a longitudes de onda similares (véase más arriba)¹³. La coincidencia de nuestros valores de $\Phi(\text{NO})$ con los de $\Phi(\text{Fe}^{\text{III}})$ determinados anteriormente, y en concordancia con la estequiometría de la reacción 7 es notable. Esto indica que el rendimiento cuántico para la liberación de NO (observado por espectroscopia transiente) es idéntico al rendimiento cuántico final integrado en el tiempo^{13,28} y convalida la evaluación de $\Phi(\text{NO})$ para los análogos de Ru y Os, particularmente para el último, que presenta un rendimiento de fotoconversión muy pequeño.

Por otro lado, los rendimientos cuánticos (para cada una de las longitudes de onda utilizadas) decrecen en orden: $\Phi(\text{NO})(\text{Fe}) > \Phi(\text{NO})(\text{Ru}) \gg \Phi(\text{NO})(\text{Os})$.

Estos resultados pueden ser analizados en términos de la naturaleza del proceso de fotoactivación y los eventos subsecuentes. Suponiendo que el estado basal de NP puede describirse como una especie $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^+\}$,¹³ el estado excitado inicial debería contener un electrón en un orbital predominantemente $\pi^*(\text{NO})$, con el metal formalmente como Fe^{III} . De acuerdo con las asignaciones espectrales para NP, la banda fotoactiva para liberación de NO debería ser aquella cuyo máximo está en 400 nm, asignada a una transición desde los orbitales fuertemente ligantes d_{xz} y d_{yz} al orbital $\pi^*(\text{NO})$.¹³ No se ha detectado fotoactividad significativa irradiando a longitudes de onda mayores que 480 nm.^{13,30} Esto es consistente con la asignación de la banda en 510 nm a una transición desde el orbital casi no enlazante d_{xy} al mismo orbital $\pi^*(\text{NO})$. Esta transición no produce una pérdida significativa de la fuerza del enlace M–N. Comparativamente, el bajo valor observado de $\Phi(\text{NO})$ a 436 nm puede ser adjudicado a la excitación simultánea de la banda fotoactiva (máximo a 400 nm) y la inactiva (máximo a 510 nm), parcialmente solapadas. Por otro lado, el alto valor de $\Phi(\text{NO})$ registrado al irradiar en 366 o 355 nm podría ser consecuencia de la excitación simultánea de la banda de máximo en 400 nm, así como la de máximo en 320 nm. Esta última ha sido asignada principalmente como una transición d–d. Como se han observado valores similares para $\Phi(\text{Fe}^{\text{III}})$ ²⁸ y $\Phi(\text{NO})$ ²⁹ a 320 nm, concluimos que, al excitar a las longitudes de onda menores, se alcanza una población del estado excitado activo tanto o más que a mayores longitudes de onda, probablemente debido a una

transición entre sistemas. Comparativamente, podemos asignar los cambios en los $\Phi(NO)$ para los compuestos análogos de Ru y Os a causas similares.

Comparando los tres compuestos, la tendencia en los rendimientos cuánticos correlaciona con la fuerza cada vez mayor del enlace M–N y su creciente inercia al bajar en el grupo (*i.e.*, al ser el metal más pesado). Esta misma tendencia se observa para la velocidad relativa de disociación en los complejos $[M^II(CN)_5L]^{n-}$ para un ligando determinado L ($k_{-L}(Os) \ll k_{-L}(Ru) < k_{-L}(Fe)$).³³ Por otro lado, si en los estados excitados formados por la irradiación el metal se considera formalmente como M^{III} , el enlace M^{III} –NO sería principalmente de tipo σ ,³⁴ siendo más fuerte el enlace al ir desde el derivado de Fe al de Os. Así, la disminución en el rendimiento cuántico de la **Tabla 2.1** puede ser racionalizada considerando que el factor clave para la fotodisociación de NO está dado por la reorganización del enlace M(III)–nitrosilo (ver también más adelante). Sin embargo, para tener una imagen más completa, habría que considerar además efectos de acoplamiento espín-orbital, más importantes al ir de Fe a Os. Estos deberían favorecer procesos no radiativos de desactivación térmica en competencia con la fotoliberación de NO,¹⁰ coincidiendo con la tendencia observada.

La fluorescencia con $\lambda_{exc} = 308$ nm en los tres $[M(CN)_5NO]^{2-}$ es una banda ancha en el intervalo 300-600 nm, centrada alrededor de 500 nm con un ancho de banda a media altura de *ca.* 5000 cm^{-1} . (**Figura 2.7**). En el espectro de emisión de $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$ se observa algo de estructura, con hombros en 470 y 500 nm. Emisiones similares en energía e intensidad se han detectado en la excitación de las especies relacionadas $[Ru(CN)_6]^{4-}$ ³⁵ y $[Fe(CN)_5CO]^{3-}$.³⁶ Estas emisiones han sido asignadas a la desactivación de los correspondientes estados d–d (${}^3T_{1g}$ y 3A_2 , respectivamente).^{35,36} Análogamente, se puede imaginar que la población y desactivación de estados 3A_2 en el $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y en sus análogos de Ru y Os produce la fluorescencia observada, como un proceso competitivo de desactivación del estado inicial accesible de transferencia de carga. Las propiedades del enlace entre el metal y el ligando, similares para el CO y el NO^+ favorecen esta analogía.

La tendencia en los rendimientos de fluorescencia (**Tabla 2.2**) es opuesta a la determinada para los valores de $\Phi(NO)$, sugiriendo que el primer estado de

Tabla 2.2. Rendimientos cuánticos de fluorescencia, Φ_f , en buffer 0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 6.5) a 25 °C; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

Especie	$(\Phi_f \pm 2) \times 10^3$
$[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	8.5
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	7
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	3

Tabla 2.3. Rendimientos cuánticos de producción de NO para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ medidos cronoamperométricamente (ver **Figura 2.2**) en varias condiciones.

Especie	$T / ^\circ\text{C}$	$\Phi(\text{NO})$		
		355 nm	428 nm	480 nm
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	20,0	$0,28 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	4,8	$0,10 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	0,8	$0,10 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} / [\text{24}] \text{ane-N}_8^+$	20,0	-	$0,11 \pm 0,02$	-
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} / [\text{32}] \text{ane-N}_8^+$	20,0	$0,16 \pm 0,02$	-	-

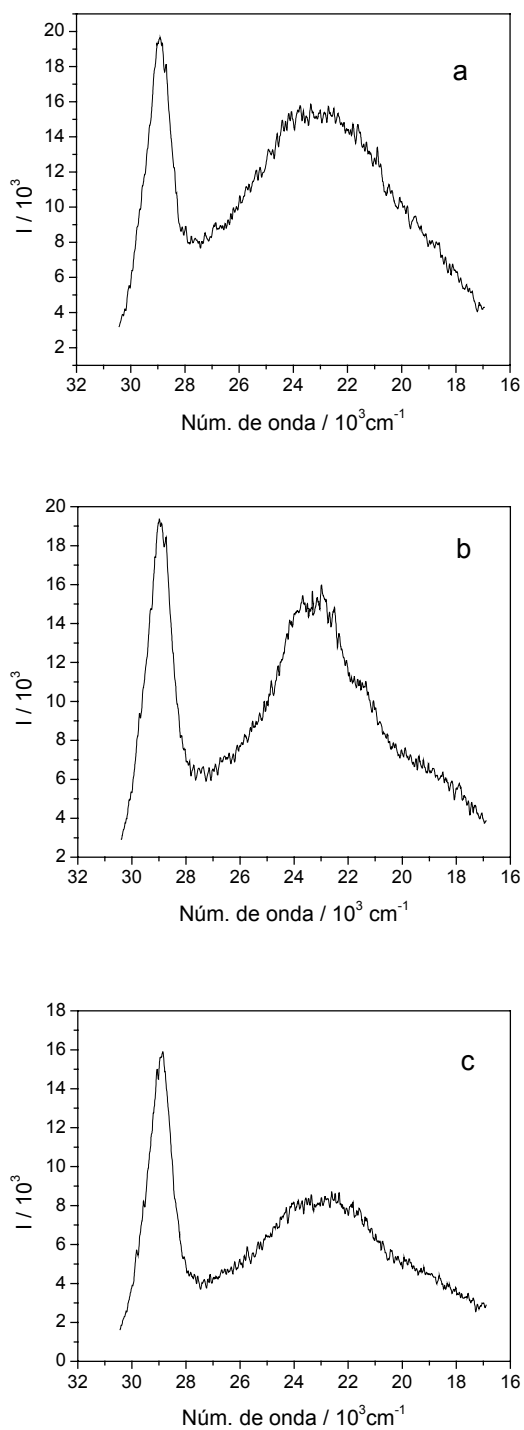


Figura 2.7. Espectros de emisión de $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ a temperatura ambiente; **(a)** Os; **(b)** Ru; **(c)** Fe; $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$.

transferencia de carga se desactiva por dos vías competitivas (por lo menos bajo la excitación a 308 nm): por un lado, hacia la superficie de energía del estado basal fotoquímicamente activo, y por otro, hacia el estado de emisión d-d.

Para el compuesto de Fe, el cual presentó el mayor rendimiento de producción de NO, se analizaron dos aspectos complementarios de la fotoreactividad, *i.e.*, cambios en la temperatura y en el medio de reacción. $\Phi(\text{NO})$ disminuyó a un tercio del valor original al disminuir la temperatura desde 20 a 0,8 °C (Tabla 2.3, Figura 2.8). Esto es consistente con la existencia de un proceso activado luego de la excitación radiativa.

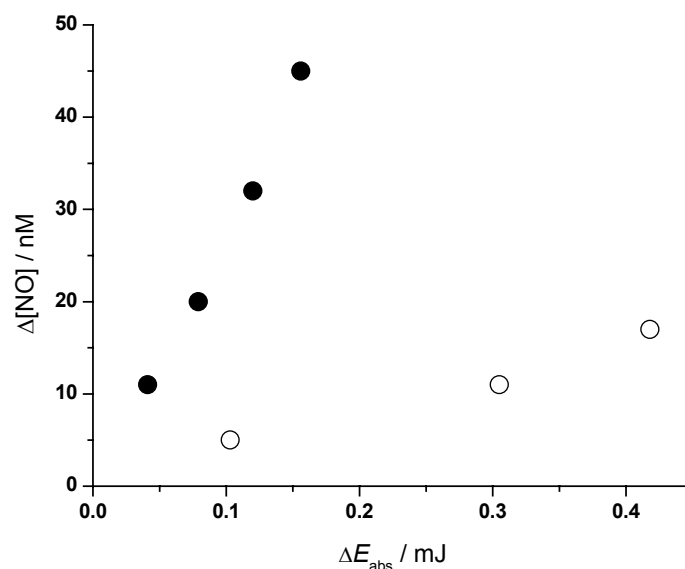


Figura 2.8. Liberación fotoquímica de NO en la excitación a 355 nm de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en buffer 0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 6.5) a 20 (●) y 0,8 (○) °C.

Respecto al medio de reacción, no se observó dependencia de $\Phi(\text{NO})$ respecto al pH (en el rango 1 a 7). Se produjo un cambio en la reactividad al introducir en el medio azamacrociclos. El agregado de un exceso de 24[ane]- $\text{N}_8\text{H}_8 \cdot 8\text{HCl}$ [HCl 0,1 M, $I = 0,8$ M (NaCl)] y de 32[ane]- $\text{N}_8\text{H}_8 \cdot 8\text{HCl}$ [buffer $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$, pH 4,5, $I = 0,5$ M (NaCl)] no produjo cambios en el espectro de absorción, pero sí bajó $\Phi(\text{NO})$ a casi la mitad respecto a los valores en ausencia de macrociclo. Esto se interpreta en

términos de la existencia de interacciones específicas (electrostáticas y de puente hidrógeno) entre el macrociclo y los grupos cianuro del compuesto enjaulado.³⁷ La presencia de protones cerca de los CN^- podrían disminuir la densidad electrónica en el metal, fortaleciendo la unión σ Fe(III)-nitrosilo. En un trabajo reciente con la serie de complejos nitrosilados $\text{cis-}[\text{RuL}(\text{bpy})_2\text{NO}]^{3+}$ ⁶ (bpy = bipyridina), se observó que $\Phi(\text{NO})$ disminuía al cambiar el ligando L en el orden 4-picolina > piridina > 4-acetilpiridina. Esto es consistente con nuestro argumento de que ligandos más donores y que aumentan la densidad electrónica en el metal favorecen la ruptura del enlace M(III)-NO.

2.3.2. Absorbancia transiente luego de la excitación

En la **Figura 2.9** se muestran algunas señales obtenidas en los experimentos de fotólisis de destello. En los mismos, la longitud de onda de excitación fue escogida de forma tal que $\Phi(\text{NO})$ fuera por lo menos 0,1 para los diferentes compuestos. La detección de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ fue efectuada a 400 nm (el máximo de absorción para esta especie está localizado en 395 nm)^{13,38} y a 420 nm para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

En ambos casos se observó la formación de un producto estable (al menos en la escala de tiempo del experimento) en menos de 1 μs (**Figura 2.9**). Los valores pequeños de $\Phi(\text{NO})$, el solapamiento parcial de los espectros de absorción de reactivo y producto, los bajos coeficientes de absorción del último ($\epsilon_{395} = 743 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y la fotodescomposición del reactivo (lo que impidió promediar un mayor número de señales) determinaron una baja relación señal / ruido y, consecuentemente, impidieron una mejor resolución temporal. Esta es probablemente también la razón por la cual el $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ no mostró una señal clara de absorción de transiente, a pesar de haber detectado electroquímicamente un $\Phi(\text{NO}) = 0,16 \pm 0,02$ a 308 nm. La especie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ había sido previamente detectada como producto de la fotólisis de NP al ser irradiado con una lámpara pulsada en el orden de los microsegundos.³⁰

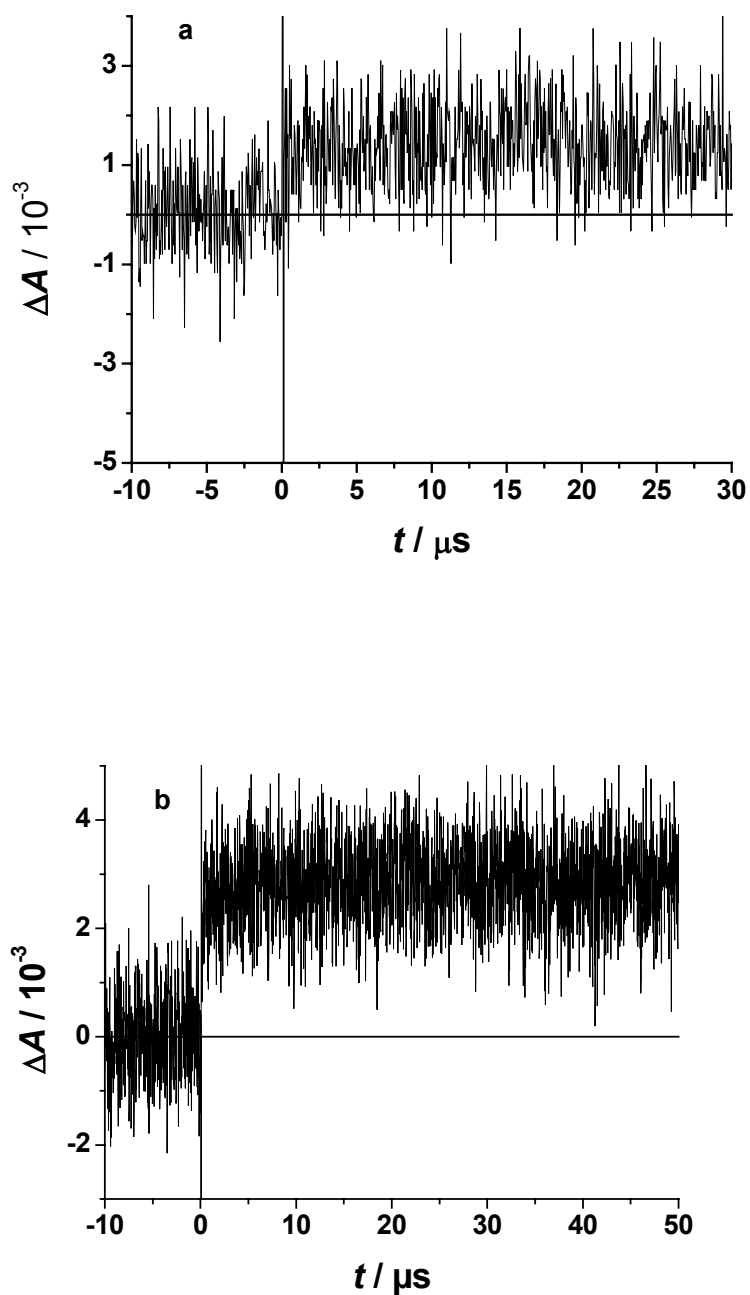


Figura 2.9. Fotólisis de destello para $[M(CN)_5NO]^{2-}$; $\lambda_{exc} = 355$ nm; **(a)** $M = Fe^{II}$, $\lambda_{obs} = 400$ nm, **(b)** $M = Ru^{II}$, $\lambda_{obs} = 420$ nm en buffer fosfato (pH 6,5, 0,1 M). Cada señal (corregida por variaciones en la línea de base y en la dispersión) es el resultado de promediar 50 trazas. No se observó cambio en la absorbancia para el análogo con $M = Os^{II}$ a 308 nm.

2.3.3. Espectroscopía de optoacústica inducida por láser (LIOAS)

Se realizaron experimentos de optoacústica con el compuesto $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ solamente, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 355$ y 480 nm. Un ejemplo de estas señales se puede observar en la **Figura 2.10**. También se intentó extraer información de medidas a 428 nm, pero las señales obtenidas (especialmente a $T_{\beta=0}$) fueron demasiado pequeñas como para una evaluación cuantitativa.

La deconvolución de las señales a 355 nm con una exponencial siempre resultó en un tiempo de producción < 1 fs, lo cual significa esencialmente que la onda de presión es generada en un tiempo bien por debajo de la ventana de observación del experimento. Sin embargo, las amplitudes de las señales a esta longitud de onda fueron demasiado pequeñas, lo cual se traduce en tiempos de vida menos precisos luego de deconvolucionar. Por ello, estos valores deberían tomarse sólo como un indicio de la ocurrencia del proceso.

Las señales obtenidas a 480 nm fueron bien ajustadas con una única función exponencial con una constante temporal de (120 ± 40) ns a $0,8$ °C y (45 ± 15) a $4,8$ °C (**Tabla 2.4**). Las relativamente bajas y ruidosas señales de absorción de transiente (ver sección sobre fotólisis de destello) deterioraron el análisis de la formación inicial de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

Las señales de optoacústica luego de la excitación a 480 nm pudieron ser analizadas de mejor manera precisamente porque el rendimiento cuántico para la liberación de NO es menor a esta longitud de onda, *i.e.*, existe una mayor liberación de calor desde las especies excitadas y las señales son mayores. Por lo tanto, especialmente los cálculos de cambios de entalpía son más confiables con los datos obtenidos a 480 nm. Adicionalmente, debería considerarse el hecho de que a longitudes de onda menores es mayor la proporción de calor que procede de la desactivación no radiativa de niveles excitados superiores, lo cual enmascara otros efectos.

Los resultados entonces nos muestran que a ambas temperaturas el producto de la fotólisis se forma en a lo sumo 120 ns y que vive un tiempo mayor que cinco veces el tiempo de integración del equipo (*i.e.*, más que ca. 600 ns). Todo indica que este producto es $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

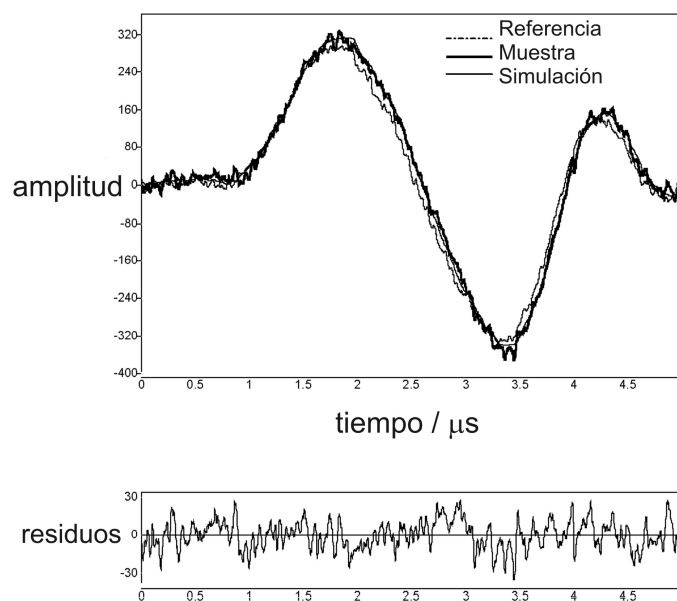


Figura 2.10. Ejemplo de la señal optoacústica (LIOAS) luego de la excitación a 480 nm de una solución de la referencia calorimétrica y de una de NP en buffer fosfato (pH 6,5, 0,1 M) a 4,8 °C, junto con la curva de simulación (superpuesta a la línea gruesa de la muestra) y la distribución de residuos resultante del ajuste (una función exponencial, con constante de tiempo de 45 ns).

Tabla 2.4. Factores preexponenciales recuperados (φ) y tiempos de vida (τ) luego de la deconvolución de las señales LIOAS a $T_{\beta=0} = 0.8$ °C y $T = 4.8$ °C, y valores calculados de entalpía (ΔH) y cambio de volumen estructural por einstein absorbido (ΔV_i) y por mol de $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$ (ΔV_{str}) luego de la excitación de $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ con pulsos láser de 8 ns de 480 nm.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	$T / \text{°C}$	φ	τ / ns	$\Delta V_i /$ ml mol^{-1}	$\Delta V_{str} /$ ml mol^{-1}	$\Delta H /$ kJ mol^{-1}
480	0.8	0.12 ± 0.02	120 ± 40	0.27	8 ± 3	190 ± 20
	4.8	1.09 ± 0.05	45 ± 15			

Los datos también fueron analizados con la suma de dos funciones exponenciales. Aunque el ajuste resultó aceptable, produjo resultados no compatibles con las observaciones de absorbancia de transiente, ya que el tiempo de vida menor era mucho mayor que el tiempo de aparición de la señal de cambio en la absorbancia transiente, y el análisis de la amplitud proporcionó un nivel de entalpía mucho mayor que la energía molar del láser. Por otro lado, la distribución de los residuos y los valores de χ^2 (indicio de la bondad del ajuste) con dos exponenciales no fueron mejores respecto a una única exponencial.

Los datos tomados a 480 nm indican que el tiempo de producción disminuye al aumentar la temperatura, *i.e.*, existe un proceso de activación desde el estado excitado hacia el producto final.

Los valores determinados de $(\beta/c_p\rho) = 9,2 \times 10^{-3}$ ml kJ⁻¹ a 4,8 °C y de φ_i a $T_{\beta=0}$, junto con $E(\lambda=480 \text{ nm}) = 249,1$ kJ mol⁻¹ permitieron calcular (según la ecuación 15 en sección experimental) una variación de volumen $\Delta V_i = (0,27 \pm 0,05)$ ml mol⁻¹.

Las señales LIOAS a 355 nm no proporcionaron información cuantitativa confiable (ver más arriba), especialmente debido a que la señal a 0,8 °C es demasiado pequeña.

La fracción de calor liberado $\alpha(480 \text{ nm}) = (0,97 \pm 0,07)$ (ver ecuación 16). En vista del hecho de que NP muestra un rendimiento cuántico de fluorescencia de 3×10^{-3} (Tabla 2.2), se puede realizar un balance de energía, como muestra la ecuación (17). La energía provista por la excitación $E(\lambda)$ debería igualar a la suma del calor rápidamente liberado (q) y la energía acumulada por el $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ fotoproducido, *i.e.*, el producto de su rendimiento cuántico de formación ($\Phi = \Phi(\text{NO})$, ver más arriba) y su contenido entálpico respecto al compuesto que lo produjo (ΔH).

$$E(\lambda) = q + \Phi\Delta H = \alpha E(\lambda) + \Phi(\text{NO})\Delta H \quad (17)$$

Considerando la energía molar de la radiación $E(480 \text{ nm}) = 249,1$ kJ mol⁻¹, el calor liberado en este paso es $q = \alpha E(\lambda) = (241,6 \pm 100)$ kJ mol⁻¹. Entonces, si $\Phi(\text{NO}) = 0,04$ a 480 nm y 4,8 °C (Tabla 2.3) la diferencia de entalpía entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ es de $\Delta H = [E(\lambda) - q]/\Phi(\text{NO}) = (190 \pm 20)$ kJ mol⁻¹.

El cambio de volumen estructural bajo la excitación a 480 nm resulta entonces $\Delta V_{str} = \Delta V_i / \Phi(NO) = (0,27 \pm 0,05) / 0,04 = (8 \pm 3) \text{ ml mol}^{-1}$. Este cambio en el volumen estructural es concomitante con la aparición en *ca.* 50 ns a 4,8 °C de la especie duradera. Así, esto podría corresponder a la diferencia de volúmenes entre $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y $[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$ y es consistente con la suma de una expansión debida al aflojamiento de las moléculas de agua unidas *via* puentes de hidrógeno a los grupos CN al oxidarse el metal de Fe(II) a Fe(III), más la diferencia en los volúmenes parciales molares del NO liberado y la molécula de agua entrante. En un trabajo reciente se ha medido una expansión producida por el aflojamiento de las moléculas H₂O unidas en la producción del estado ³MLTC en la excitación de cianocomplejos de Ru(II)–bipiridina.¹⁹ Asimismo, este resultado está en concordancia con un volumen medido de 7 ml mol⁻¹ para el volumen de activación en la disociación de NO desde el ión $[Fe(CN)_5(NO^\bullet)]^{3-}$.³⁹ Esta reacción ocurre mediante un mecanismo *disociativo*, en el cual la estructura del estado de transición es muy similar a la estructura del producto; debido a esto la comparación entre un volumen de *activación* y el aquí reportado volumen de *reacción* parece razonable.

En este punto es apropiado mencionar un trabajo en el cual se estudia la espectroscopía Raman de estado excitado de la sal de potasio del NP.⁴⁰ Excitando a 406 nm con pulsos de 9 ns, un nuevo pico aparece en 1835 cm⁻¹, esto es, bastante menor que la banda observada en el compuesto de partida (estiramiento N–O en NP, *ca.* 1940 cm⁻¹). La asignación inicial de este modo fue a la flexión del NO bajo la excitación. Sin embargo, la evidencia más reciente de la formación de isómeros de enlace del NO bajo irradiación a temperatura baja⁴¹ sugiere que un proceso similar podría darse también en las condiciones de irradiación a temperatura ambiente. Así, el producto primario excitado M(III)–NO podría fácilmente desactivarse a la superficie de estado fundamental,⁴¹ proporcionando el isómero η^1 -M–ON (llamado estado MS1, ON = isonitrosilo), probablemente pasando por el isómero intermedio η^2 , unido de lado (llamado MS2). El estado MS1 debería rápidamente liberar NO, consistente con el corto tiempo observado para la aparición de $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{2-}$. Este proceso está muy probablemente activado, como lo demuestra la dependencia de la aparición del producto con la temperatura, según se ve en las señales de LIOAS y en los $\Phi(NO)$ medidos. En esta reinterpretación es de suma relevancia el hecho de que se ha

reportado el mismo valor de 1835 cm^{-1} para el estiramiento N–O para el ahora bien caracterizado MS1 de NP.⁴²

2.4. CONCLUSIONES

De los resultados expuestos se desprende una imagen consistente de los factores determinantes del rendimiento cuántico de fotoliberación de NO a distintas longitudes de onda para los pentaciano complejos de metales del grupo 8, cubriendo los metales de las tres series de transición. El mayor descenso al ir desde Fe a Os se adjudica al proceso de reorganización del enlace M^{III} –nitrosilo y su posterior ruptura y expulsión de NO en pocos ns. La reorganización es probablemente la isomerización $M^{III}–NO \rightarrow M^{III}–ON$, de acuerdo con la evidencia previa. La influencia de la adición de macrociclos reportada en este trabajo, así como el análisis comparativo de los rendimientos cuánticos medidos para otros complejos $\{X_5MNO\}$ están de acuerdo con la influencia esperada de coligandos o de interacciones de segunda esfera en la densidad electrónica sobre el metal, determinando así la fuerza del enlace metal–nitrosilo. La dependencia con la temperatura de los valores de $\Phi(NO)$, así como de la producción de la especie $[Fe^{II}(CN)_5(H_2O)]^{2-}$, como se ha determinado por LIOAS, demuestra la presencia de un estado activado en el camino desde la excitación inicial hacia el producto final. Este paso activado podría ser la pérdida de NO desde el isómero Fe–ON (llamado estado MS1, ON = isonitrosilo). El volumen de expansión de 8 ml mol^{-1} al producirse $[Fe^{III}(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ es atribuido principalmente a la expansión de las moléculas de agua ligadas a los ligando cianuro, simultáneamente con el descenso en la densidad electrónica sobre el Fe^{III} .

2.5. REFERENCIAS

- (1) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339-406.
- (2) Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B.; Franco, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 57-59.
- (3) Baraldo, L. M.; Forlano, P.; Parise, A. R.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 881-921.
- (4) Callahan, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 574-581.

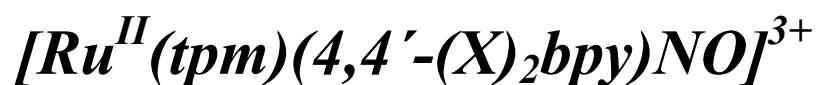
- (5) Sauaia, M.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14718-14719.
- (6) Sauaia, M.; de Souza Oliveira, F.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 191-196.
- (7) Togniolo, V.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 7-12.
- (8) Szacilowski, K.; Wojciech, M.; Stochel, G.; Stasicka, Z.; Sostero, S.; Traverso, O. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 277-297.
- (9) Cameron, B. R.; Darkes, M. C.; Yee, H.; Olsen, M.; Fricker, S. P.; Skerlj, R. T.; Bridger, G. J.; Davies, N. A.; Wilson, M. T.; Rose, D. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1868-1876.
- (10) Balzani, V.; Carassitti, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; Academic Press: San Diego, CA, 1970.
- (11) Stochel, G. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 269-295.
- (12) Stochel, G.; van Eldik, R. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 153-170.
- (13) Wolfe, S. K.; Swinehart, J. H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1049-1053.
- (14) Olabe, J. A.; Gentil, L. A.; Rigotti, G.; Navaza, A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4297-4302.
- (15) Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5890-5896.
- (16) Dietrich, B.; Hosseini, M. W.; Lehn, J. M.; Sessions, R. B. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1262-1278.
- (17) Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*.
- (18) Schmidt, P.; Gensch, T.; Remberg, A.; Gärtner, W.; Braslavsky, S. E.; Schaffner, K. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 754-761.
- (19) Borsarelli, C. D.; Braslavsky, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6231-6238.
- (20) Borsarelli, C. D.; Braslavsky, S. E. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1719-1727.
- (21) Yruela, I.; Churio, M. S.; Gensch, T.; Braslavsky, S. E.; Holzwarth, A. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12789.
- (22) Borsarelli, C. D.; Braslavsky, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6036-6042.
- (23) Gensch, T.; Viappiani, C.; Braslavsky, S. E. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Lindon, J. C., Tranter, G. E., Holmes, J. L., Eds.; Academic Press: New York, 1999; pp 1124-1132.
- (24) Crippa, P. R.; Vecchi, A.; Viappiani, C. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1994**, *24*, 3-15.
- (25) Schulenberg, P. J.; Braslavsky, S. E. In *Life and Earth Sciences. Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*; Mandens, A., Hess, P., Eds.; SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1997; Vol. 3, pp 57-81.
- (26) Churio, M. S.; Angermund, K. P.; Braslavsky, S. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1776-1782.
- (27) Gensch, T.; Viappiani, C.; Braslavsky, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10573-10582.
- (28) Stochel, G.; Vaneldik, R.; Stasicka, Z. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3663-3666.
- (29) Singh, R. J.; Hogg, N.; Neese, F.; Joseph, J.; Kalyanaraman, B. *Photochem. Photobiol.* **1995**, *61*, 325-330.
- (30) Jarzynowski, T.; Senkowski, T.; Stasicka, Z. *Pol. J. Chem.* **1981**, *55*, 3-10.
- (31) Manoharan, P. T.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 3340-3348.
- (32) Kudo, S.; Bourassa, L.; Boggs, S.; Sato, Y.; Ford, P. C. *Analytical Biochemistry* **1997**, *247*, 193-202.

- (33) Slep, L. D.; Albores, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 114-120.
- (34) Toma, H. E.; Creutz, C. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 545-550.
- (35) Mingardi, M.; Porter, G. B. *Spectrosc. Lett.* **1968**, *1*, 293-310.
- (36) Vera, L.; Zuloaga, F. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 765-766.
- (37) Rampi, M. A.; Indelli, M. T.; Scandola, F.; Pina, F.; Parola, A. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3355-3361.
- (38) Espenson, J. H.; Wolneluk, S. G. J. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2034-2041.
- (39) Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4179-4189.
- (40) Yang, Y. Y.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4799-4800.
- (41) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861-883.
- (42) Chacón Villalba, M. E.; Güida, J. A.; Varetto, E. L.; Aymonino, P. J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 367-373.

Capítulo 3

Síntesis, Caracterización y Reactividad

de Nuevos Metalonitrosilos:



(tpm = tris(1-pirazolil)metano;

bpy = 2,2'-bipiridina, X = H, CH₃)

3.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos interesantes de la química de nitrosilos en compuestos de coordinación del tipo $[MX_5NO]$ es la posibilidad de modular su reactividad (electrofílica, redox, disociativa, etc.) modificando la naturaleza de los coligandos X. Se han realizado muchos esfuerzos en ese sentido mediante la síntesis controlada, tanto de compuestos monoméricos como díméricos, y el estudio sistemático de sus propiedades.¹⁻⁴ Para ello se han utilizado coligandos X como CN⁻, NH₃, Cl⁻, H₂O, NO₂⁻, py, polipiridinas, etc., combinando adecuadamente propiedades donoras y/oceptoras de electrones con respecto al centro metálico M (en general, aunque no exclusivamente, metales del grupo 8: Fe, Ru, Os).

Con esta idea, se encara en este trabajo la síntesis y caracterización del nuevo metalonitrosilo, $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ (*tpm* = tris(1-pirazolil)metano, *bpy* = 2,2'-bipiridina) (ver Cap. 1). El ligando tridentado facial *tpm* (un donador σ y débil donador π)⁵⁻⁷ es similar al *tpb* (tris-(1-pirazolil borato), siendo la carga su principal diferencia. Forman parte de los llamados ligandos “escorpionatos”.^{5,8,9} Su capacidad de coordinación al Ru ha sido investigada, en competencia con ligandos polipiridínicos en la misma esfera de coordinación, con la intención de controlar las propiedades fotofísicas mediante el ajuste de las energías relativas de los estados d-d y de transferencia de carga.^{10,11} Más allá de esto, la síntesis de nuevos complejos incluyendo a *tpm* en la esfera de coordinación admite un mayor desarrollo, particularmente en relación al objetivo de tener control sobre la reactividad del NO coordinado. En contraste con *tpm*, las bipiridinas y otros ligandos polipiridínicos han sido ampliamente utilizados en química de coordinación en su carácter de ligandos aceptores π . Introduciendo sustituyentes en las posiciones 4 y 4' de la *bpy* se pueden modular las propiedades electrónicas del compuesto nitrosilado, modificando el espectro UV-visible, la frecuencia de estiramiento N-O, el potencial de la cupla NO⁺/NO[•], etc. En este trabajo hemos iniciado un estudio de este tipo introduciendo el grupo Me en las posiciones 4 y 4' de la *bpy*, sin evidenciarse cambios significativos en las mencionadas propiedades con respecto a la *bpy*. Por ende, estos resultados serán expuestos brevemente. El énfasis se ha puesto en la caracterización estructural y espectroscópica completa del ion $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO]^{3+}$, analizando además la reactividad sustitucional, electrofílica y redox del grupo nitrosilo coordinado.

También se explora su foto-reatividad. Describimos también los compuestos intermediarios utilizados en la síntesis del complejo nitrosilado, entre los que se destaca el ion $[Ru^{II}(tpm)(bpy)H_2O]^{2+}$, precursor del mismo.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.2.1. Reactivos y preparaciones.

El potasio fue conservado y manipulado en tolueno. El tolueno y el cloroformo ($CHCl_3$) utilizados en la preparación (**a**) de tris-(1-pirazolil)metano fueron secados según métodos utilizados normalmente. La 2,2'-bipiridina fue recristalizada de etanol y trietilamina (NEt_3) destilada de KOH bajo nitrógeno.¹² Los solventes fueron adquiridos a Sintorgan, Anedra o Cicarelli. El resto de los reactivos empleados en las síntesis fueron provistos por Aldrich o Merck, y utilizados sin previa purificación. Las síntesis de los precursores se realizó en atmósfera de Ar, cuando esto fue necesario, utilizando una línea convencional de vacío y técnicas de manipulación en atmósfera inerte de Schlenck. El compuesto *trans*- $Ru(py)_4Cl_2$ ($py =$ piridina) utilizado en las medidas de IR fue sintetizado según procedimientos publicados.¹³

Preparación de tpm (tris-(1-pirazolil)metano). El ligando tpm fue sintetizado por dos métodos distintos, ambos basados en procedimientos publicados.^{6,14,15}

Preparación a. 5,2 g de pirazol 98 % (75 mmoles) se disolvieron en 50 ml de tolueno. A esta mezcla se agregaron con agitación, en baño de hielo y bajo atmósfera de Ar, 2,98 g de potasio, en un período de 3 h [*se debe tener especial cuidado en el manejo del potasio, ya que es sumamente inflamable*]. Luego de agregar 10 ml adicionales de tolueno para reponer el solvente evaporado, se reflujo bajo Ar durante 2 h, hasta que no se detectaron indicios de potasio. Se agregaron 2,8 ml de $CHCl_3$ (26 mmoles) y se mantuvo a reflujo durante 8 h. La mezcla, parcialmente precipitada, se tornó marrón oscura en la primera hora de reflujo. Se enfrió a temperatura ambiente y se filtró el KCl formado mediante un embudo Büchner, lavando con acetonitrilo

(CH₃CN). Al rotaevaporar el solvente se obtuvo un aceite amarronado. Se purificó el producto en columna de sílica gel 40 (0,063-0,200 mm), empaquetada en tolueno y eluyendo con mezclas de tolueno/acetonitrilo de polaridad creciente (empezando con tolueno/acetonitrilo, 75/25). Se controló la naturaleza de las fracciones por cromatografía en placa delgada de sílica. Se rotaevaporaron las que contenían el ligando, obteniendo un sólido beige (2,193 g, 14 %), suficientemente puro (RMN-¹H). Para obtener el compuesto ultrapuro, es aconsejable correr otra columna similar, o purificar por sublimación.

Preparación b. A una mezcla de 10,2 g de pirazol 98 % (147 mmoles) y 2,35 g de bromuro de tetra-*n*-butilamonio (TBABr) en 151 ml de agua, se agregaron gradualmente 93,5 g de Na₂CO₃, con fuerte agitación, seguidos de 75 ml de CHCl₃. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 3 días, durante los cuales la emulsión tomó un color amarillo pálido. Luego de enfriar a temperatura ambiente, se filtró el exceso de Na₂CO₃. Al sobrenadante se le agregaron 250 ml de éter etílico y 150 ml de agua. Se separó la fase orgánica y la fase acuosa se extrajo con éter (1X100 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con solución saturada de NaCl (1X100 ml). El extracto orgánico se secó con Na₂SO₄, y fue rotaevaporado, quedando un sólido blanco precipitado y una fase líquida color amarillo claro. Se redisolvió todo en etanol absoluto, obteniéndose una mezcla amarillenta que se dejó en congelador hasta que precipitó el compuesto como un sólido blanco (1 h). Dicho sólido se filtró y secó en vacío. Se obtuvieron 1,32 g (13 %).

RMN-¹H (CDCl₃): δ 8,41 (s, 1H, H_δ), 7,68 (d, 3H, J_{βγ}=1,8 Hz, H_γ), 7,58 (d, 3H, J_{αβ}=2,5 Hz, H_α), 6,37 (dd, 3H, J_{αβ}=2,5 Hz, J_{βγ}=1,8 Hz, H_β) (espectros de RMN-¹H y código de asignación de protones, ver **Apéndice**).

Preparación de Ru^{III}(tpm)Cl₃·1,5 H₂O. Este compuesto fue sintetizado según una ligera modificación de la síntesis publicada.¹⁶ 1,05 g de RuCl₃·XH₂O (5,1 mmoles) y 0,87 g de tpm (4,1 mmoles) se suspendieron en 180 ml de etanol absoluto. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 4 h. Se dejó enfriar y se mantuvo en congeladora toda la noche. Luego se filtró el precipitado marrón verdoso, lavando con etanol frío y apenas

acetona fría. Se secó al aire y luego al vacío sobre sílica gel. Se obtuvieron 1,2 g (66%).

Análisis elemental: calculado para $C_{10}H_{13}N_6Cl_3O_{1,5}Ru$ (experimental): C, 26,8 (26,8); H, 2,9 (2,4); N, 18,7 (16,9)

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(bpy)Cl](ClO_4) \cdot H_2O$ [1a]. El complejo precursor $RutpmCl_3 \cdot 1,5H_2O$ (0,32 g, 0,71 mmol), bpy (0,12 g, 0,74 mmol) y ácido ascórbico (0,19 g, 1,1 mmol) se suspendieron en 25 ml de etanol absoluto, llevando a reflujo 1 h bajo Ar. Durante este tiempo, la mezcla se fue solubilizando y tornando de marrón a rojo bordeaux. Se filtró al aire en caliente, obteniendo 146 mg del complejo sin reaccionar. Se rotaevaporó hasta aproximadamente 2–3 ml y se agregaron 2 ml de solución saturada de $NaClO_4$, con agitación y en baño de hielo. Se agregaron unos 5 ml de agua, para ayudar a la precipitación. Se dejó 15 minutos en baño de hielo y se filtró el sólido bordeaux, lavando con mínima cantidad de agua helada, y luego con 2 ml de éter etílico. Se secó el sólido en vacío por lo menos 12 h sobre sílica gel. Se obtuvieron 250 mg (53 %).

El compuesto resultó razonablemente puro como para ser utilizado como precursor (controlado por espectrofotometría UV-visible y voltametría cíclica (VC)).¹⁶ Para una mejor caracterización del producto, se puede purificar el mismo por columna de alúmina 90 (neutra, activa, 0,063-0,200 mm), empaquetando la misma en $CHCl_3:CH_3CN$ (50:50), utilizando la misma mezcla para la siembra y eluyendo con mezclas de $CHCl_3:CH_3CN$, de polaridad creciente.

[*Nota:* ¡Se debe tener especial cuidado siempre que se manipulen percloratos junto con materia orgánica!]

Análisis elemental: calculado para $C_{20}H_{20}N_8Cl_2O_5Ru$ (experimental): C, 38,5 (38,0); H, 3,2 (3,0), N, 18,0 (17,6)

*RMN-¹H (Acetonitrilo-*d*₃):* δ 8,86 (s, 1H, H_δ), 8,63 (d, 2H, $J_{ab} = 6,7$ Hz, H_a), 8,42 (d, 2H, $J_{cd} = 8$ Hz, H_d), 8,34 (d, 2H, $J_{\alpha\beta} = 2,7$ Hz, H_α), 8,22 (d, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,7$ Hz, $H_{\alpha'}$), 8,19 (d, 2H, $J_{\beta\gamma} = 2$ Hz, H_γ), 7,95 (t de d, 2H, $J_{bc} = J_{cd} = 8$ Hz, $J_{ac} = 1,3$ Hz, H_c), 7,41 (m, 2H, $J_{bc} = 8$ Hz, $J_{ab} = 6,7$ Hz, $J_{bd} = 1,3$ Hz, H_b), 6,61 (dd, 2H, $J_{\alpha\beta} = 2,7$ Hz, $J_{\beta\gamma} = 2$ Hz, H_β), 6,51 (d, 1H, $J_{\beta\gamma'} = 2$ Hz, $H_{\gamma'}$), 6,18 (dd, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,7$ Hz, $J_{\beta\gamma'} = 2$ Hz, $H_{\beta'}$).

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(bpy)Cl]Cl \cdot 2H_2O$ [1b]. Aquí también la síntesis original fue modificada ligeramente. $RuCl_3 \cdot 1,5 H_2O$ (0,4 g, 0,89 mmol), bpy (0,14 g, 0,81 mmol), NEt_3 (1 ml) y exceso de $LiCl$ (0,39 g, 9,32 mmol) se suspendieron en 90 ml de etanol absoluto. La mezcla se mantuvo a reflujo 50 minutos bajo atmósfera de Ar. Durante este tiempo, la mezcla se fue solubilizando y tornando de marrón a rojo bordeaux. Se filtró al aire en caliente y se rotaevaporó la mezcla a 10-5 ml, dejando en freezer 2 días. Se filtró un sólido bordeaux, lavando con etanol bien frío y luego con éter. Se recristalizó disolviendo el sólido en 50 ml de $CHCl_3$, filtrando el residuo insoluble, y obteniendo el compuesto por evaporación del solvente a presión reducida. Se secó el sólido en vacío, sobre sílica gel, por lo menos 12 h. Se obtuvieron 236 mg (48%).

Análisis elemental: calculado para $C_{20}H_{22}N_8Cl_2O_8Ru$ (experimental): C, 41,5 (43,2); H, 3,8 (3,6), N, 19,4 (18,6).

Además se controló la pureza del producto por espectrofotometría UV-visible y por VC.¹⁶

$RMN-^1H$ ($CDCl_3$): δ 12,32 (s, 1H, H_δ), 8,99 (d, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,5$ Hz, H_α), 8,93 (d, 2H, $J_{\beta\gamma} = 2,5$ Hz, H_γ), 8,76 (d, 2H, $J_{ab} = 4,9$ Hz, H_a), 8,31 (d, 2H, $J_{cd} = 8,1$ Hz, H_d), 8,27 (d, 2H, $J_{\alpha\beta} = 2,5$ Hz, H_α), 7,95 (t de d, 2H, $J_{bc} = J_{cd} = 8,1$ Hz, $J_{ac} = 1,6$ Hz, H_c), 7,42 (m, 2H, $J_{bc} = 8,1$ Hz, $J_{ab} = 4,9$ Hz, $J_{bd} = 1,6$ Hz, H_b), 6,58 (t, 2H, $J_{\alpha\beta} = J_{\beta\gamma} = 2,5$ Hz, H_β), 6,33 (d, 1H, $J_{\beta'\gamma'} = 2,5$ Hz, H_γ), 6,15 (t, 1H, $J_{\alpha'\beta'} = J_{\beta'\gamma'} = 2,5$ Hz, H_β).

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(bpy)H_2O](ClO_4)_2$ [2]. Se sintetizó a partir de $[Ru(tpm)(bpy)Cl]Cl \cdot 2H_2O$, según lo reportado en bibliografía¹⁶ y alternativamente a partir de la sal de perclorato del cloro-complejo, siguiendo un procedimiento similar.

La síntesis a partir de 189 mg de $[Ru(tpm)(bpy)Cl]Cl \cdot 2H_2O$ (0,33 mmol) y 135 mg de $AgClO_4 \cdot H_2O$ (0,651 mmol) en 30 ml de mezcla acetona:agua (3:1) rindió 137 mg del acuo-complejo, precipitado como sal de perclorato (60 %).

La síntesis a partir de 180 mg de $[Ru(tpm)(bpy)Cl](ClO_4) \cdot H_2O$ (0,29 mmol) y 50 mg de $AgClO_4 \cdot H_2O$ (0,23 mmol) en 25 ml de mezcla acetona:agua (3:1), a reflujo durante 2 h, rindió, 126 mg del acuo-complejo, precipitado como sal de perclorato (67%).

La pureza del compuesto fue controlada por espectroscopia UV-visible, VC, y RMN- 1H .^{16,17}

RMN- 1H (D_2O): δ 8,72 (d, 2H, $J_{ab} = 5,5$ Hz, H_a), 8,57 (d, 2H, $J_{cd} = 7,3$ Hz, H_d), 8,46 (d, 2H, $J_{\alpha\beta} = 2,6$ Hz, H_α), 8,26 (d, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,6$ Hz, $H_{\alpha'}$), 8,22 (d, 2H, $J_{\beta\gamma} = 2,1$ Hz, H_γ), 8,01 (t de d, 2H, $J_{bc} = J_{cd} = 7,3$ Hz, $J_{ac} = 1,6$ Hz, H_c), 7,52 (m, 2H, $J_{ab} = 5,5$ Hz, $J_{bc} = 7,3$ Hz, $J_{bd} = 1$ Hz, H_b), 6,74 (dd, 2H, $J_{\alpha\beta} = 2,6$ Hz, $J_{\beta\gamma} = 2,1$ Hz, H_β), 6,57 (d, 1H, $J_{\beta\gamma'} = 2,1$ Hz, $H_{\gamma'}$), 6,20 (dd, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,6$ Hz, $J_{\beta\gamma'} = 2,1$ Hz, H_β).

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO_2](ClO_4)$ [3]. El compuesto con nitrito coordinado puede ser preparado a partir del acuo-complejo (preparación **a**) o, alternativamente, directamente a partir del cloro-complejo (preparación **b**).

Preparación a. 130 mg de $[Ru(tpm)(bpy)H_2O](ClO_4)_2$ (0,19 mmol) y 150 mg de $NaNO_2$ (2,17 mmol) se suspendieron en 20 ml de agua. La mezcla se mantuvo a reflujo por 2,5 h bajo Ar. El compuesto precipitó como un sólido rojo brillante al enfriar la mezcla en baño de hielo. Se filtró y lavó con 1 – 2 ml de agua helada. Se obtuvieron 91 mg (76 %).

Preparación b. 250 mg de $[Ru(tpm)(bpy)Cl](ClO_4).H_2O$ (0,40 mmol) se suspendieron en 20 ml de agua. Se mantuvo a 80 - 90 °C 1 hora con agitación, bajo Ar. Se agregaron 0,56 g de $NaNO_2$ (8,11 mmol) y se reflujo la mezcla 2 horas más. El compuesto precipitó como un sólido rojo brillante al enfriar la mezcla en baño de hielo. Se filtró y lavó con 1 – 2 ml de agua helada. Se obtuvieron 130 mg (52 %).

Análisis elemental: Calculado para $C_{20}H_{18}N_9ClO_6Ru$ (Experimental): C, 38,9 (38,6); H, 2,9 (3,0), N, 20,4 (19,4); O, 15,6 (14,4).

λ_{max}/nm (log ϵ) en acetonitrilo: 476 (3,08), 420 (3,29), 330 sh (3,67), 288 (5,33).

RMN- 1H (Acetonitrilo- d_3): δ 8,92 (s, 1H, H_δ), 8,68 (d, 2H, $J_{ab} = 5,4$ Hz, H_a), 8,48 (d, 2H, $J_{cd} = 8$ Hz, H_d), 8,41 (d, 2H, $J_{\beta\gamma} = 2$ Hz, H_γ), 8,39 (d, 2H, $J_{\alpha\beta} = 2,7$ Hz, H_α), 8,30 (d, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,7$ Hz, $H_{\alpha'}$), 8,08 (t de d, 2H, $J_{bc} = J_{cd} = 8$ Hz, $J_{ac} = 1,3$ Hz, H_c), 7,51 (m, 2H, $J_{ab} = 5,4$ Hz, $J_{bc} = 8$ Hz, $J_{bd} = 1,3$ Hz, H_b), 6,68 (m, 3H incluyendo $J_{\alpha\beta} = 2,7$ Hz, $J_{\beta\gamma} = 2$ Hz, $J_{\beta\gamma'} = 2,7$ Hz, $H_\beta, H_{\gamma'}$), 6,28 (t, 1H, $J_{\alpha\beta'} = J_{\beta\gamma'} = 2,7$ Hz, H_β).

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO](ClO_4)_3 \cdot 0,5H_2O$ [4a]. A 75 mg de $[Ru(tpm)(bpy)NO_2](ClO_4)$ (0,13 mmol) se le agregaron 3 ml de $HClO_4$ 1:1 y 1 ml de acetonitrilo gota a gota y con agitación, en baño de hielo. Al cabo de 20 minutos se obtuvo un precipitado amarillo pálido. Se agregaron 2 ml de solución saturada de $NaClO_4$ para ayudar a la precipitación. Se filtró el sólido obtenido, lavando con 1 – 2 ml de agua helada. Se secó el sólido al vacío, sobre sílica gel, por lo menos 12 h. Se obtuvieron 76 mg (77 %).

Análisis elemental: Calculado para $C_{20}H_{19}N_9ClO_{13,5}Ru$ (Experimental): C, 29,7 (29,8); H, 2,4 (2,3), N, 15,6 (14,8); O, 26,7 (27,8).

λ_{max}/nm ($\log \epsilon$) en acetonitrilo: 330 (367), 304 (4,1).

*RMN-¹H (Acetonitrilo-*d*₃):* δ 9,49 (s, 1H, H_δ), 8,84 (d(d), 2H, $J_{cd} = 8,1$ Hz, $J_{bd} \sim 1$ Hz, H_d), 8,73 (d, 2H, $J = 2,7$ Hz, H_α o H_γ), 8,66 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz, H_α o H_γ), 8,64 (t de d, 2H, $J_{ab} = 7,7$ Hz, $J_{bc} = 7$ Hz, $J_{bd} \sim 1$ Hz, H_b), 8,61 (d(d), 2H, $J_{ab} = 7,7$ Hz, $J_{ac} \sim 1$ Hz, H_a), 8,60 (d, 1H, $J_{\alpha\beta'} = 2,4$ Hz, $H_{\alpha'}$), 7,94 (m, 2H, $J_{bc} = 7$ Hz, $J_{cd} = 8,1$ Hz, $J_{ac} \sim 1$ Hz, H_c), 7,03 (d, 1H, $J_{\beta\gamma'} = 2,7$ Hz, $H_{\gamma'}$), 6,96 (~t, $J_{\alpha\beta}$, $J_{\beta\gamma}$, H_β), 6,49 (~t $J_{\alpha\beta'}$, $J_{\beta\gamma'}$, $H_{\beta'}$); ver también en resultados.

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO](PF_6)_3 \cdot 0,5H_2O$ [4b]. 203 mg de $[Ru(tpm)(bpy)Cl]Cl \cdot 2H_2O$ (0,35 mmoles) y 177 mg de $AgPF_6$ (0,7 mmoles) se suspendieron en 20 ml de etanol absoluto. La mezcla se mantuvo a reflujo 2 h 30 minutos en atmósfera de Ar. Luego de enfriar a temperatura ambiente, se filtró el $AgCl$ formado. Se agregaron 490 mg de $NaNO_2$ disueltos en 15 ml de agua bajo Ar, manteniendo a reflujo 2,5 h más. Luego, se agregaron, en baño de hielo y con agitación, 7 ml de HCl (1:1). Se rotaevaporó la mezcla hasta un volumen de 10 ml. Se agregaron aproximadamente 1,5 equivalentes de NH_4PF_6 , precipitando un sólido amarronado, que, luego de ser filtrado, secado y analizado por espectrometría IR, no parecía contener el fragmento nitrosilo coordinado. Se procedió a rotaevaporar las aguas madres a sequedad y se redisolieron en 10 ml de acetonitrilo y 1 ml de HPF_6 , agregado gota a gota y en baño de hielo. Se agregó éter etílico, observando la precipitación de un sólido amarillo claro, el cual se filtró, lavó con éter y se secó al vacío, sobre sílica gel, por lo menos 12 h. Se obtuvieron 150 mg (43 %).

Análisis elemental: Calculado para $C_{20}H_{18}N_9OP_3F_{18}Ru$ (Experimental): C, 25,7 (25,6); H, 1,94 (1,9), N, 13,5 (13,7).

RMN-¹H (Acetonitrilo-d₃): δ 9,39 (s, 1H, H _{δ}), 8,83 (d(d), 2H, $J_{cd} = 8,1$ Hz, $J_{bd} \sim 1$ Hz, H_d), 8,70 (d, 2H, $J = 2,8$ Hz, H _{α} o H _{γ}), 8,65 (t de d, 2H, $J_{bc} = 7,3$, $J_{cd} = 8,1$ Hz, $J_{ac} \sim 1$ Hz, H_c), 8,63 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz, H _{α} o H _{γ}), 8,59 (d(d), 2H, $J_{ab} = 5,7$ Hz, $J_{ac} \sim 1$ Hz, H_a), 8,56 (d, 1H, $J_{\alpha'\beta'} = 2,8$ Hz, H _{α'}), 7,95 (m, 2H, $J_{ab} = 5,7$ Hz, $J_{bc} = 7,3$ Hz, $J_{bd} \sim 1$ Hz, H_b), 7,01 (d, 1H, $J_{\beta'\gamma'} = 2,8$ Hz, H _{γ'}), 6,97 (~t, $J_{\alpha\beta}$, $J_{\beta\gamma}$, H _{β}), 6,49 (~t $J_{\alpha'\beta'}$, $J_{\beta'\gamma'}$, H _{β'}); ver también en resultados.

Preparación de $[Ru^{II}(tpm)(4,4'-(CH_3)_2bpy)NO](PF_6)_3$. El compuesto nitrosilado con bpy sustituida fue sintetizado a partir de $[Ru^{II}(tpm)(4,4'-(CH_3)_2bpy)Cl]^+$, preparado según la síntesis publicada.¹⁶ A pesar de que este precursor se había obtenido algo impurificado (la formación de compuestos diméricos puenteados por grupos oxo parece darse más fácilmente aquí que con bpy), se prosiguió con la síntesis del nitrosilo. Para ello, se procedió similarmente a la síntesis del análogo de bpy. 156 mg de $[Ru(tpm)(4,4'-(CH_3)_2bpy)Cl]Cl \cdot 1,5H_2O$ (0,27 mmoles) y 136 mg de $AgPF_6$ (0,54 mmoles) se refluaron 3 h en 15 ml de etanol absoluto, bajo atmósfera de Ar. Luego de enfriar a temperatura ambiente, se filtró el AgCl formado. Se agregaron 720 mg de $NaNO_2$ disueltos en 15 ml de agua, dejando la mezcla con agitación toda la noche. Al día siguiente se continuó con un reflujo de 2 h más. Luego, se agregaron, en baño de hielo y con agitación, 6 ml de HCl (1:1). Se redujo el volumen a aproximadamente 10 ml en evaporador rotatorio. Se agregaron aproximadamente 1,5 equivalentes de NH_4PF_6 . El sólido aislado tampoco parecía contener el compuesto nitrosilado. Se procedió entonces a agregar más NH_4PF_6 a las aguas madres, precipitando así el compuesto deseado, que se recrystalizó disolviéndolo en 5ml de acetonitrilo y 1 ml de HPF_6 , agregado gota a gota y en baño de hielo. Se agregó éter etílico, observando la precipitación de un sólido amarillo claro, el cual se filtró, lavó con éter y se secó al vacío, sobre sílica gel, por lo menos 12 h. Se obtuvieron 81 mg (31 %).

Análisis elemental: Calculado para $C_{22}H_{22}N_9OP_3F_{18}Ru$ (Experimental): C, 27,4 (26,6); H, 2,3 (2,3), N, 13,1 (12,9).

RMN-¹H (Acetonitrilo-*d*₃): mostró señales similares al compuesto anterior, con el agregado de un singulete a 2,75 ppm (correspondiente a los grupos CH₃). La baja resolución del espectro impidió asignar correctamente los picos.

3.2.2. Instrumentación y métodos generales

Análisis elemental

Los microanálisis (C, H, N, O) se realizaron en un analizador elemental Carlo Erba, modelo EA 1108 (INQUIMAE) luego de haber secado los sólidos en desecador al vacío sobre sílica gel.

Estructura cristalográfica del compuesto [Ru(tpm)(bpy)NO](ClO₄)₃

Se obtuvieron monocristales de este compuesto disolviéndolo en acetonitrilo agregando una gota de HClO₄ 1 M y difundiendo lentamente éter etílico, a temperatura ambiente.

El espectro de difracción de rayos X, así como el procesamiento de los resultados cristalográficos estuvo a cargo del Dr. Ricardo Baggio (Depto. de Física, Lab. TANDAR, Comisión Nacional de Energía Atómica). Dicho estudio se realizó sobre un cristal anaranjado en forma de aguja, pegado sobre una fibra de vidrio y montado sobre un difractómetro Bruker CCD, con detector de área. La colección de los datos fue realizada mediante el programa SMART-NT (Bruker, 2001, v. 5.624); la reducción de datos con el programa SAINT-NT (Bruker, 2000, v. 6.02a), aplicándose una corrección de absorción de *multiscan* (SADABS, Sheldrick G. M., 1996). La estructura se resolvió primeramente por métodos directos (SHELXS97, Sheldrick G. M., 1997) y fue refinada por cuadrados mínimos en F2 (SHELXL97, Sheldrick G. M., 1997).

Espectroscopía UV-visible, IR, RMN (¹H) y EPR

Para los espectros UV-Visible-NIR se utilizaron dos espectrofotómetros con detector de arreglo de diodos Hewlett Packard (HP 8452A y HP 8453). Los espectros

de IR se midieron alternativamente en dos espectrofotómetros a transformada de Fourier (Nicolet 150P y Termo Nicolet AVATAR 320), en pastillas de KBr o en solución de CH₃CN seco, con ventanas de CaCl₂ de 3 cm de diámetro y espaciador de 0,1 mm, preparando la muestra en caja de guantes (MBraun, Lab master 130). Los espectros de RMN de ¹H se realizaron en un equipo de 500 MHz Bruker AM 500.

El experimento de EPR con el $[Ru(tpm)bpy)NO\bullet]^{2+}$ fue realizado en el laboratorio del Dr. W. Kaim, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Alemania. La solución del complejo en CH₃CN / 0,1 M Bu₄NPF₆ se electrolizó por 5 minutos a temperatura ambiente en una celda capilar de dos electrodos, descrita en publicaciones anteriores.¹⁸ El espectro se registró en solución vitrificada a 110 K, mediante un espectrómetro Bruker ESP 300 equipado con un gaussómetro Bruker ER35M y un contador de microondas HP5350B. El espectro fue simulado utilizando técnicas *ad hoc* en nuestro laboratorio.

Reacción de adición de OH⁻ en el ion $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$

Se realizaron estudios de equilibrio y cinéticos de la reacción de adición de OH⁻ al compuesto nitrosilado, en condiciones de pseudo primer orden y a *I* = 1 M (NaCl). Las soluciones del complejo (50,0 ml, 2,5–5,5 × 10⁻⁵ M) se prepararon disolviendo una masa pesada del mismo (alrededor de 4 mg) en unos 40 ml de agua conteniendo la masa necesaria de NaCl y acidificada a pH 2 con HCl. Antes de enrasar en matraz de 50,0 ml, se reajustó el pH para asegurar la ausencia de reacción hasta el momento del mezclado. El pH fue controlado mediante distintas soluciones reguladoras 0,1 M: H₃PO₄ / NaH₂PO₄ (pH 2,5–3), CH₃COOH / CH₃COONa (pH 3,5–6) y NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄ (pH 6–6,5), todas a *I* = 1 M (NaCl). Se controló el valor de pH antes y después de cada corrida cinética. Las soluciones se termostataron al menos 15 minutos mediante un termostato RC6 LAUDA o RC20 LAUDA. Para las mezclas donde la reacción es suficientemente lenta se mezclaron volúmenes iguales de ambas soluciones en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico, con agitación. Para las mezclas donde la reacción se completa en menos de 5 minutos, las soluciones se mezclaron en partes iguales mediante un accesorio de flujo detenido RX1000 Applied Photophysics, adosado a una cubeta de cuarzo de flujo de 1 cm de paso óptico. El mismo se acopló a un equipo Hewlett Packard de arreglo de

diodos (HP 8453), en el cual se registraron espectros en el rango de 190 a 1100 nm. Un análisis global de absorbancia vs. tiempo en el rango de 220 a 600 nm mediante un programa de análisis factorial ajustó bien para dos especies coloreadas, y permitió calcular la constante de pseudo primer orden para cada corrida cinética (k_{obs}), promediando los valores obtenidos para un determinado pH. Gráficos de k_{obs} vs $[OH^-]$ y $k_{obs}[OH^-]$ vs $[OH^-]^2$ permitieron calcular la constante cinética de segundo orden y la de equilibrio (*vide infra*).¹⁹ La determinación directa de esta última no fue posible debido a la ausencia de buenos puntos isobésticos en los espectros del complejo nitrosilado y el nitro-complejo formado luego de varias horas, probablemente debido a la descomposición de este último. Se realizaron corridas a pH 4,9, variando la temperatura entre 20 y 40 °C, obteniendo las constantes k_{OH^-} a distintas temperaturas. Esto permitió estimar los parámetros de activación (entalpías y entropías), mediante un gráfico de Eyring, o sea, graficando $\ln k$ vs. $1/T$.

Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas de VC y de voltametría de onda cuadrada se realizaron en una celda con arreglo de tres electrodos: un electrodo de platino (1,5 mm Ø) o de C vítreo (3 mm Ø) como electrodo de trabajo, y un alambre de Pt como contraelectrodo. Como electrodo de referencia en medio acuoso se utilizó un electrodo de Ag/AgCl comercial (BAS), recalibrado contra quinhidrona (mezcla equimolar de quinona-hidroquinona) a pHs 4 y 7. En medio orgánico, se utilizó un alambre de Ag y Ferroceno o $Ru(bpy)_3^{2+}$, como referencias internas. El potencial del electrodo de trabajo se controló con uno de dos potenciostatos comerciales (Princeton Applied Research 273A o TEQ-03), utilizando como electrolitos soporte HClO₄ 0,1 M en medio acuoso o Bu₄NPF₆ 0,1 M en medio orgánico.

Los experimentos de espectroelectroquímica en la zona UV-visible fueron realizados en una celda especialmente construida adosada a una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico, utilizando como electrodo de trabajo una malla de Pt, como contra electrodo un alambre de Pt y como referencia un electrodo comercial adaptado de Ag/AgCl. Se controló el potencial de trabajo con un potenciostato TEQ-03 y se utilizó HClO₄ 0,1 M como electrolito soporte. El sistema fue termostaticado a $25 \pm 0,1$ °C (termostato RC6 LAUDA) y purgado enteramente con N₂.

Fotólisis de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ y detección electroquímica de NO^\bullet en solución

Se irradiaron soluciones acuosas del compuesto (10 ml, 9×10^{-5} M en HCl 0,1 M) con una lámpara de arco de Xe, filtrando el rojo mediante una solución acuosa diluida de $CuSO_4$. El NO, producto de la fotólisis, fue detectado mediante un sensor comercial (amiNO Series, 700 μm), adosado a un potencióstato fabricado para tal fin. La detección de NO es amperométrica, y se produce cuando el mismo alcanza la superficie de este electrodo combinado y recubierto por una membrana semipermeable. La calibración del electrodo se realizó mediante la generación in situ de NO, tal como se describió en el Cap. 2. En este caso se inyectaron alícuotas de $NaNO_2$ (entre 20 y 50 μl de una solución acuosa 40,3 μM) a 5,0 ml de una solución 0,05 M de NaI en H_2SO_4 0,1 M, registrando el cronoamperograma a temperatura ambiente.

Cálculos teóricos (optimización de geometría y espectros de infrarrojo)

La geometría de los compuestos $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ y $[Ru(tpm)(bpy)NO^\bullet]^{2+}$ fue optimizada utilizando metodologías derivadas de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Los cálculos se realizaron utilizando la implementación existente en *Gaussian 03*, al nivel de teoría B3LYP, empleando el conjunto de funciones de base LanL2DZ, que ha demostrado ser de utilidad para la predicción de geometrías en compuestos de coordinación conteniendo metales del segundo y tercer período de la tabla periódica.¹⁹ El primero de los compuestos es de capa cerrada mientras que el segundo posee un número impar de electrones; se utilizaron por lo tanto las aproximaciones restringida y no restringida de las ecuaciones de Kohn-Sham, respectivamente. La optimización del complejo $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ se realizó a partir de geometrías aproximadas construidas sobre la base de la estructura de rayos X del compuesto $[Ru(tpm)(H_2O)_3]^{2+}$ y de parámetros habituales para los fragmentos nitrosilo y bpy. Para el compuesto reducido por un electrón la optimización se inició a partir de la geometría predicha para la especie anterior. El algoritmo de minimización de Berni, tal como está implementado en *Gaussian 03* introduce modificaciones en las coordenadas nucleares buscando minimizar el gradiente de la superficie de energía potencial (SEP), y se considera que el proceso de optimización ha concluido cuando

dicho gradiente se encuentra por debajo de un determinado umbral, en nuestro caso, cuando el máximo componente de la fuerza es menor que $4,5 \times 10^{-4}$ hartree / bohr y la fuerza cuadrática media no supera los $3,0 \times 10^{-4}$ hartree / bohr. Esta estrategia de minimización conduce a puntos críticos en la SEP que en principio pueden corresponder a verdaderos mínimos aunque no se puede descartar *a priori* la convergencia a puntos de ensilladura. Para evaluar la naturaleza de los puntos estacionarios hallados se exploraron las frecuencias de IR en la geometría de equilibrio. Para ambos compuestos estudiados, la ausencia de frecuencias negativas confirma que las geometrías optimizadas corresponden a configuraciones estables en la SEP.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

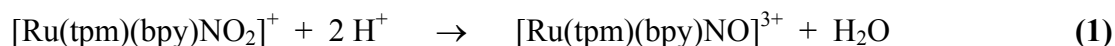
3.3.1. Preparación del ligando *tpm* y de compuestos nitrosilados e intermediarios

El ligando *tpm* se ha preparado en primera aproximación según modificaciones menores de la síntesis publicada por Hüchel y Bretschneider en 1937,¹⁴ por reacción entre la sal de potasio del pirazolato (generado *in situ*) y CHCl₃, con rendimiento relativamente bajo. Se ha sugerido que, en condiciones de fuerte basicidad, el CHCl₃ es inestable y puede perder HCl formando el radical reactivo diclorocarbene, el cual podría atacar al anillo de pirazol en reacciones de expansión del anillo. En 1987, Elguero reportó una síntesis mejorada de reacción del pirazol con cloroformo bajo condiciones de transferencia de fase,²⁰ utilizando K₂CO₃ como base. Aunque la formación de diclorocarbene no pudo evitarse totalmente, se obtuvo un mayor rendimiento para el *tpm*, aunque no así para análogos sustituidos. Por último, reemplazando la base por Na₂CO₃ y usando Bu₄NBr como catalizador de transferencia de fase, se ha sugerido que el rendimiento debería ser mayor, inclusive para ligandos sustituidos.¹⁵ Luego de la recristalización, sin embargo, la masa obtenida en nuestro caso fue menor que la esperada. De todas formas, esta última síntesis rindió un compuesto de mayor pureza que el de la primera.

Los complejos $[Ru(tpm)(bpy)(X)]^{n+}$ ($X = Cl^-$, H_2O , NO_2^- , NO^+) fueron preparados de forma secuencial, a partir del precursor $Ru(tpm)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$, como se resume en la **Figura 3.1**.

El complejo $Ru^{III}(tpm)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$ ha resultado un buen material de partida, y ha sido empleado en diversas síntesis de compuestos de coordinación conteniendo tpm .^{6,16} La reacción entre este compuesto y bpy en etanol, en presencia de un reductor (NEt_3 o ácido ascórbico), permite reducir al metal e introducir el ligando bidentado, permaneciendo un Cl^- como sexto ligando, pudiéndose precipitar este compuesto como sal de Cl^- o ClO_4^- . Se observó un mayor rendimiento del producto al usar etanol como solvente, respecto a la mezcla etanol–agua utilizada en la síntesis original,¹⁶ con la cual se observara la formación de productos secundarios de color verdoso, probablemente por formación de dímeros puenteados por grupos oxo.

Se pudo aislar exitosamente el compuesto **[3]** como sal de ClO_4^- , luego de introducir el ligando NO_2^- en el acuo-compuesto aislado o, alternativamente, generándolo *in situ* por acución en caliente del ligando Cl^- en el precursor **[1a]**, aunque el rendimiento fue algo menor. A partir del nitro-compuesto, la adición de ácido y ClO_4^- permite obtener el compuesto **[4]** como un sólido según la ecuación **(1)** (común a los compuestos nitrosilados):¹⁹



Por otro lado, se intentó la ruta de síntesis directa desde el cloro-complejo, generando el solvento-complejo con $AgPF_6$, agregando a la mezcla NO_2^- en medio acuoso y acidificando *in situ*. Luego de purificar se obtuvo el sólido, precipitado como sal de PF_6^- . De la misma forma, se sintetizó el compuesto con $4,4'-(CH_3)_2bpy$, aunque el rendimiento fue menor.

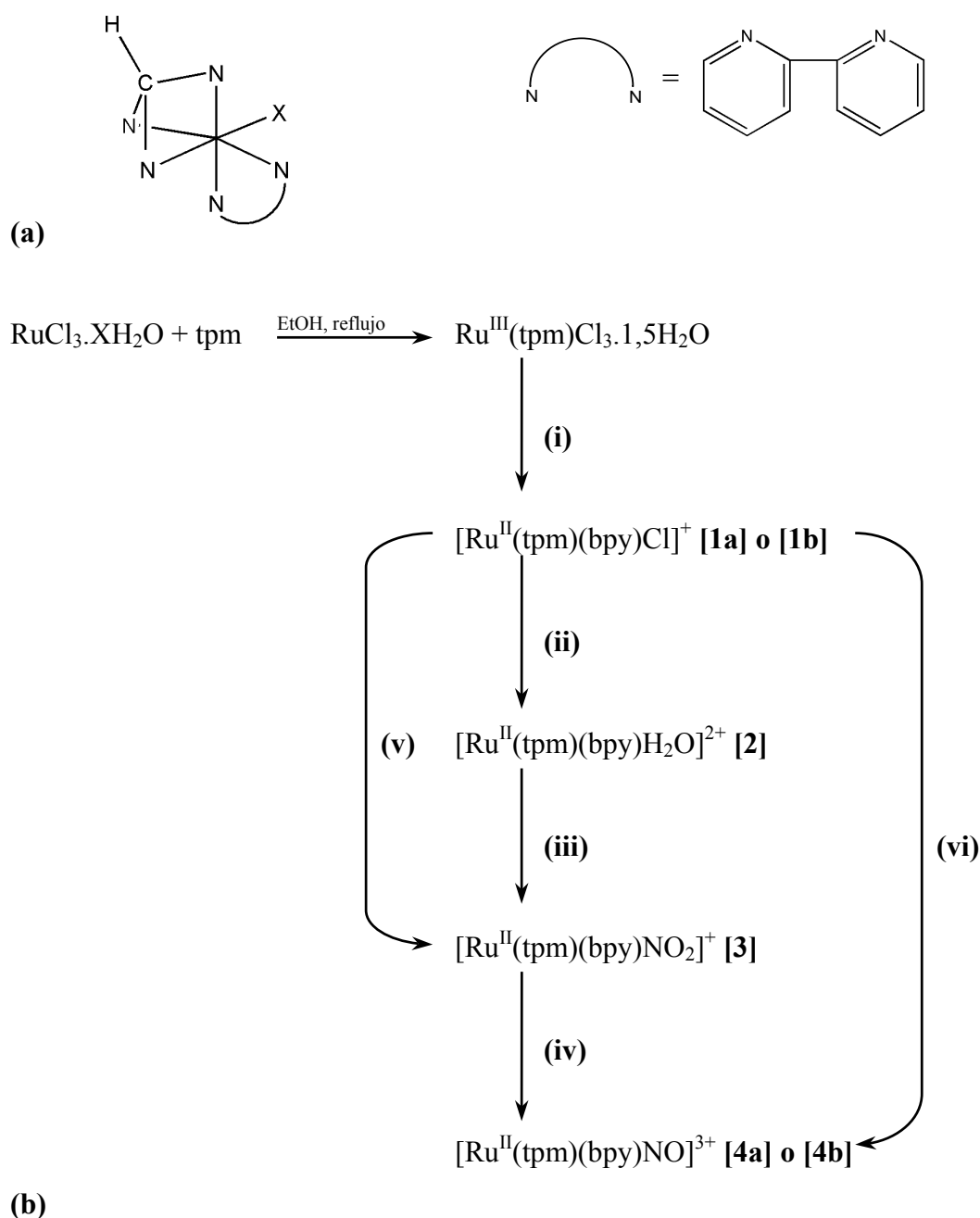


Figura 3.1. (a) Esquema general de compuestos sintetizados, $[Ru^{II}(tpm)(bpy)X]^{n+}$ ($X = Cl^-$, H_2O , NO_2^- , NO^+); (b) Síntesis en pasos del complejo nitrosilado y sus precursores: (i) [1a, sal de ClO_4^-]:EtOH, bpy, ác. Ascórbico, reflujo en Ar / $NaClO_4$ (s.sat), [1b, sal de Cl^-]:EtOH, bpy, NEt_3 , $LiCl$, reflujo en Ar; (ii) H_2O , $Ag(ClO_4)$, reflujo en Ar / $NaClO_4$ (s.sat); (iii) H_2O , $NaNO_2$ (exc.), reflujo en Ar; (iv) [4a, sal de ClO_4^-]: $HClO_4$ (1:1) en frío, $NaClO_4$ (s.sat); (v) H_2O , reflujo en Ar / $NaNO_2$ (exc.), reflujo en Ar; (vi) [4b, sal de PF_6^-]: EtOH, $Ag(PF_6)$, reflujo en Ar / $NaNO_2$ (ac, exc.), reflujo en Ar / HCl (1:1) en frío, $(NH_4)(PF_6)$ (s).

3.3.2. Estructura cristalográfica de $[Ru(tpm)(bpy)NO](ClO_4)_3$

El compuesto cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $P2_12_12_1$, como entidades catiónicas monoméricas $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$, contrabalanceadas por tres unidades ClO_4^- . La **Tabla 3.1** presenta la información cristalográfica relevante y datos del refinamiento de la estructura. A pesar de la buena apariencia de los cristales, estos difractaron pobremente, debido a severos desórdenes en los contraiones, de los cuales sólo uno pudo ser completamente resuelto y refinado. A fin de refinar la estructura se decidió entrar los otros dos contraiones en el modelo en la misma forma como aparecieron en el mapa de Fourier, como dos imágenes borrosas de iones perclorato, sujetas a la sola condición de que en cada grupo los picos más importantes deberían conformar un átomo de cloro y los más pequeños deberían dar cuenta de los restantes cuatro oxígenos necesarios para completar cada anión.

La estrategia utilizada permitió, aunque pobremente, refinar la totalidad de la estructura con un factor de discrepancia $R1 = 0,157$ y, consecuentemente, extraer información sobre el catión ordenado. Con estos datos, solamente el centro Ru fue refinado con parámetros de desplazamiento anisotrópico, quedando los restantes isotrópicos. Adicionalmente se ha debido aplicar un número de condiciones adicionales sobre distancias presumiblemente equivalentes como para asegurar la convergencia del refinamiento. El resultado es presentado en la **Figura 3.2**, donde se muestran la geometría general, así como el sistema de numeración. Asimismo, en la **Tabla 3.2**, se presentan algunas distancias y ángulos seleccionados.

Los monómeros presentaron un centro de Ru en un ambiente octaédrico N_6 bastante regular, generado por el fragmento tridentado *tpm*, una bipiridina bidentada y un nitrosilo. Las distorsiones angulares más importantes están dadas por el carácter quelante de la *bpy* [(N(1A)–Ru–N(1B): 77,7 (6)°] y el *tpm* (promedio N–Ru–N: 83,9 (6)°). El enlace Ru–N correspondiente al nitrosilo resultó bastante más corto que el de los cinco restantes, revelando el carácter múltiple, en acuerdo con lo hallado para complejos de rutenio de similar distribución electrónica.²¹ Los demás enlaces Ru–N resultaron similares entre sí, ligeramente menores para *bpy* (promedio Ru–N: 2,023 (12) / 2,077 (12) Å para *bpy* y *tpm*, respectivamente). Por su parte el enlace N–O revela una distancia compatible con la presencia de NO^+ coordinado.²¹ Finalmente, un resultado importante es que el fragmento Ru–N–O es prácticamente lineal (ángulo

Ru–N(1)–O(1), 179,1°). Todos estos resultados estructurales son consistentes con lo encontrado en otros compuestos octaédricos con metales cuya configuración es d^6 de bajo espín,¹ lo que permite agruparlos bajo la formulación $\{MNO\}^6$ (nomenclatura de Enemark-Feltham, donde n (aquí igual a 6) refleja el número total de electrones asociados con el metal y el grupo NO, ver Cap. 1).²² Esta formulación no presupone *a priori* detalles en la distribución electrónica dentro del fragmento *deslocalizado* $\{MNO\}$. No obstante ello, suelen utilizarse denominaciones límite asignando estados de oxidación al metal y al grupo nitrosilo. Con el adecuado soporte estructural y espectroscópico, puede aproximarse la distribución electrónica y proponer que la distribución $\{Ru^{II}NO^+\}$ es dominante, involucrando al ion nitrosonio como ligando. Este parece ser el caso en el complejo que aquí se presenta. Sin embargo, en complejos porfirínicos con $n = 6$ se ha considerado, alternativamente, que existe una contribución dominante de la forma límite $\{M^{III}NO^*\}$. En consecuencia, para cada complejo en particular, la realidad ha de ser intermedia.

El hecho de que la estructura del sólido es iónica sugiere que las fuerzas coulombicas son las responsables principales de las interacciones en el empaquetamiento. Hay, sin embargo, un número de contactos cortos C–H...O, que confieren también estabilidad al ensamblado. Lamentablemente, no se ha podido extraer mayor información sobre este punto.

3.3.3. Espectros RMN-¹H de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ e intermediarios

Los espectros RMN-¹H de $[Ru(tpm)(bpy)X]^{n+}$ ($X = Cl^-$, H_2O , NO_2^- , NO^+) muestran 11 señales de ¹H, parcialmente superpuestas, que integran para un total de 18 ¹H. Diez de estas señales son aromáticas (6 de tpm y 4 de bpy), con δ entre 6 y 9 ppm, mientras que el CH del ligando tpm aparece mucho más desplazado, a δ entre 8,9 y 12,3, según el caso. Las señales se pueden asignar razonablemente, debido a la disposición simétrica de los ligandos en los complejos y espectros previos.¹⁶ En $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ hay excesiva superposición y las señales presentan alguna ambigüedad. Se adjunta un apéndice con el código de asignaciones y espectros completos.

Tabla 3.1. Información cristalográfica y refinamiento para el compuesto [Ru(tpm)(bpy)NO](ClO₄)₃.

Código de identificación	[Ru(tpm)(bpy)NO](ClO ₄) ₃
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₃ N ₉ O ₁₃ Ru
Peso fórmula	799,85
Temperatura / K	273(2)
Longitud de onda / Å	0,71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a / Å	10,838(4)
b / Å	16,107(6)
c / Å	17,028(7)
Volumen / Å ³	2973(2)
Z	4
D _c / g / cm ³	1,787
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	0,877
F(000)	1600
Tamaño del cristal / mm ³	0,38 × 0,12 × 0,04
Rango de θ de colección / °	1,74 a 29,04.
Rangos de índices	-14 ≤ h ≤ 14, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	12565
Reflexiones independientes	6516 [R(int) = 0,1214]
Transmisiones máxs. y mín.	0,9658 y 0,7318
Datos / restricciones / parámetros	6516 / 53 / 240
Bondad del ajuste en F ²	1,212
Índices R finales [I > 2s(I)]	R1 = 0,1567, wR2 = 0,3340
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,1702, wR2 = 0,3415
Parámetro absoluto de estructura	0,04(17)
Dif. máxima pico-hueco / e.Å ⁻³	1,657 y -3,395

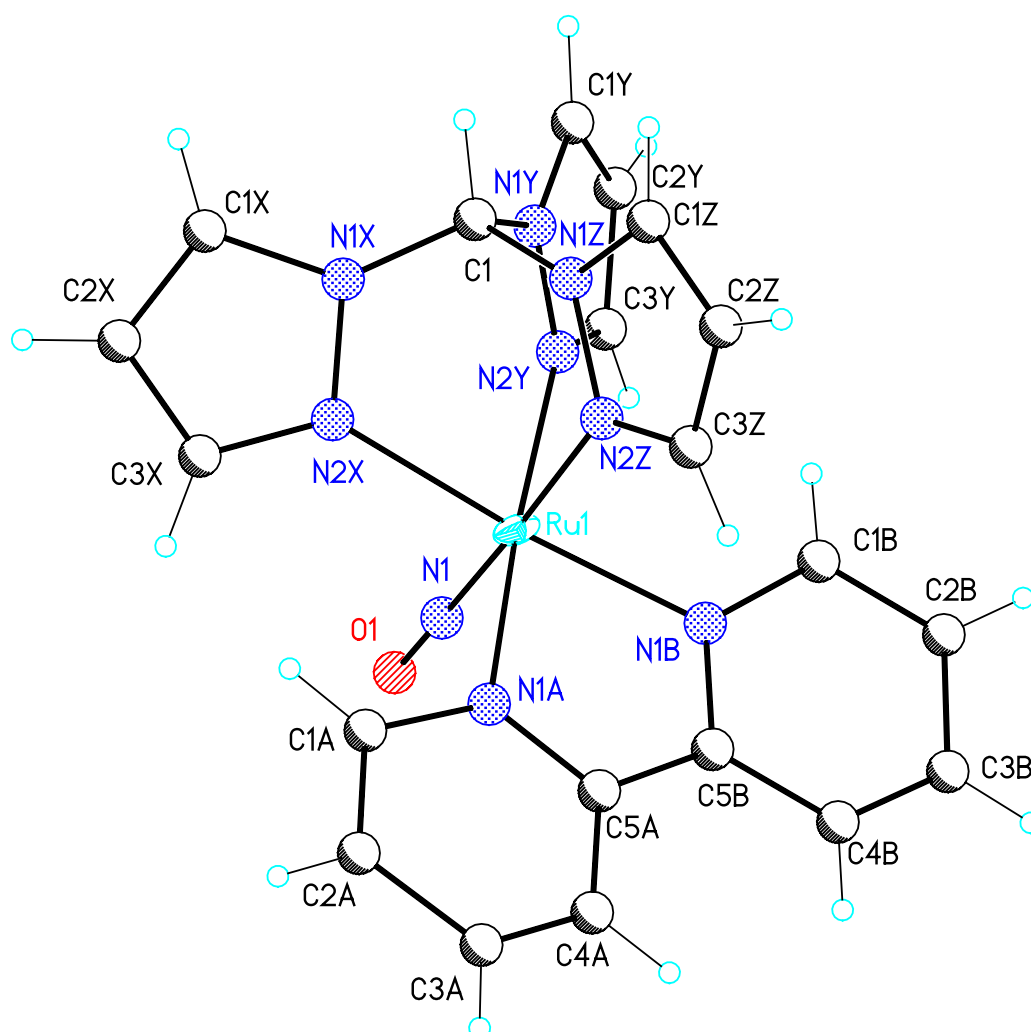


Figura 3.2. Diagrama molecular de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$, mostrando el esquema de numeración utilizado. El centro Ru(1) ha sido refinado con un factor de desplazamiento anisotrópico y dibujado a un nivel de 30 % de probabilidad. El resto de los centros, isotrópicamente refinados, se muestran dibujados con círculos de radio arbitrario.

Tabla 3.2. Distancias de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para el compuesto $[Ru(tpm)(bpy)NO](ClO_4)_3$.

Distancias seleccionadas:

Ru(1)–N(1)	1,774(12)
Ru(1)–N(2Z)	2,066(13)
Ru(1)–N(1B)	2,015(13)
Ru(1)–N(1A)	2,031(12)
Ru(1)–N(2Y)	2,068(12)
Ru(1)–N(2X)	2,097(12)
N(1)–O(1)	1,093

Ángulos seleccionados:

O(1) –N(1) –Ru(1)	179,1(12)
N(1)–Ru(1)–N(2Z)	177,6(6)
N(1)–Ru(1)–N(1B)	95,8(6)
N(2Z)–Ru(1)–N(1B)	85,6(6)
N(1)–Ru(1)–N(1A)	90,0(5)
N(2Z)–Ru(1)–N(1A)	92,2(5)
N(1B)–Ru(1)–N(1A)	77,7(6)
N(1) –Ru(1) –N(2Y)	92,8(5)
N(2Z)–Ru(1)–N(2Y)	85,1(6)
N(1B)–Ru(1)–N(2Y)	99,2(5)
N(1A)–Ru(1)–N(2Y)	176,1(5)
N(1)–Ru(1)–N(2X)	94,5(6)
N(2Z)–Ru(1)–N(2X)	84,3(6)
N(1B)–Ru(1)–N(2X)	169,5(5)
N(1A)–Ru(1)–N(2X)	100,1(5)
N(2Y)–Ru(1)–N(2X)	82,5(6)

3.3.4. Espectro de infrarrojo de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

La **Figura 3.3** muestra el espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ en pastilla de KBr. La banda intensa y aguda en 1959 cm^{-1} corresponde al estiramiento ν_{NO} . El compuesto con $4,4'-(\text{CH}_3)_2\text{bpy}$ presentó una banda similar en 1957 cm^{-1} . También se observan bandas intensas relacionadas con el anión ClO_4^- entre 1050 y 1150 cm^{-1} y con el agua de cristalización en 3400 cm^{-1} aproximadamente. En las zonas 1200 a 1600 cm^{-1} y 630 a 860 cm^{-1} se observan bandas relacionadas con los ligandos bpy y tpm (estiramientos y torsiones C–H). En solución de CH_3CN , ν_{NO} fue observada en 1962 cm^{-1} . Aunque la frecuencia ν_{NO} muestra ser sensible a los cambios de medio, las variaciones más significativas se observan cuando cambia el estado redox del NO coordinado. Valores relativamente altos, alrededor de $1850 \rightarrow 1950\text{ cm}^{-1}$, suelen describirse como nitrosilos con carácter creciente de NO^+ . En todos ellos, los fragmentos $\{\text{MNO}\}$ son muy cercanos a la linealidad, y además, muestran ser altamente electrofílicos (ver más adelante). En este contexto, el ion $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ muestra uno de los valores más altos de ν_{NO} publicados.¹⁹ Notoriamente, en solución de CH_3CN , y en presencia de $\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ como reductor, ν_{NO} decrece a 1660 cm^{-1} , evidenciando la reducción del NO^+ a NO^\bullet .^{2,18,23,24} Este marcado decrecimiento está asociado con el hecho de que el electrón se localiza predominantemente en un orbital antiligante del fragmento $\{\text{MNO}\}$, disminuyendo significativamente el orden de enlace N–O.

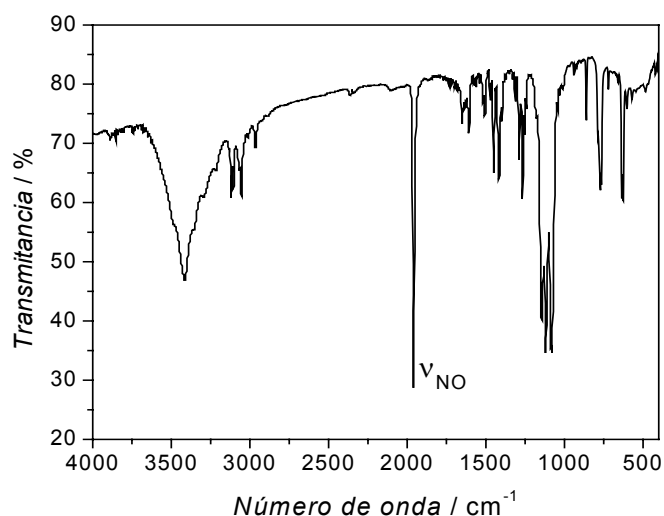


Figura 3.3. Espectro de IR (pastilla de KBr) de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

3.3.5. Espectros UV-visible de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ e intermediarios

En la **Figura 3.4** se muestran los espectros electrónicos de los complejos $[Ru(tpm)(bpy)X]^{n+}$ ($X = Cl^-$, H_2O , NO_2^- , NO^+) en CH_3CN y en la **Tabla 3.3** se muestran las longitudes de onda e intensidades de los máximos de absorción, así como su asignación espectroscópica. Las bandas entre 200 y 300 nm se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en tpm y bpy , mientras que la banda (observada como un hombro) en 330–340 nm es principalmente de carácter TCML (transferencia de carga metal–ligando) $d\pi \rightarrow \pi^*(tpm)$, y no modifica su energía sensiblemente al variar el ligando X , ni aún en el complejo $[Ru(tpm)(H_2O)_3]^{2+}$.¹⁷ En la región visible, se observan bandas TCML asignadas como $d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$, que modifican ligeramente su energía e intensidad según la naturaleza de X , dependiendo de la relativa estabilización del nivel $d\pi(Ru)$. En particular, es significativo el corrimiento de algo más de 100 nm que se produce en estas bandas TCML al modificar NO_2^- por NO^+ (474 y 420 nm en el nitro-compuesto y 304 nm en el compuesto nitrosilado). Este corrimiento es similar al observado en otros nitrosilos como $[Ru(trpy)(bpy)NO]^{3+}$ (aproximadamente 130 nm)¹³ y da cuenta de una relativamente alta estabilización del nivel $d\pi$, lo que puede interpretarse como una consecuencia de la retrodonación $d\pi \rightarrow \pi^*(NO^+)$. La banda de la correspondiente transición TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(NO^+)$ se ubica probablemente en la misma zona, con menor intensidad.

Los espectros de los complejos con $X = H_2O$ y NO^+ fueron también medidos en medio acuoso. El acuo-complejo tiene un espectro similar al ya publicado (pH 7, buffer fosfato 0,1 M).¹⁷ El espectro del complejo nitrosilado a pH 1 ($HClO_4$ 0,1 M) mostró, similarmente al correspondiente en medio orgánico, un hombro en 340 nm ($\log \varepsilon = 3,54$) y un máximo en 304 nm ($\log \varepsilon = 4,04$). La poca superposición en el rango visible de ambos espectros permitiría realizar estudios de sustitución en el acuo-complejo midiendo la entrada de ligandos apropiados. La coordinación del NO^\bullet , por ejemplo, podría estudiarse por vía del decaimiento de las bandas del acuo-complejo en la zona de 400-500 nm. También podría medirse la entrada del NO_2^- a pH 2, que daría como producto el $Ru^{II}-NO^+$; esta reacción debería estar controlada por la pérdida del agua, o sea que su velocidad debería ser equivalente a la de la entrada del NO^\bullet .

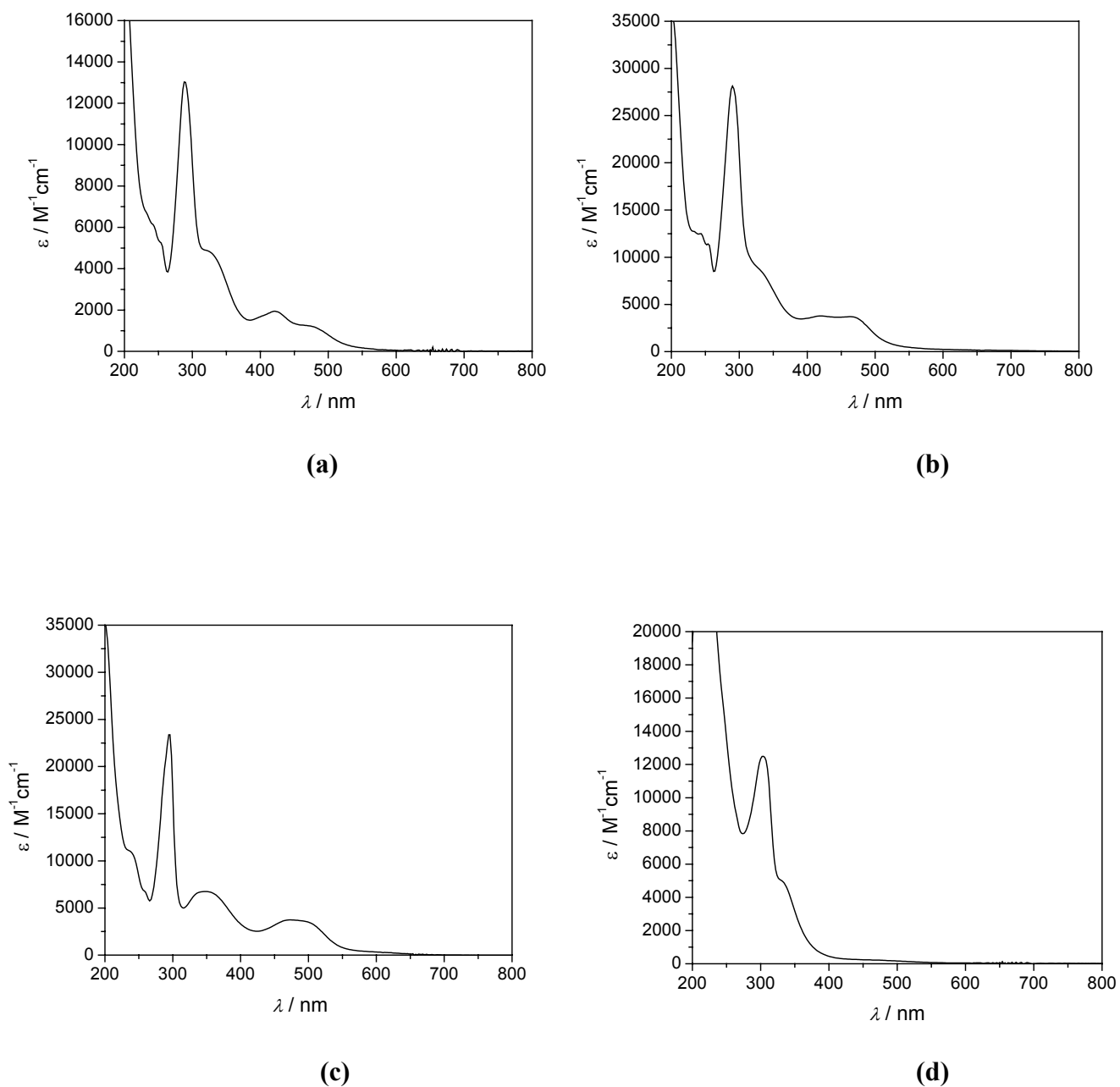


Figura 3.4. Espectros electrónicos de los complejos $[Ru^{II}(tpm)(bpy)X]^{n+}$ con $X =$ (a) Cl^{-} , (b) H_2O , (c) NO_2^{-} , (d) NO^{+} , en acetonitrilo y a temperatura ambiente.

Tabla 3.3. Información electroquímica y espectroscópica de los complejos $[Ru^{II}(tpm)(bpy)X]^{n+}$ ($X = Cl^-$, H_2O , NO_2^- , NO^+), a temperatura ambiente.

Complejo	$E_{1/2} / V$	λ_{max} / nm (log ϵ)	Asignación posible
$[Ru(tpm)(bpy)Cl]^+$	0,80 ^a	474 (ancha, 3,57)	$d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$
		346 (3,83)	$d\pi \rightarrow \pi^*(tpm)$
		296 (4,37)	$\pi \rightarrow \pi^*$
$[Ru(tpm)(bpy)H_2O]^{2+}$	0,44 ^b ; 0,71 ^c	462 (3,57)	$d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$
		420 (3,58)	$d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$
		330, sh (3,88)	$d\pi \rightarrow \pi^*(tpm)$
		290 (4,46)	$\pi \rightarrow \pi^*$
$[Ru(tpm)(bpy)NO_2]^+$	1,13 ^a	476 (3,08)	$d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$
		420 (3,29)	$d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$
		330, sh (3,67)	$d\pi \rightarrow \pi^*(tpm)$
		288 (4,12)	$\pi \rightarrow \pi^*$
$[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$	0,65 ^d ; 0,31 ^e	330 sh (3,67)	$d\pi \rightarrow \pi^*(tpm)$
		304 (4,1)	$d\pi \rightarrow \pi^*(bpy)$

Valores de potenciales vs. Ag/AgCl; electrodo de trabajo de C vítreo.

^a Cupla Ru(III) / Ru(II) en CH_3CN , Bu_4NPF_6 0,1 M.

^b Cupla Ru(III) / Ru(II) en buffer de pH 7 ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, 0,1 M).

^c Cupla Ru(III) / Ru(II) en $HClO_4$ 0,1 M.

^d Cupla NO^+/NO^0 en CH_3CN , Bu_4NPF_6 0,1 M.

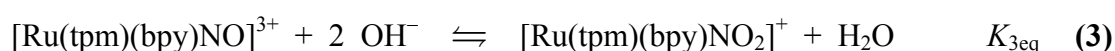
^e Cupla NO^+/NO^0 en $HClO_4$ 0,1 M.

3.3.6. Adición nucleofílica de OH⁻. Electrofilicidad del compuesto nitrosilado

Las reacciones electrofílicas de los grupos nitrosilo coordinados (donde los nitrosilos puede considerarse como especies de fuerte carácter nitrosonio, NO⁺) constituyen uno de los tipos más importantes de reactividad en este tipo de complejos, y han sido exploradas extensivamente.²⁵⁻²⁷ Entre los nucleófilos más utilizados en estos estudios se encuentra el OH⁻, el NH₃ y las aminas, así como otros hidruros de N como la hidroxilamina (NH₂OH), la hidracina (N₂H₄) y el ácido hidrazóico (HN₃), junto con ligandos que coordinan vía S, como el SH⁻, los tiolatos (SR⁻) o el SO₃²⁻. Algunas de estas reacciones, por ejemplo con los nucleófilos sulfurados, son conocidas desde hace mucho tiempo y han sido utilizadas en ensayos de caracterización de NO. En particular, la reacción de los tioles frente al grupo NO, libre o coordinado, constituye un tópico de gran relevancia bioinorgánica actual. Por su parte, las reacciones con nucleófilos nitrogenados son muy importantes en el campo de los procesos redox naturales que interconvierten NH₃ a NO₂⁻ reversiblemente. Se cree que las reacciones de estos nucleófilos con los compuestos del tipo [MX₅NO]ⁿ se inician con la formación reversible de un aducto, y es eventualmente seguida de procesos redox asociados con la reducción del nitrosonio y la oxidación del nucleófilo.¹ La reacción más simple es la del OH⁻, ya que no existen procesos redox luego de la adición, sino solamente una reacción del tipo ácido-base cuya estequiometría es:



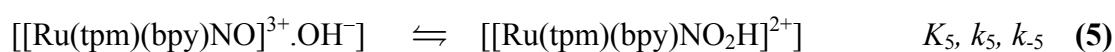
Por agregado de OH⁻ en exceso en medio acuoso, el espectro del compuesto [Ru(tpm)(bpy)NO]³⁺ se modifica, apareciendo bandas en 288, 355 y 262 nm, con puntos isobéuticos bien definidos a 262, 304 y 315 nm (**Figura 3.5**). Si se consideran las bandas del producto, puede proponerse la reacción **(3)**:



Se ha verificado la reversibilidad de **(3)** reacidificando la solución de producto, con lo cual se regenera el complejo nitrosilado. La composición de 50 % de cada complejo en el equilibrio se alcanza para un pH alrededor de 3,2.

La estequiometría de la reacción **(3)** confirma la situación general mostrada en **(2)**, la cual se registra en la literatura para una vasta serie de complejos nitrosilados. Se han encontrado valores en un amplio intervalo de magnitud de la constante de equilibrio K_{2eq} (**Tabla 3.4**, ver más adelante). Se ha interpretado que los altos valores de K_{2eq} corresponden a una mayor electrofilicidad de los complejos nitrosilados respectivos, correlacionándose también con los valores crecientes de ν_{NO} . En realidad, estas correlaciones han sido analizadas críticamente en un reciente trabajo,¹⁹ donde se muestra que no funcionan adecuadamente cuando se cambia el metal central, los coligandos X, o la carga neta del complejo. La electrofilicidad es un concepto cinético, y corresponde asociarla con parámetros relevantes, como las constantes de adición del nucleófilo en el grupo nitrosilo respectivo. Por ello es necesario efectuar estudios cinéticos y mecanísticos detallados.

La **Figura 3.6** muestra las constantes medidas en condiciones de pseudo-primer orden en OH⁻ para distintas concentraciones de OH⁻, reaccionando con el ion $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$. Sobre la base de un mecanismo que fuera postulado para la adición del OH⁻ al ion $[Os(CN)_5NO]^{2-}$, y que fuera generalizado para una vasta serie de reacciones con complejos $[MX_5NO]^n$, los resultados de este trabajo pueden analizarse similarmente, lo cual supone: a) la existencia de un pre-equilibrio rápido de formación de par iónico, de esfera externa (ec. **4**); b) un segundo equilibrio de conversión del complejo de esfera externa a esfera interna, con formación del intermediario que contiene NO₂H coordinado (ec. **5**) (nótese que el paso directo, k_5 , es el que adquiere relevancia, pues es el que mide la electrofilicidad del grupo Ru–NO); c) una desprotonación comparativamente rápida del NO₂H para generar el nitro-complejo final (ec. **6**).^{19,28}



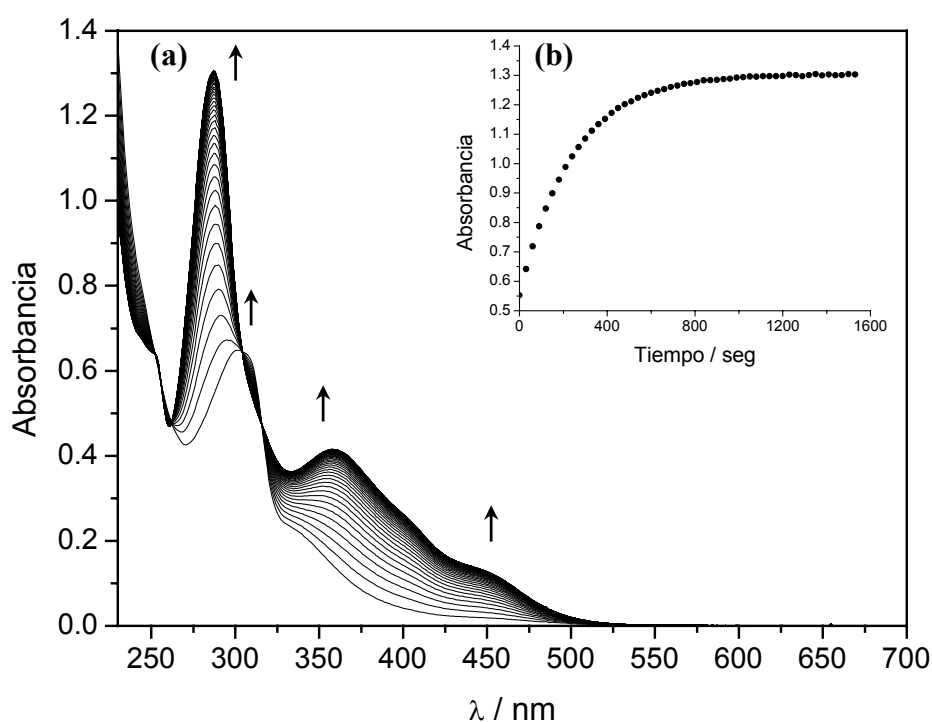


Figura 3.5. (a) Cinética de adición de OH^- al compuesto $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$. $I = 1$ M (NaCl); $T = 25,0$ °C; $[OH^-] = 2,2 \times 10^{-9}$ M, $[Complejo] = 5,4 \times 10^{-5}$ M; (b) Gráfico de absorbancia vs. tiempo a $\lambda = 288$ nm.

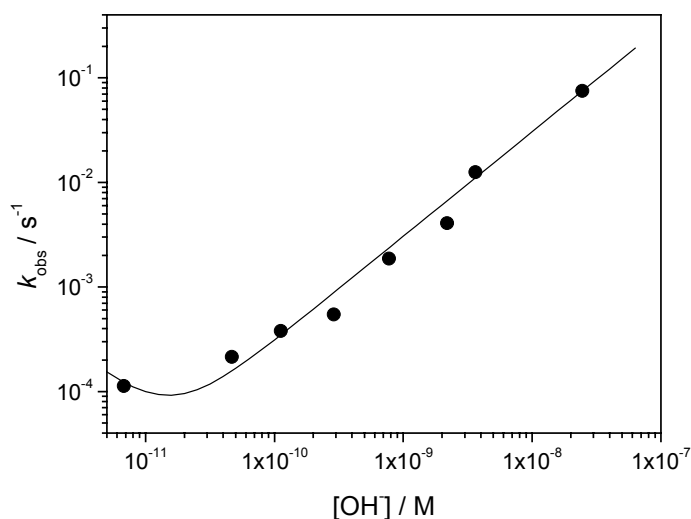


Figura 3.6. Dependencia de k_{obs} con $[OH^-]$ para el compuesto $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$. $I = 1$ M (NaCl), $T = 25,0$ °C; $[Complejo] = 2,5-4,9 \times 10^{-5}$ M.

El tratamiento mecanístico muestra que la constante de velocidad de pseudo-primer orden observada (k_{obs}) viene dada por:

$$k_{obs} = k_{OH^-} \left[[OH^-] + \frac{1}{[OH^-] K_{3eq}} \right] \quad (7)$$

con $k_{OH^-} = K_{ip} \times k_5$ y $K_{3eq} = K_{ip} \times k_5 \times K_6$

A partir de estas ecuaciones se puede obtener información cinética y de equilibrio para la reacción (3). Para concentraciones de OH^- suficientemente altas el segundo término es despreciable y la expresión se simplifica a $k_{obs} = k_{OH^-} \times [OH^-]$, es decir que resulta un régimen de primer orden en cada reactivo: complejo y OH^- . La desviación de la linealidad que ocurre a bajas concentraciones de OH^- refleja la importancia del término k_{-5} (a través de K_{3eq}). A partir del valor ajustado de k_{OH^-} que surge de la **Figura 3.6**, puede obtenerse k_5 , que da cuenta de la velocidad de adición en el paso elemental respectivo. El valor de K_{ip} que relaciona ambas constantes, depende principalmente de las cargas de los reactivos, y puede obtenerse aplicando un modelo electrostático sencillo, como se ha informado recientemente.¹⁹ En el caso presente, K_{ip} alcanza un valor de $2,42 M^{-1}$. Dado que para el $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ se encontró $k_{OH^-} = 3,05 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$, resulta $k_5 = 1,26 \times 10^6 s^{-1}$. Ampliando el intervalo de pH de trabajo hacia valores menores, se estimó la K_{3eq} en $4,4 \times 10^{21} M^{-2}$ (**Figura 3.6**).

En la **Tabla 3.4** puede apreciarse que el $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ se ubica en la zona más alta, junto a otros complejos que muestran una elevada electrofilicidad, medida por los altos valores de k_{OH^-} (tal es el caso del $[Ru(trpy)(bpy)NO]^{3+}$). También se obtienen altos valores para K_{eq} , v_{NO} y $E_{NO^+/NO}$. Este último parámetro es 0,31 V (vs. Ag/AgCl). En general, es muy razonable que para una serie de complejos $\{MX_5NO\}$, la posición del equilibrio de la adición de OH^- , así como la velocidad de conversión $NO^+ \rightarrow NO_2^-$ dependan fuertemente del pH y de la naturaleza de los coligandos, que modifican la capacidad del fragmento NO^+ como centro electrófilico. La mejor correlación observada hasta ahora es entre los valores de $\ln k_5$ y los de $E_{NO^+/NO}$. (ver **Figura 3.7**).

Tabla 3.4. Constantes de adición de OH^- , parámetros de activación y otros indicadores para $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ y un grupo elegido de compuestos nitrosilados $\{RuX_5NO\}^n$.

Compuesto	$k_{OH^-}^b$	k_5^c	$\Delta H^{\ddagger d}$	$\Delta S^{\ddagger e}$	$E_{NO+/NO}^f$	ν_{NO}^g	K_{2eq}^h
$[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$	$3,1 \times 10^6$	$1,4 \times 10^6$	94	193	0,31	1959	$4,4 \times 10^{21}$
$[Ru(tpy)(bpy)NO]^{3+a}$	$3,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	89	159	0,25	1946	$2,1 \times 10^{23}$
$cis-[Ru(bpy)_2ClNO]^{2+a}$	$8,5 \times 10^3$	$4,6 \times 10^3$	100	164	0,05	1933	$1,6 \times 10^{15}$
$trans-[Ru(NH_3)_4pzNO]^{3+a}$	$1,8 \times 10^2$	$9,6 \times 10^1$	76	54	-0,11	1942	$6,0 \times 10^8$
$[Ru(CN)_5NO]^{2-a}$	$9,5 \times 10^{-1}$	6,4	57	-54	-0,35	1926	$4,4 \times 10^6$

a 19

b $M^{-1}s^{-1}$.

c s^{-1} ; d $kJ mol^{-1}$.

e $J K^{-1} mol^{-1}$.

f V vs. Ag/AgCl.

g cm^{-1} .

h M^{-2} .

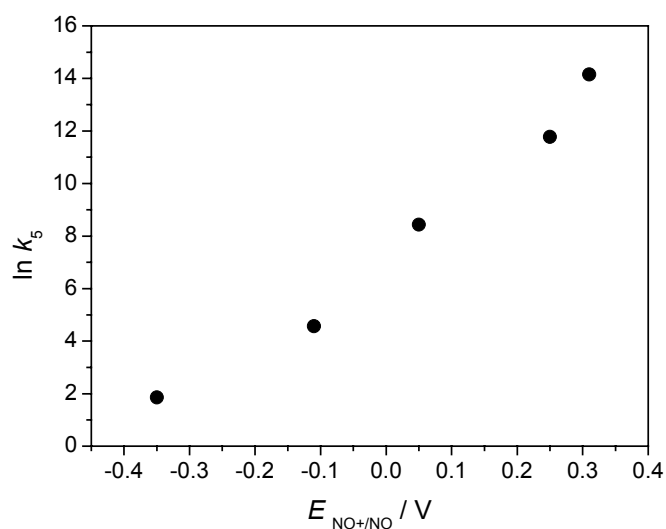


Figura 3.7. Correlación entre $\ln k_5$ y $E_{NO+/NO}$ para $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ y un grupo de compuestos nitrosilados $\{RuX_5NO\}^n$ (ver **Tabla 3.4**).

Este parámetro resulta ser, en consecuencia, un mejor indicador de la electrofilicidad del fragmento MNO que el utilizado usualmente, la frecuencia de estiramiento N–O, ν_{NO} . No obstante, se han encontrado correlaciones aceptables entre ν_{NO} y $E_{NO+/NO}$ cuando los complejos que se comparan tienen el mismo metal central, cargas de igual signo y coligandos similares.²⁹

La relación entre la estructura electrónica del fragmento MNO y la reactividad electrofílica ha sido corroborada también mediante cálculos de DFT, donde se demuestra que los valores de E y de k correlacionan bien con la carga positiva en el fragmento MNO.¹⁹

Los parámetros de activación que se desprenden de las medidas cinéticas a distintas temperaturas para el $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ ratifican el mecanismo propuesto. Así, los valores de $\Delta H^\ddagger = 94 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = 193 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, son comparables a los encontrados para otros complejos nitrosilados *de carga positiva* que reaccionan con OH^- con similares velocidades.¹⁹ En la **Tabla 3.4** se han compilado los valores para algunos compuestos seleccionados. El valor de ΔH^\ddagger ha sido asociado mecanísticamente con la energía de reorganización requerida por el reactivo, con geometría lineal MNO, para alcanzar el estado activado, con una geometría cercana a un fragmento NO_2H angular (reacción **5**). Por otro lado, el valor positivo de ΔS^\ddagger se corresponde con el hecho de que la reacción de los complejos positivamente cargados con el OH^- debe involucrar un mayor desorden en el solvente al ir desde los reactivos al complejo activado.^{19,30}

Recientemente se ha publicado información cinética relacionada con la conversión $Ru(NO^+) \rightarrow Ru(NO_2^-)$ para diversos complejos de Ru de fórmula general $[Ru(trpy)(L)NO]^{3+}$, donde L = azo-piridinas, 2,2'-dipiridilamina, 2-(2-piridil)azoles y 2,2'-dipiridilcetona, todos ellos ligandos ácidos- π .^{29,31-33} Estos complejos constituyen series nuevas, donde se han logrado modular adecuadamente las propiedades espectroscópicas y electroquímicas del grupo nitrosilo mediante la variación de sustituyentes en los diferentes ligandos L. Sin embargo, los estudios revelan errores y omisiones significativas en el tratamiento cinético. Las mediciones se han efectuado en soluciones acuosas, o bien en mezclas de CH_3CN -agua, sin control de fuerza iónica ni, lo que es más grave, del pH (no se emplean soluciones reguladoras). Los autores describen los cambios espectrales observados basándose en un *ataque nucleofílico del agua* sobre el grupo NO^+ , con la consiguiente formación del grupo nitro coordinado y

liberación de protones. De este modo, asignan el valor de la constante cinética de pseudo-primer orden observada (*ca.* $10^{-4} s^{-1}$) a un proceso (¿lento?) de conversión. En realidad, si suponemos que la concentración de OH^- es de *ca.* $10^{-7} M$ (y admitiendo que el nucleófilo es OH^-), la constante de segundo orden pasa a ser del orden de $10^3 M^{-1} s^{-1}$, lo cual podría ser un valor esperable, si se tiene en cuenta la correlación de $\ln k_5$ vs. $E_{NO^+/NO}$ reportada previamente. El presente trabajo con $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ adquiere pues especial relevancia en el sentido de confirmar que en todos estos casos el nucleófilo es OH^- (*cf.* ec 2), demostrando que cuando se trabaja con complejos muy electrofílicos, la cinética de conversión $NO^+ \rightarrow NO_2^-$ ya es apreciable aún a pHs ácidos (intervalo 0-3) a diferencia, por ejemplo, del caso del ion nitroprusiato, donde la relación de equilibrio 50 %-50 % ($Fe-NO^+/Fe-NO_2^-$) ocurre alrededor de pH 10.

3.3.7. Electroquímica de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ e intermediarios

Los complejos $[Ru(tpm)(bpy)X]^+$ ($X = Cl^-$ y NO_2^-) mostraron ondas reversibles en VC localizadas a 0,80 V ($\Delta E_p = 80$ mV) y a 1,13 V ($\Delta E_p = 80$ mV), respectivamente (*vs.* Ag/AgCl, en CH_3CN , a temperatura ambiente). Estos valores fueron confirmados mediante voltametría de onda cuadrada, y son asignables a la cupla Ru(III)/Ru(II). Ello evidencia una estabilización mayor del estado Ru(II) en presencia de un ligando aceptor de electrones como el NO_2^- , respecto al Cl^- . El estado Ru(II) en estos compuestos tiene una estabilidad similar a la de los análogos $[Ru(trpy)(bpy)X]^n$ ($trpy = terpiridina$) ($X = Cl^-$, 0,85 V; $X = NO_2^-$, 1,09 V).

El acuo-complejo $[Ru(tpm)(bpy)H_2O]^{2+}$ exhibió una onda reversible a temperatura ambiente, asignable al par Ru(III)/Ru(II), a 0,44 V (*vs.* Ag/AgCl, $\Delta E_p = 75$ mV) en buffer de pH 7 ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, 0,1 M) y a 0,71 V (*vs.* Ag/AgCl, $\Delta E_p = 75$ mV) en $HClO_4$ 0,1 M. Estos valores son similares a los ya publicados.¹⁷ No se observó una segunda oxidación a Ru(IV) en las condiciones utilizadas.

En el complejo nitrosilado se observaron dos reducciones sucesivas en CH_3CN , a temperatura ambiente, a 0,60 V (reversible) y a -0,2 (irreversible) (*vs.* Ag/AgCl). Las ondas de reducción se pueden asignar a los procesos: $[Ru^{II}(tpm)(bpy)(NO^+)]^{3+} + e^- \rightarrow [Ru^{II}(tpm)(bpy)(NO^\bullet)]^{2+}$ y $[Ru^{II}(tpm)(bpy)(NO^\bullet)]^{2+} + e^- \rightarrow [Ru^{II}(tpm)(bpy)(NO^-)]^+$, respectivamente (**Figura 3.8.a**). Por otro lado, en

medio acuoso ($HClO_4$ 0,1 M), la ventana del solvente permite observar solamente la primera reducción, a 0,31 V (vs. Ag/AgCl, $\Delta E_p = 50$ mV, reversible) (**Figura 3.8.b**).

Para el compuesto con 4,4'-(CH_3)₂bpy, se observaron reducciones similares a 0,61 y -0,3 V (CH_3CN) y a 0,27 V ($HClO_4$ 0,1 M). El potencial de la cupla NO^+/NO^\bullet en la primera reacción es sensible a la capacidad donora π del metal hacia el nitrosilo aceptor, la que a su vez depende de la naturaleza de los coligandos.¹ En este sentido, es muy llamativo que el potencial para el complejo $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ resulte ser significativamente superior que el observado para $[Ru^{II}(trpy)(bpy)NO]^{3+}$ (0,45 V en CH_3CN , 0,25 V en medio acuoso).^{13,19} Lo mismo cabe para los valores de ν_{NO} en CH_3CN , 1962 y 1952 cm^{-1} , respectivamente. Ello significa que el fragmento Ru–NO es más positivo con tpm que con $trpy$. Esto suscita preguntas acerca del tipo de interacción del tpm con el metal. Si bien el tpm es menos aceptor π que $trpy$, puede ser al mismo tiempo menos sigma-donor, con el resultado final de que el Ru resulta más positivo con tpm .⁷

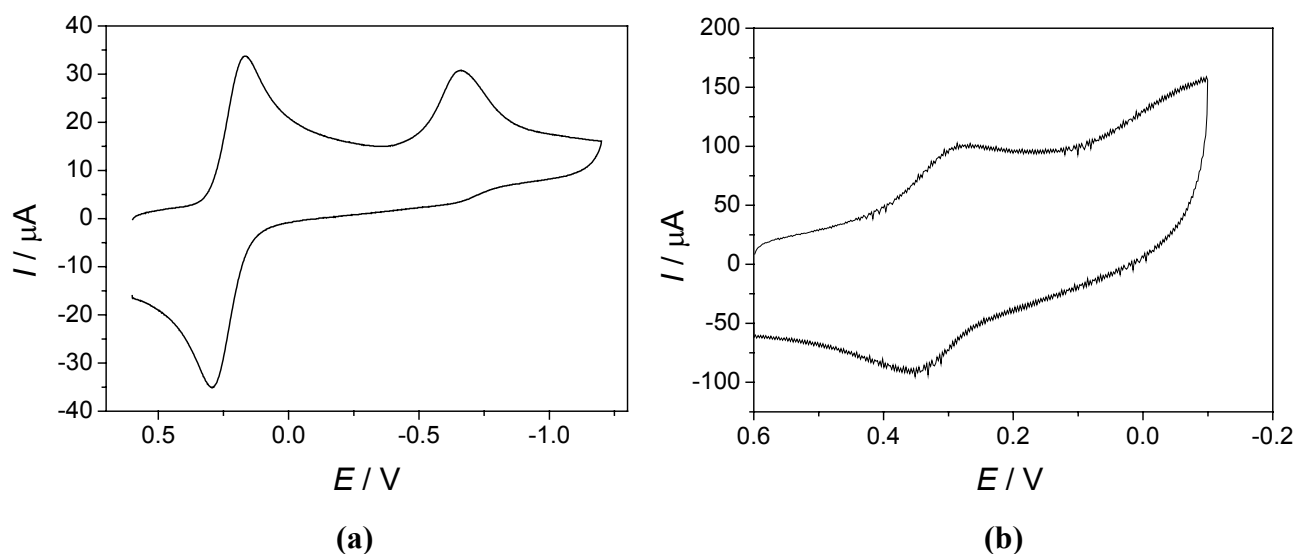


Figura 3.8. Voltametrías para la especie $[Ru^{II}(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ en **(a)** CH_3CN , $TBAPF_6$ 0,1 M y en **(b)** $HClO_4$ 0,1 M, a temperatura ambiente; 200 mV/s.

3.3.8. Espectroelectroquímica de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ y caracterización del producto reducido

La **Figura 3.9** muestra el experimento de electro-reducción de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ en HClO₄ 0,1 M a 25 °C, para generar la especie $[Ru(tpm)(bpy)NO^{\bullet}]^{2+}$. Se han observado buenos puntos isobésticos, así como la recuperación del espectro del compuesto original al reoxidar electroquímicamente, indicando la interconversión limpia y reversible de ambas especies. La especie reducida no parece descomponerse durante varias horas si el medio se mantiene anaeróbico. El seguimiento de los espectros UV-visible y los potenciales espontáneos respectivos permitió realizar, considerando la reversibilidad de la cupla, un ajuste de la curva de absorbancia vs. potencial. La misma confirmó la reducción por un electrón del compuesto nitrosilado, con $E^{\circ'} = 0,31$ V (vs. Ag/AgCl), en acuerdo con los estudios de VC. El compuesto $[Ru(tpm)(bpy)NO^{\bullet}]^{2+}$ mostró los siguientes máximos, (log ϵ): 370 nm (3,33), 312 nm (4,15), 302 nm (4,16) y 256 nm (4,29). Estos valores son consistentes con mediciones recientes en los iones $[Ru(bpy)_2(L)NO^{\bullet}]^{2+}$ (L = py, 4-Mepy, 4-Acpy).⁴ Cabe aclarar que en la literatura existe escasa información acerca de la espectroscopía y estructura electrónica en complejos de NO[•] coordinado.

Se ha intentado una caracterización más completa del nitrosilo reducido en CH₃CN, midiendo el espectro FTIR en solución de la especie $[Ru(tpm)(bpy)NO^{\bullet}]^{2+}$, generada por reducción química de la especie oxidada $[Ru(tpm)(bpy)NO](PF_6)_3$ con el compuesto Ru(py)₄Cl₂, ya empleado anteriormente.³ El espectro mostró la desaparición de la banda correspondiente a ν_{NO} (1960 cm⁻¹, indicativa del NO⁺) y la aparición de una de menor intensidad en 1660 cm⁻¹, que puede asignarse también a ν_{NO} , aunque correspondiente a la especie NO[•] coordinada. Más allá de alguna información contradictoria en la literatura,^{34,35} existen varios casos en los que se informan valores alrededor de 1600 cm⁻¹ para ν_{NO} correspondientes a una reducción monoelectrónica del NO⁺, efectuada por vía química o electroquímica.^{2,33} La estabilidad durante varias horas del espectro del compuesto reducido sugiere que el NO[•] es bastante inerte en este complejo respecto a la disociación, pudiéndose estimar una constante $k_{-NO} < 10^{-5}$ s⁻¹. La disociación del NO⁺ en el ion $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$, y en otros complejos similares conteniendo NO⁺, puede considerarse como inexistente,

pues dicho ligando forma un enlace muy fuerte con el Ru. La reoxidación del $[Ru(tpm)(bpy)NO^{\bullet}]^{2+}$ mediante un compuesto oxidante de 1 electrón, hexacloroantimonato de tris-(4-bromofenil)amonio, devolvió el espectro IR del compuesto nitrosilado original. Sin embargo, la reoxidación al aire, resulta en un producto con bandas nuevas en 1714 y 1223 cm^{-1} , cuya asignación es por el momento incierta, pudiendo corresponder a algún aducto intermediario en la reacción del oxígeno con el NO^{\bullet} coordinado. Los mecanismos de las reacciones de NO^{\bullet} coordinado con el O_2 son de especial interés, y merecen un tratamiento aparte (ver Cap. 4).

La presencia de la especie paramagnética NO^{\bullet} coordinada puede ser confirmada por espectroscopia EPR a 110 K, tal como se ha mostrado en varios metalonitrosilos reducidos.¹⁸ En el caso del complejo $[Ru(tpm)(bpy)NO^{\bullet}]^{2+}$, se ha observado una señal anisotrópica, que pone de manifiesto el acoplamiento con el espín del núcleo ^{14}N ($I = 1$, 99,6 %) (**Figura 3.10**). El ajuste arrojó los siguientes valores para las componentes principales de la matriz de g y el tensor de acoplamiento hiperfino A :

$$g = [1,986 \quad 1,947 \quad 1,848] \quad A / MHz = [9,2 \quad 31,8 \quad 1,94]$$

El aspecto general de la señal es muy comparable a informes anteriores de especies conteniendo $\{RuNO\}^7$.^{18,24} El alto valor de A_2 indica un alto grado de localización de espín (e^- desapareado) en las cercanías del núcleo de N. La desviación respecto del valor de g para el e^- libre (2,0023) es una consecuencia de la delocalización parcial de la densidad de espín sobre el Ru, que presenta una constante de acoplamiento espín-órbita del orden de 1200 cm^{-1} . Esta desviación es la resultante de la mezcla inducida por acoplamiento espín-órbita con estados excitados que presentan momento angular orbital. Esta interpretación es consistente con la densidad de espín calculada por DFT (ver sección **3.3.10**).

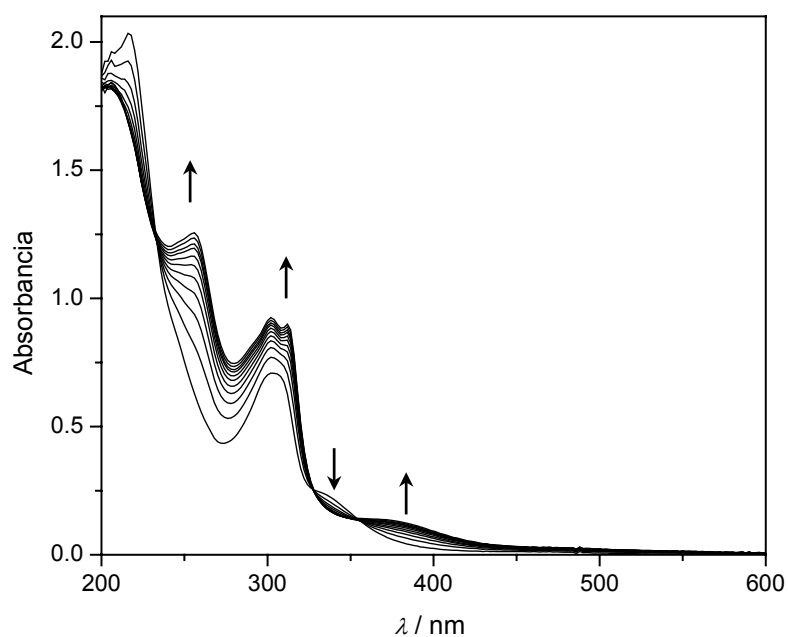


Figura 3.9. Experimento de espectroelectroquímica (reducción) del compuesto $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ en $HClO_4$ 0,1 M, a 25 °C. $[Complejo] = 5,6 \times 10^{-5}$ M.

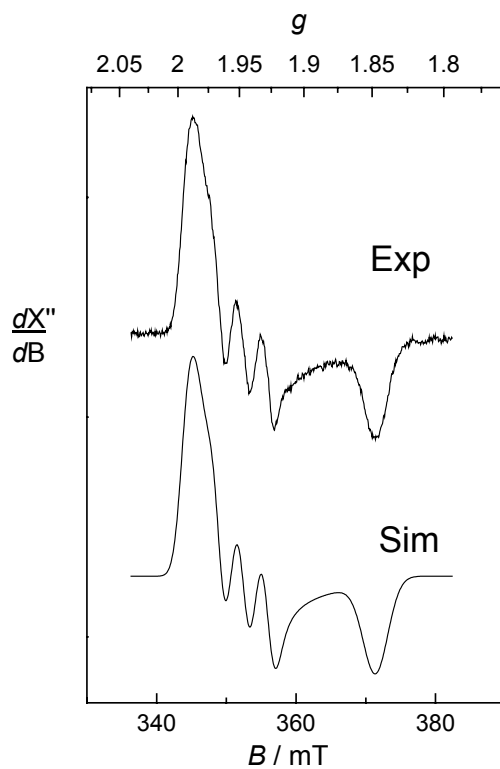


Figura 3.10. Espectros EPR experimental (Exp) y simulado (Sim) de $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{2+}$ electrogenerado en $CH_3CN / (Bu_4N)PF_6$ y medido a 110 K.

3.3.9. Fotoliberación de NO• desde $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$

Los experimentos preliminares de fotólisis de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ muestran que el compuesto es fotoactivo, liberando NO• luego de la irradiación con luz visible (**Figura 3.11**). Este resultado no es inesperado, pues ha sido observado para otros complejos conteniendo NO⁺ coordinado, como en $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) - ver Cap. 2-, así como en diversos complejos polipiridínicos de Ru^{4,36-40}

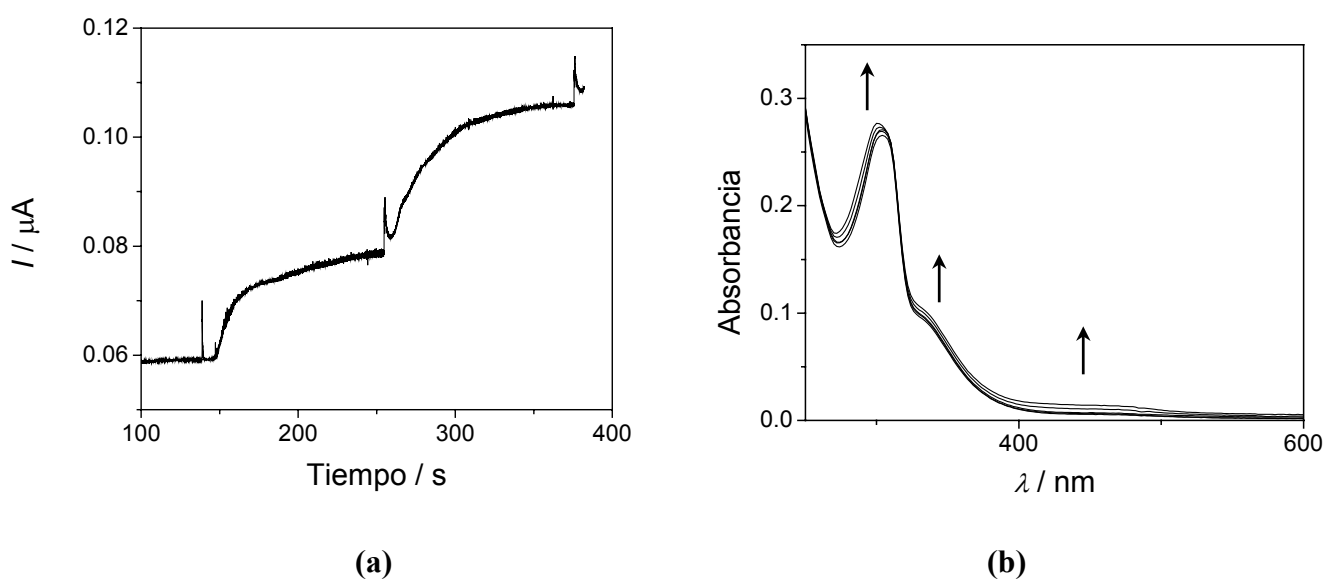
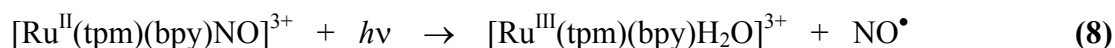


Figura 3.11. Fotoliberación de NO• en el compuesto $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$. **(a)** Detección amperométrica de NO• luego de 1 y 2 destellos de luz de una lámpara de arco de Xe ($[\text{Complejo}] = 9 \times 10^{-5}$ M en HCl 0,1 M); **(b)** cambios en el espectro UV-

Postulamos entonces que tiene lugar la siguiente reacción:



En estos ensayos preliminares se observa sólo un pequeño cambio en el espectro UV-visible, siendo que la especie final estable en las condiciones de medida aparenta ser el ion $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (esto implicaría que el Ru^{III} inicialmente generado es oxidante frente al agua).

El proceso fotoquímico consiste en una fotoconversión redox-intramolecular. El estado excitado presenta la unión $Ru^{III}-(NO^\bullet)$, con el enlace Ru-N debilitado respecto al existente en el estado fundamental, $Ru^{II}-(NO^+)$. Probablemente, la liberación del NO^\bullet ocurre luego de procesos de isomerización $Ru^{III}-N \rightarrow Ru^{III}-O$, tal como se ha observado en las fotoisomerizaciones en estado sólido.⁴¹ Estos estudios preliminares abren la posibilidad de un estudio fotoquímico más extenso a futuro que permita, en el marco de los estudios incipientes con otros complejos,^{4,36-40} obtener información acerca de la influencia de los coligandos en las eficiencias cuánticas de fotoliberación de NO.

3.3.10. Cálculos teóricos

$[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$. La optimización de geometría teórica resultó en distancias y ángulos similares a las medidas por cristalografía de rayos X, dentro del error del método (**Figura 3.12.a**). La **Tabla 3.5** muestra los parámetros relevantes. Comparativamente, los cálculos arrojan distancias algo mayores, lo que es habitual en cálculos de este tipo, pero muy cercanas a las experimentales. El espectro de infrarrojo calculado reprodujo asimismo las frecuencias más importantes observadas, especialmente la más intensa del ion, ν_{NO} , a 1881 cm^{-1} , muy cercana a la medida (1959 cm^{-1} , pastilla de KBr). Otras frecuencias importantes se sitúan a 1495 , 1434 y 814 cm^{-1} , cercanas a las observadas (1500 , 1454 y 857 cm^{-1} , respectivamente) para flexiones y torsiones representativas de los fragmentos tpm y bpy.

El análisis de los orbitales frontera (**Figura 3.13**) muestra que el último orbital molecular ocupado en términos de energía (HOMO) presenta contribución casi exclusivamente de orbitales asociados al fragmento bpy. Por otro lado, los dos primeros orbitales vacantes están fundamentalmente centrados en el NO, con apreciable contribución del metal, indicativo de interacción π .

$[Ru(tpm)(bpy)NO^\bullet]^{2+}$. La **Figura 3.12.b** muestra la geometría optimizada para la especie reducida. Se observa que el ángulo Ru(1)-N-O predicho es de $140,3^\circ$, lo cual es consistente con las mediciones en complejos de configuración $\{RuNO\}^{7,21}$.

Tabla 3.5. Distancias (d) y ángulos (\angle) en el complejo $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ de la geometría medida por rayos X y la optimizada por cálculo (DFT) (ver en el texto).

Parámetro	Geometría de Rayos X	Geometría Optimizada (DFT)
d Ru(1)–N(O)	1,774 Å	1,791 Å
d N–O	1,093 Å	1,172 Å
d Ru(1)–N(tpm) (promedio)	2,077 Å	2,120 Å
d Ru(1)–N(bpy) (promedio)	2,023 Å	2,101 Å
\angle Ru(1)–N–O	179,1 °	176,4 °

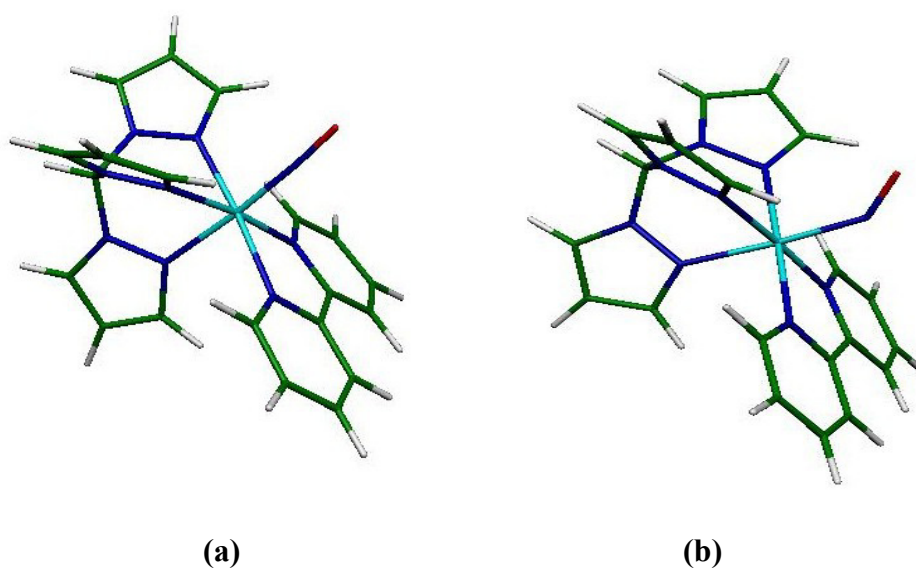


Figura 3.12. Geometrías optimizadas por cálculo (DFT) para (a), $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ y (b), $[Ru(tpm)(bpy)NO^{\bullet}]^{2+}$; teoría B3LYP, *set* de funciones de base LanL2DZ (ver en el texto).

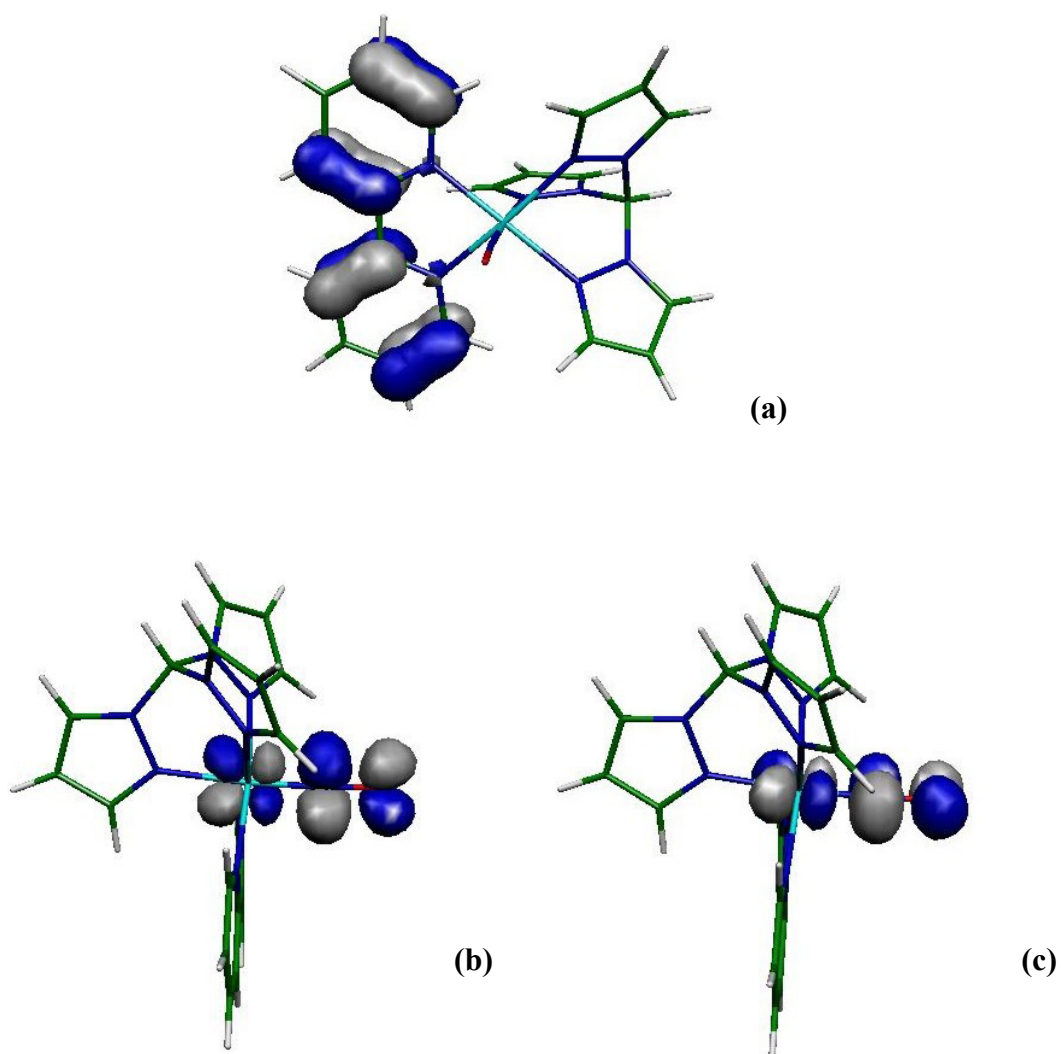


Figura 3.13. Orbitales frontera calculados para $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ (B3LYP, *set* de funciones de base LanL2DZ); **(a)** HOMO ($-0,59624$ eV), **(b)** LUMO ($-0,49602$ eV), **(c)** LUMO + 1 ($-0,49352$ eV).

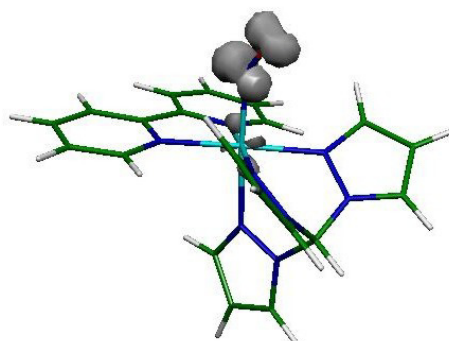


Figura 3.14. Esquema de la densidad de espín para el compuesto $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{2+}$ del cálculo puntual (DFT, B3LYP, *set* LanL2DZ).

Asimismo, de los resultados del cálculo del espectro de infrarrojo, se predice un corrimiento para ν_{NO} hasta 1640 cm^{-1} , valor muy cercano al observado a 1660 cm^{-1} en el espectro de la especie reducida en acetonitrilo a temperatura ambiente.

La densidad de espín calculada (**Figura 3.14**) se sitúa principalmente sobre el fragmento radicalario NO^\bullet , con algo de delocalización sobre el metal, consistente con el análisis del espectro de EPR de esta sustancia.

3.4. CONCLUSIONES

Se ha logrado la síntesis en pasos del complejo nitrosilado $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$, aislado como sal de PF_6^- o ClO_4^- . Partiendo del precursor $RutpmCl_3 \cdot 1,5\text{ H}_2O$, se ha introducido un ligando bidentado (bpy) y substituido el sexto ligando por H_2O , NO_2^- o NO^+ . Esto abre la posibilidad futura de la síntesis de nuevas familias de nitrosilos, con los ligandos bpy y tpm substituidos (aquí se reporta la síntesis con $4,4'-(CH_3)_2bpy$).

La caracterización completa del $[Ru(tpm)(bpy)NO]^{3+}$ (*i.e.*, cristalografía, espectroscopías UV-visible, IR y RMN, electroquímica-espectroelectroquímica) sugieren, al igual que los cálculos teóricos, que el fragmento $Ru(NO^+)$ en este compuesto es muy electrófilo. Esto es revelado por la alta constante de velocidad observada para la reacción de adición de OH^- , un nucleófilo clásico en estudios de electrofilicidad de estos compuestos. También se observa una alta constante de equilibrio para esta reacción. Asimismo, y como parte del estudio de la reactividad, se han realizado estudios preliminares de fotoquímica del compuesto, advirtiendo que el compuesto es activo frente a la fotoliberación de NO. Finalmente, luego de la reducción monoeléctrica en el complejo anterior, se ha podido caracterizar por las mismas técnicas mencionadas arriba (incluyendo además EPR), al ion $[Ru(tpm)(bpy)NO^\bullet]^{2+}$, el cual mostró ser notoriamente inerte respecto a la disociación del NO.

3.5. REFERENCIAS

- (1) Olabe, J. A.; Slep, L. D. In *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*; Elsevier: Oxford, 2004; Vol. 1, Cap. 1.31, pp 603-623.
- (2) Callahan, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 574-581.
- (3) Roncaroli, F.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1930-1939.
- (4) Sauaia, M.; de Souza Oliveira, F.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 191-196.
- (5) Pettinari, C.; Santini, C. *Polypyrazolylborate and Scorpionate Ligands*; Elsevier: Oxford, 2004; Vol. 1, Cap. 1.10.
- (6) Bigmore, H. L.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tradget, C. S. *Dalton Trans.* **2005**, 635-651.
- (7) Astley, T.; Gulbis, J. M.; Hitchman, M. A.; Tiekink, E. R. T. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1993**, 509-515.
- (8) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5118-5126.
- (9) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- (10) Barqawi, K. R.; Llobet, A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7751-7759.
- (11) Katz, N. E.; Romero, I.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 272-277.
- (12) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*; Reed Educational & Professional Publishing Ltd ed., 1996.
- (13) Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2466-2472.
- (14) Hüchel, W.; Bretschneider, H. **1937**, *9*, 2024.
- (15) Reger, D. L.; Grattan, T. C.; Brown, K. J.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Rheingold, A. L.; Sommer, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120-128.
- (16) Llobet, A.; Doppelt, P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 514-520.
- (17) Llobet, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 125-131.
- (18) Frantz, S.; Sarkar, B.; Sieger, M.; Kaim, W.; Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; Zalis, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2902-2907.
- (19) Roncaroli, F.; Ruggiero, M. E.; Franco, D. W.; Estiu, G. L.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5760-5769.
- (20) Julia, S.; Del Mazo, J. M.; Avila, L.; Elguero, J. *Org. Prep. Proc. Int.* **1984**, *16*, 299-307.
- (21) Feltham, R. D.; Enemark, J. H. *Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry* **1981**, *1981*, 155.
- (22) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339-406.
- (23) Baumann, F.; Kaim, W.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A.; Fiedler, J. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 129-133.
- (24) Wanner, M.; Scheiring, T.; Kaim, W.; Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Zalis, S.; Baerends, E. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5704-5707.
- (25) Bottomley, F.; Crawford, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9092-9095.
- (26) Bottomley, F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 158-163.
- (27) Bottomley, F.; Mukaida, M. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1933-1937.
- (28) Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5890-5896.

- (29) Chanda, N.; Paul, D.; Kar, S.; Mobin, S. M.; Datta, A.; Puranik, V. G.; Rao, K. K.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3499-3511.
- (30) Zanichelli, P. G.; Miotto, A. M.; Estrela, H. F. G.; Rocha Soares, F.; Grassi-Kassisse, D. M.; Spadari-Bratfisch, R. C.; Castellano, E. E.; Roncaroli, F.; Parise, A. R.; Olabe, J. A. e. a. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 1921-1932.
- (31) Mondal, B.; Paul, H.; Puranik, V. G.; Lahiri, G. K. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 481-487.
- (32) Chanda, N.; Mobin, S. M.; Puranik, V. G.; Datta, A.; Niemeyer, M.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1056-1064.
- (33) Sarkar, S.; Sarkar, B.; Chanda, N.; Kar, S.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6092-6099.
- (34) Lang, R. D.; Davis, J. A.; Lopez, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2294-2300.
- (35) de Souza, V. R.; de Costa Ferreira, A. M.; Toma, H. E. *Dalton. Trans.* **2003**, 458-463.
- (36) Togniolo, V.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 7-12.
- (37) Sauaia, M.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14718-14719.
- (38) Sauaia, M. G.; Oliveira, F. d. S.; Lima, R. G. d.; Cacciari, A. d. L.; Tfouni, E.; Santana da Silva, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 347-349.
- (39) Oliveira, F. d. S.; Togniolo, V.; Pupo, T. T.; Tedesco, A. C.; Santana da Silva, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 160-164.
- (40) Lima, R. G. d.; Sauaia, M. G.; Bonaventura, D.; Tedesco, A. C.; Lopez, R. F. V.; Bendhack, L. M.; Santana da Silva, R. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2643-2650.
- (41) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861-883.

Capítulo 4

Reacciones de NO[•] Coordinado con O₂

4.1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de la química de los nitrosilos metálicos está ligada a su capacidad para estabilizar distintos estados formales de oxidación dentro de los fragmentos [MNO]. Como se ha visto, a pesar de que no siempre se puede predecir la densidad electrónica real en dichos fragmentos (ver Cap. 1, formalismo de Enemark y Feltham) existe en muchos complejos una posible interconversión redox generadora de compuestos que pueden caracterizarse como [M(NO⁺)], [M(NO•)] o [M(NO⁻)]. A pesar de que la química de nitrosilos usualmente descriptos como [M(NO⁺)] está bastante desarrollada, la química de los NO• y NO⁻ coordinados ha sido mucho menos explorada.

Como parte de un proyecto mayor de caracterización y reactividad de compuestos donde el NO está parcial- o totalmente reducido, se exponen aquí estudios de reactividad de estas especies frente al O₂ disuelto. Los complejos de NO• fueron previamente generados *in situ* a partir de los respectivos análogos de nitrosonio (NO⁺).¹ Estos estudios tienen gran relevancia bioquímica, pues el NO• y el O₂ pueden adquirir una reactividad diferente frente a sustratos cuando se encuentran coordinados a un ion metálico.² Así, es sabido que el NO• en los organismos puede ser consumido de diferentes maneras. En el sistema cardiovascular, la principal acción parece ser su rápida reacción con la oxihemoglobina (así como con la oximioglobina), que produce metHb o metMb, y nitrato. El NO• opera además en la regulación cardiovascular coordinándose a la guanilatociclasa, una hemoproteína de Fe(II). En condiciones de respuesta inmune, el NO• puede reaccionar muy rápidamente con el ion superóxido, O₂⁻, para dar peroxinitrito, OONO⁻. Finalmente, la autoxidación del NO• puede ocurrir en medio aeróbico para dar nitrito.³ Esta última reacción es lenta, por su carácter termolecular (ver más adelante), y se estima una vida media del orden de segundos a minutos para NO• en medios biológicos (dependiendo de su concentración), si no fuese consumido antes por los mecanismos arriba mencionados.

Sorprendentemente, no se considera habitualmente que el NO• *coordinado* pueda ser atacado por el O₂.⁴ Para la nitrosilmioglobina, MbNO, se ha medido una constante para la velocidad de su reacción con el O₂ de $2,32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Esta reacción genera nitratos. El mecanismo de este proceso es controvertido, pues la constante es del mismo orden que la medida para la disociación del NO• desde la MbNO, por lo

cual se estima que el NO• debe primero disociarse para luego reaccionar rápidamente con la MbO₂.^{4,5} Así, esta reacción no nos ayuda a comprender la reactividad del NO• coordinado. En cuanto a los sistemas no-hemínicos, o sea en compuestos de coordinación clásicos, no existen estudios sistemáticos de reactividad de complejos de NO• con O₂, aunque existen algunos trabajos en los cuales se informa que la especie reactiva es en realidad el NO⁻.⁴ Los complejos de NO⁺ son obviamente inertes frente al O₂. Para el NO•, en un solo trabajo con el complejo [Ru(NH₃)₅NO•]²⁺, se midió una ley cinética de primer orden en cada reactivo, con $k = 7,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aunque no se hicieron consideraciones mecanísticas detalladas.⁶ Las omisiones detectadas en los estudios de la química del NO• coordinado frente al O₂ son seguramente debidas a la falta de caracterización adecuada de la estructura y sobre todo de la reactividad en general de los complejos de NO• respectivos. Por ejemplo, es el caso del ion nitroprusiato, cuyo producto de reducción monoelectrónica es conocido hace tiempo;⁷ sin embargo, el estudio cinético y mecanístico de su coordinación y disociación en el fragmento Fe(CN)₅³⁻ es solo muy reciente.⁸ Por todo lo anterior, en este capítulo se aborda un estudio mecanístico de la reactividad con O₂ de complejos bien caracterizados conteniendo NO•, en estrecha comparación con los resultados de diferentes estudios de la correspondiente reacción del O₂ con NO• libre.⁹⁻¹⁴ Para comenzar esta área tan poco explorada hemos escogido dos compuestos nitrosilados ya utilizados en este trabajo y cuyos potenciales redox $E_{\text{NO}^+/\text{NO}}$ difieren significativamente (-0,29 y 0,31 V, vs. Ag/AgCl para [Fe(CN)₅NO]²⁻ y [Ru(tpm)(bpy)NO]³⁺, respectivamente). Se exponen los resultados de estudios estequiométricos y cinéticos, junto con una propuesta mecanística que puede contribuir a dilucidar los factores que controlan las velocidades de reacción del NO• coordinado con O₂, en diferentes complejos nitrosilados.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

El compuesto nitrosilado Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O fue adquirido a Aldrich (99%); los compuestos [Ru(tpm)(bpy)NO](ClO₄)₃.0,5H₂O y [Ru(tpm)(bpy)(H₂O)](ClO₄)₂ fueron sintetizados según lo descrito en el Cap. 3. El reductor químico ditionito de sodio (Na₂S₂O₄, 85%) y el precursor Eu(NO₃)₃.6H₂O (>99%) fueron adquiridos a Acros y Fluka, respectivamente, y se utilizaron sin previa purificación. El resto de los reactivos fue de grado analítico. El O₂ (99,5 %) fue adquirido a Air Liquide.

4.2.1. Estequiometría de la oxidación de nitrosilos reducidos con O₂

Este experimento se llevó a cabo solamente con el ión [Fe^{II}(CN)₅NO•]³⁻, ya que en este caso se alcanza el equilibrio de reoxidación rápidamente. Se utilizó una solución de [Fe(CN)₅NO]²⁻ (nitroprusiato, NP) 2,7 × 10⁻⁴ M en buffer bórax (pH 10, 10⁻² M) y con un exceso (5 equivalentes) de NaCN, a fin de evitar la disociación del cianuro en el complejo reducido.⁸ La fuerza iónica fue ajustada en 0,1 M (NaCl). Se electrolizaron aproximadamente 10 ml de la solución bajo atmósfera de nitrógeno en una celda especialmente construida para experimentos de electroquímica (ver Cap. 3) termostaticada a 25,0 °C ± 0,5 (termostato RC6 LAUDA) hasta obtener al menos un 55% de complejo reducido, evidenciado por el crecimiento de la absorbancia en 347 y 430 nm. Luego se transfirieron, bajo atmósfera inerte, 2,5 ml de la solución electrolizada a una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Se agregaron alícuotas de la solución buffer saturada en aire y también termostaticada a 25,0 °C ± 0,5 (30 a 50 µl, inyectados con jeringa) a fin de oxidar el compuesto. Se registraron espectros UV-visible entre 190 y 820 nm (espectrofotómetro Hewlett Packard, HP 8452A) luego del agregado de cada alícuota, previa homogenización de la solución. Para calcular los moles de [Fe(CN)₅NO•]³⁻ se registró la absorbancia a 346 nm [$\epsilon(347)$ medido = 2600 M⁻¹cm⁻¹]¹⁵ mientras que para el cálculo de los moles de O₂ se utilizaron los datos tabulados de solubilidades en agua a 25 °C.¹⁶ La relación estequiométrica fue determinada mediante un gráfico de moles de [Fe(CN)₅NO•]³⁻ consumidos vs. moles de O₂ agregados (ver Sec. 4.3.1).

4.2.2. Cinética de la oxidación de nitrosilos reducidos con O_2

Reductores químicos para la cupla $\text{M}(\text{NO}^+)/\text{M}(\text{NO}^0)$

Con el objeto de generar *in situ* y rápidamente las especies $\{\text{MNO}\}^7$, se utilizaron reductores químicos de un electrón en medio acuoso, compatibles con el pH utilizado en cada caso. Para NP (soluciones de pH 10) el reductor fue ditionito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, el cual ya había sido empleado anteriormente.⁸ Para la especie $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ en soluciones de HClO_4 0,1 M, se ensayó la especie $\text{Eu}(\text{II})$ como reductor.¹⁷ Para ello, se agregaron a una solución de la especie $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ (ca. 5×10^{-5}) disuelta en HClO_4 0,1 M alícuotas de una solución de Eu^{2+} generado por reducción de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \cdot 10^{-3}$ M en HClO_4 0,1 M) con amalgama de Zn. Las soluciones de complejo y de Eu^{2+} fueron desoxigenadas por separado con burbujeo de nitrógeno. Los cambios en la absorbancia de las soluciones se midieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard de arreglo de diodos (HP 8452A). La absorbancia del $\text{Eu}(\text{III})$ no parece interferir con la del complejo, ya que absorbe poco en el intervalo de longitudes de onda de interés.

Medidas cinéticas

(a) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$. Se utilizó un equipo de flujo detenido (Hi Tech Scientific PQ/SF-53, Preparative Quench & Stopped Flow SHU) acoplado a una unidad espectrofotométrica (Hi Tech, SU-40), con termostatación (RC6 LAUDA). Los datos fueron adquiridos por un osciloscopio Hewlett-Packard 54600A, acoplado a una computadora. En uno de los reservorios se desoxigenaron con nitrógeno 40 ml de buffer bórax [pH 10, 10^{-2} M, $I = 0,1$ M (NaCl)], y se disolvieron 1-1,5 mg de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ca. 1 mg de NaCN y ca. 0,7 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (en relación menor que la estequiométrica, a fin de generar la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ en solución sin producir reducciones multielectrónicas). En el otro reservorio se colocaron unos 10 ml de solución buffer oxigenada. Las soluciones con cantidad variable de O_2 fueron preparadas saturando el buffer en dicho gas por 45 minutos y realizando diluciones de esta solución con buffer desoxigenado, o mezclando similarmente soluciones aireadas saturadas con soluciones desoxigenadas, mediante un sistema de

jeringas acopladas. Se trabajó en condiciones de pseudo-primer orden en complejo (exceso de O_2), considerando la estequiometría de la reacción. Además se realizó una corrida en exceso de NP, para confirmar el primer orden en O_2 . Se registró la absorbancia a $\lambda = 347$ nm. Las trazas cinéticas se ajustaron a una caída monoexponencial con ayuda de un programa realizado para tal fin. Se realizaron alrededor de diez corridas para cada condición, promediando los valores de k_{obs} que diferían en menos de un 10-15 %. Un gráfico de k_{obs} vs. $[\text{O}_2]$ permitió calcular la constante de segundo orden.

Se realizaron corridas a concentración fija de O_2 (soluciones aireadas) variando la temperatura entre 18 y 35 °C, a fin de obtener k a distintas temperaturas. Esto permitió estimar los parámetros de activación (entalpías y entropías), mediante un gráfico de Eyring. Previamente se verificó que, a pesar de la pequeña variación en la solubilidad del O_2 con la temperatura, las condiciones de trabajo continuaban siendo de pseudo-primer orden.

Para este compuesto se ensayó además la influencia de la fuerza iónica mediante una corrida a concentración de O_2 presente en solución aireada, con $I = 1$ M (NaCl). También se evaluó la influencia del pH, en ausencia de CN^- , mediante corridas a pHs entre 7 y 10, con buffers de fosfato y bórax 10^{-2} M [$I = 0,1$ M (NaCl)]. Por último, se ensayó la posibilidad de reacción entre el complejo reducido y H_2O_2 , en las mismas condiciones anteriores, con $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 0,2 y 2,6 mM.

(b) $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^{\bullet}]^{2+}$. Se utilizó un accesorio de flujo detenido RX1000 Applied Photophysics, adosado a una cubeta de cuarzo de flujo de 1 cm de paso óptico con termostatación (RC6 LAUDA). El mismo se acopló a un equipo Hewlett Packard de arreglo de diodos (HP 8452A) en el cual se registraron espectros en el rango de 200 a 700 nm. Similarmente al experimento con NP, se desoxigenaron aproximadamente 10 ml de solución de HClO_4 0,1 M con burbujeo de nitrógeno, y luego se disolvió el complejo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ca. $2,6 \times 10^{-5}$ M), agregando luego una alícuota del reductor Eu^{2+} generado en solución también desoxigenada, como para generar el complejo reducido $\{\text{RuNO}\}^7$. En el otro reservorio se colocaron unos 10 ml de solución buffer oxigenada, tal como se describió anteriormente. Las trazas cinéticas se ajustaron a una caída monoexponencial. Se realizaron tres corridas cinéticas para cada condición y se ajustó la traza resultante a 258 nm. Se promediaron

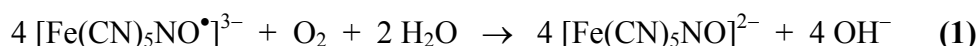
los valores de k_{obs} que diferían en menos de un 10-15 %. El gráfico de k_{obs} vs. [O₂] permitió calcular la constante de segundo orden.

La electroquímica del ion [Ru(tpm)(bpy)(H₂O)]²⁺ (en HClO₄ 0,1 M) se realizó con la misma celda y potenciostato descritos en el Cap. 3.

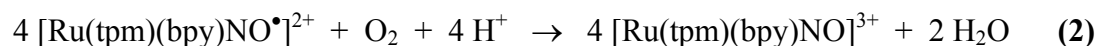
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

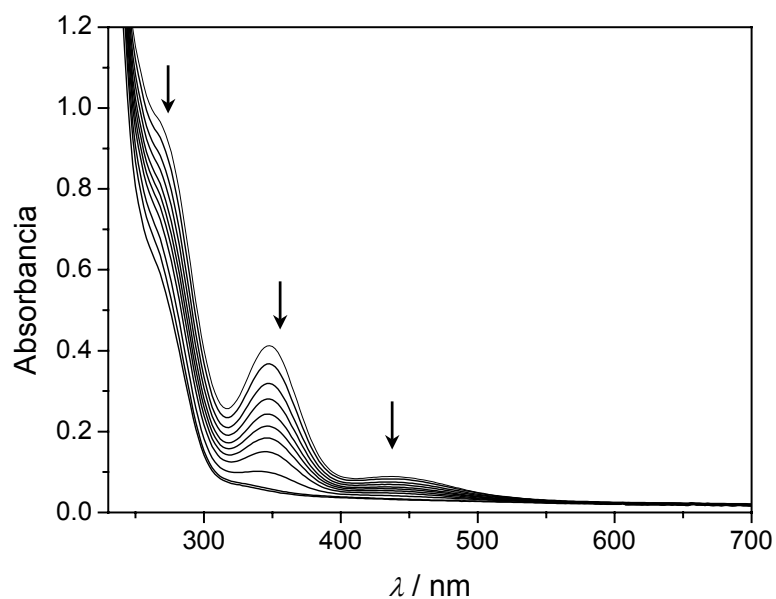
4.3.1. Estequiometría de la reacción de reoxidación

El ion [Fe(CN)₅NO•]³⁻ generado *in situ* se hizo reaccionar con el O₂ disuelto en una solución aireada (0,26 mM a 25 °C). La **Figura 4.1.a** muestra los espectros UV-visible obtenidos luego del agregado sucesivo de alícuotas de la solución buffer aireada a una muestra de dicho complejo. Se observa un decaimiento en la intensidad de las bandas a 347 y 430 nm, características de [Fe(CN)₅NO•]³⁻. La presencia de [Fe(CN)₅NO]²⁻ (confirmada por ensayo con ácido tiosuccínico)¹⁸ y la relación estequiométrica obtenida entre el complejo reducido y O₂ (4:1, **Figura 4.1.b**) permiten establecer que la reacción de reoxidación en medio básico es:

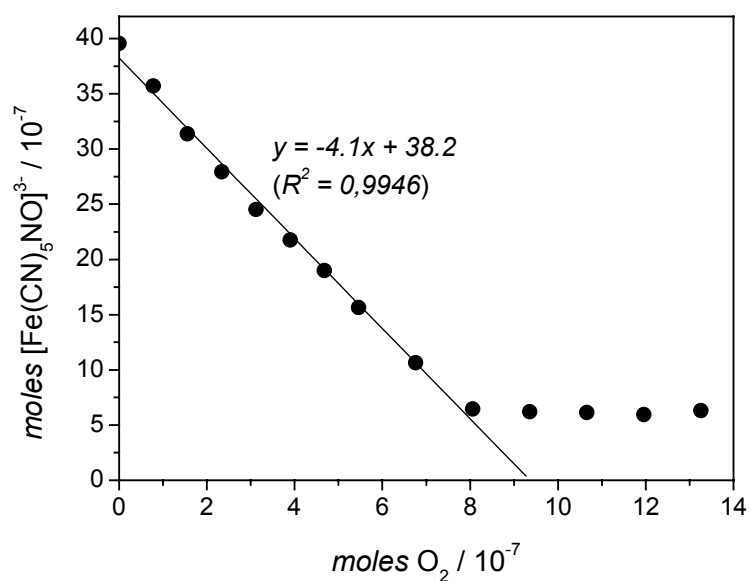


Para el complejo [Ru(tpm)bpy)NO•]²⁺ no ha sido posible realizar el mismo ensayo, ya que la reacción de reoxidación es considerablemente más lenta, y no se llega a alcanzar el equilibrio en un tiempo práctico al adicionar alícuotas de solvente aireado. En este caso, debido a la K_{OH^-} medida (ver Cap. 3), la reacción análoga con la misma estequiometría 4:1 debería plantearse en medio ácido, *i.e.*:





(a)



(b)

Figura 4.1. Estequiometría de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ y O_2 , en buffer bórax (pH 10, 10^{-2} M), con exceso de CN^- (5 equivalentes) $I = 0,1$ M (NaCl). (a) Espectros al agregar alícuotas sucesivas de solución buffer aireada ($[\text{O}_2] = 0,26$ mM); (b) relación entre moles de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ y de O_2 .

4.3.2. Reductores químicos para el par M(NO⁺)/M(NO⁰)

Con el objeto de generar las especies {RuNO}⁷ *in situ* y en corto tiempo, se han ensayado distintos reductores químicos de un electrón. Para el complejo [Fe(CN)₅NO]²⁻ a pH 10 se utilizó Na₂S₂O₄. Teniendo en cuenta que el complejo [Fe(CN)₅NO•]³⁻ libera el CN⁻ *trans* fácilmente, resultó conveniente agregar un exceso de NaCN (aproximadamente 5 equivalentes). Este mismo reductor ensayado en medio ácido (pH 1, HClO₄) con el complejo [Ru(tpm)(bpy)NO]³⁺ no operó eficientemente, debido a su propia descomposición. En cambio, una solución de Eu²⁺ en HClO₄ 0,1 M generada por reducción con Zn(Hg) resultó estable y redujo eficazmente a este nuevo compuesto nitrosilado, como se observa en la **Figura 4.2.a**. Para sucesivas alícuotas de Eu²⁺ agregadas, se observa un crecimiento de la absorbancia a 370, 312, 302 y 256 nm, como se viera en el experimento de electroreducción del mismo compuesto (Cap. 3).

Los complejos nitrosilados de NC 6 pueden adoptar las configuraciones {MNO}ⁿ ($n = 6, 7$ u 8). Si se agrega un exceso de reductor en cualquiera de los dos complejos estudiados ($n = 6$), se producen las especies {RuNO}⁸ (las que se podrían describir mejor como [M^{II}(NO⁻)], o sea, reducción de la especie original con 2 e⁻). En el caso del NP, esto resulta en una especie que presenta una absorción intensa en 440 nm, cuya naturaleza no está claramente definida, pudiendo estar asociada con la presencia de NO⁻ o HNO coordinado. Para el complejo de Ru, el presunto [Ru(tpm)(bpy)(NO⁻)]⁺ resulta ser muy inestable a temperatura ambiente, y lo que se observa es la aparente formación de [Ru(tpm)(bpy)(H₂O)]²⁺ (**Figura 4.2.b**), similarmente a cuando se reduce electroquímicamente por dos e⁻ en acetonitrilo (ver Cap. 3).

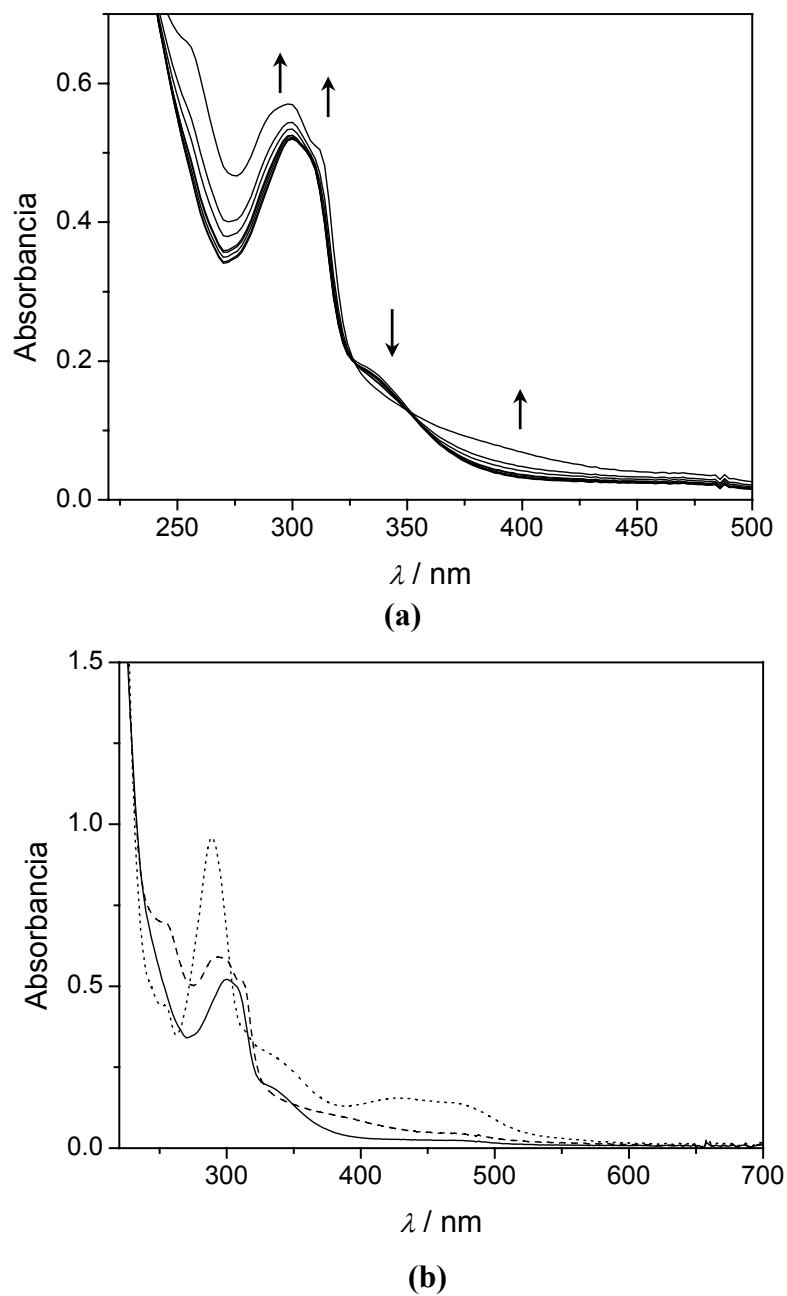


Figura 4.2. Reducción química del $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ a pH 1 (HClO_4). **(a)** Cambios en el espectro UV-visible al agregar alícuotas sucesivas de una solución de Eu^{2+} ($1,7 \times 10^{-3} \text{ M}$) a una solución $4,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de $[\text{Ru}(\text{tpm})\text{bpyNO}]^{3+}$; **(b)** efecto del agregado de un exceso de reductor: línea llena, $\{\text{RuNO}\}^6$; línea de guiones, $\{\text{RuNO}\}^7$; línea de puntos, $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ formado por disociación de la especie $\{\text{RuNO}\}^8$.

4.3.3. Cinética de la reacción de reoxidación

(a) **Oxidación de [Fe(CN)₅NO]³⁻**. La selección de las condiciones de trabajo (pH y exceso de cianuro libre) garantiza que la especie reactiva dominante sea el ion [Fe(CN)₅NO•]³⁻, sin contribución de productos de descomposición (por eventual disociación del NO• o del cianuro *trans*).⁸ El análisis de las corridas cinéticas para [Fe(CN)₅NO•]³⁻ a 25 °C (**Figura 4.3.a**), en condiciones de pseudo-primer orden en O₂, permitió obtener valores de $k_{\text{obs}} = 4 k_3 [\text{s}^{-1}]$. Mediante los experimentos a distintas concentraciones de O₂, y en las condiciones de exceso de O₂ respecto al complejo, se verifica la siguiente ley de velocidad, que tiene en cuenta la estequiometría previamente demostrada, ec. (1):

$$v = - \frac{1}{4} \frac{d [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}]}{dt} = k_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}] [\text{O}_2] \quad (3)$$

con $k_3 = (3,5 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Figura 4.3.a**). Se observa una ligera desviación en la ordenada al origen debido a que el equipo no es idealmente anaeróbico.

Un gráfico de Eyring para las corridas realizadas entre 18 y 35 °C permitió estimar los parámetros de activación en $\Delta H^\ddagger = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Un aumento de la fuerza iónica a $I = 1 \text{ M}$ (NaCl) no modificó sustancialmente la constante observada, en comparación con la medida para $I = 0,1 \text{ M}$. Por otra parte, al disminuir el pH de 10 a 7, sin el agregado de CN⁻, se observó una reducción de la velocidad. Esto sucede por la disminución efectiva de la concentración de [Fe(CN)₅NO•]³⁻ por formación del complejo [Fe(CN)₄NO]²⁻, producto de la liberación del CN⁻ *trans*, que se favorece al bajar el pH. Este resultado descarta en principio que el O₂ deba coordinar en la posición vacante *trans* al NO para poder oxidar eficazmente al grupo NO•.

Por otro lado, se ensayó la reacción del complejo reducido con H₂O₂ en concentración igual o mayor a la que pudiera formarse durante el curso de la reacción si esta fuese un intermediario (0,22 a 2,6 mM). El resultado fue negativo.

Para comenzar el análisis mecanístico, se explora la posibilidad de una reacción catalítica, según muestra la **Figura 4.4** (este análisis es válido para ambos complejos nitrosilados). Para el [Fe(CN)₅NO•]³⁻ es posible utilizar la información de trabajos previos que se detalla a continuación.

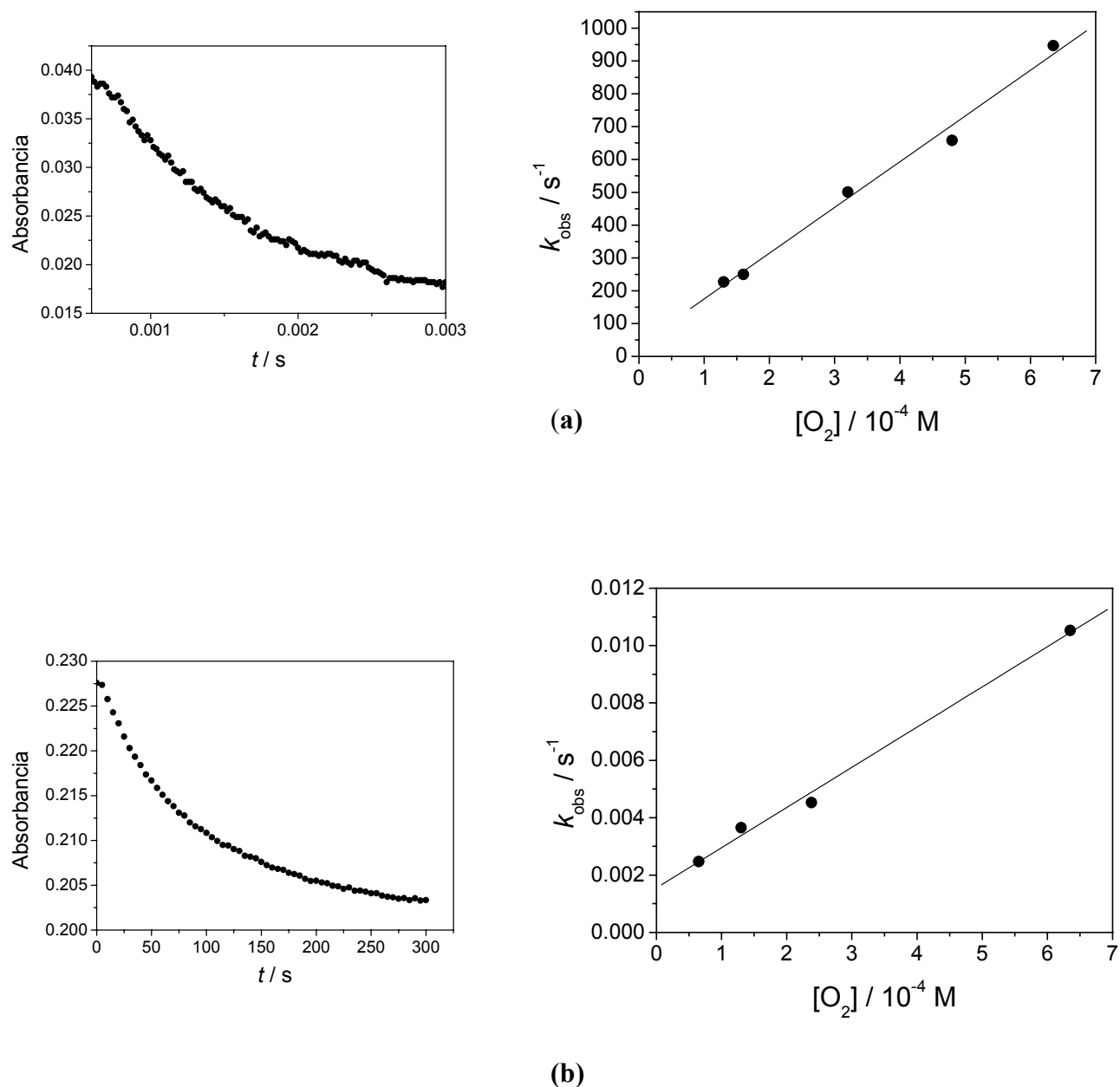


Figura 4.3. Cinética de reoxidación con O_2 de nitrosilos reducidos.

(a) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$: traza cinética a 347 nm ($[\text{Complejo}] \sim 9 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{O}_2] \sim 6,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) y efecto de la concentración de O_2 ; **(b)** $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$: traza cinética a 258 nm ($[\text{Complejo}] \sim 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] \sim 6,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) y efecto de la concentración de O_2 .

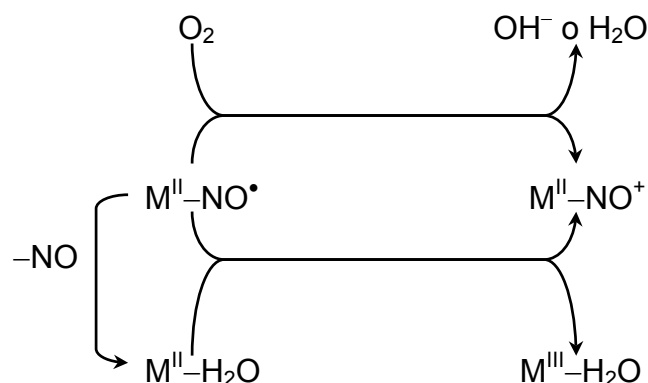
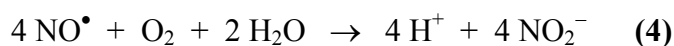


Figura 4.4. Esquema de reacciones posibles en la oxidación con O_2 de nitrosilos $\{\text{MNO}\}^7$, mostrando la posible catálisis mediante el acuo-complejo; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ (ver en el texto).

Para que hubiera catálisis, deberían sucederse dos procesos con velocidades dentro del intervalo de las medidas de la oxidación. Por un lado, la disociación del NO^\bullet en $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$, y por otro, la oxidación del respectivo acuo-complejo, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$, de Fe^{II} a Fe^{III} . Para el primer proceso se ha medido $k_{-\text{NO}}$ del orden de 10^{-5} s^{-1} para el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$, en el intervalo de pH 6-10.⁸ Este bajo valor permite anticipar una bajísima concentración del acuo-complejo. Respecto al segundo proceso, debe considerarse que el potencial redox para la cupla $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ es 0,15 V (vs. calomel) en $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$. Esta especie, si bien es oxidable por O_2 , lo hace solamente mediante un proceso que debe ser catalizado por iones ferrosos.¹⁹ Como conclusión, y vista la rápida oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ observada en este trabajo, se descarta un posible mecanismo catalítico en la reacción con O_2 .

Los resultados experimentales nos conducen a formular una propuesta mecanística que tiene como punto de partida los análisis efectuados en la literatura para la reacción del NO^\bullet con O_2 , ambos disueltos en solución acuosa. Diversos autores han estudiado esta reacción en condiciones variables de pH, agregado de buffer fosfato, y presencia de sustratos reductores competitivos⁹⁻¹² La estequiometría hallada es:

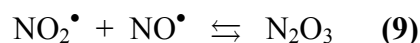
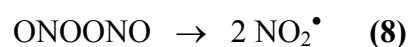
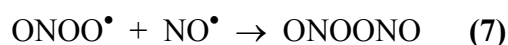
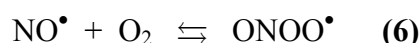


Todos los trabajos coinciden en la siguiente ley de velocidad, en condiciones de exceso de O₂ respecto a NO•:

$$-\frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}^\bullet]}{dt} = k_5 [\text{NO}^\bullet]^2 [\text{O}_2] \quad (5)$$

donde $k_5 = 2,88 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

En el trabajo más reciente, Goldstein y Czapski⁹ efectuaron un análisis crítico de las diferentes propuestas mecanísticas realizadas por otros autores.¹⁰⁻¹⁴ Concluyen que el primer paso es una reacción de equilibrio que genera un intermediario 1:1 entre NO• y O₂ (ec. 6), el cual puede ser descrito como el radical nitrosildioxilo, ONOO•, o bien como un aducto débil, NO...O₂ (existe ambigüedad en estas dos alternativas). Este intermediario puede volver a los reactivos iniciales (baja estabilidad del aducto) o bien reaccionar con otro NO• para producir un segundo intermediario, el dímero ONOONO (ec. 7), el cual puede disociarse para generar dos radicales NO₂• (ec. 8). Estos radicales pueden generar N₂O₃ por vía de su reacción con NO• (ec. 9), hidrolizando luego a nitrito, que es el producto final (ec. 10).



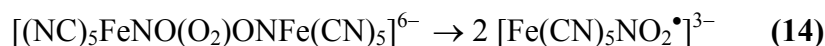
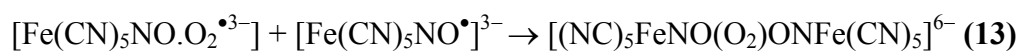
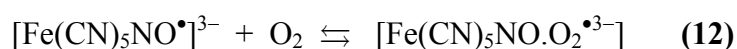
Suponiendo que la formación del ONOONO es la etapa determinante, o proponiendo estado estacionario para el primer intermediario (aducto), Goldstein y Czapski obtienen la expresión:

$$-d[\text{NO}^\bullet]/dt = 4 k_6 k_7 [\text{O}_2] [\text{NO}^\bullet]^2 / (k_{-6} + k_7 [\text{NO}]) \quad (11)$$

donde k_6 y k_7 son las constantes de velocidad de las reacciones respectivas. Bajo la condición $k_{-6} > k_7 [\text{NO}^\bullet]$ (reacción 7 lenta), la expresión anterior se reduce a la ley de velocidad observada (ec. 5), o sea $k_5 = k_6 \times k_7 / k_{-6}$.

Los autores mencionados exploraron la incidencia del agregado de distintos sustratos reductores -por ejemplo, hexacianoferrato(II)- que pueden actuar competitivamente frente a los posibles intermediarios. También exploraron los efectos de pH y concentración de fosfatos. La conclusión es que, según el sustrato agregado, tanto ONOONO como NO_2^\bullet o N_2O_3 pueden actuar como intermediarios oxidantes efectivos durante la autoxidación del NO^\bullet . En un resultado relevante para nuestro trabajo, concluyen que al agregar hexacianoferrato(II), el intermediario oxidante NO_2^\bullet es el dominante, lo cual se relaciona con la discusión que efectuamos a continuación.

Sobre la base de la estequiometría hallada en nuestras condiciones para la oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ (ec. 1), y la ley de velocidad observada en exceso de O_2 , (ec. 3) postulamos un mecanismo adaptado, que se relaciona con el propuesto anteriormente para el NO^\bullet libre:



Con el esquema de reacciones (12)-(15) (que es consistente con la estequiometría hallada, ec. 1) se está proponiendo una sucesión de reacciones similar a la anterior, reemplazando la especie NO^\bullet por el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$. Los intermediarios libres antes propuestos involucran ahora especies coordinadas al fragmento $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$. En consecuencia, la reacción (15) expresa la formación del producto final, nitroprusiato, sobre la base de reconocer que la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^\bullet]^{3-}$ debe ser fuertemente oxidante y reaccionar rápidamente con el reactivo inicial. En efecto, en el trabajo de Goldstein y Czapski se midió independientemente la reacción del radical NO_2^\bullet con hexacianoferrato(II), $k = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La constante de velocidad de reacción del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^\bullet]^{3-}$ con el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ (ec. 15) debe ser por lo menos del mismo orden de magnitud.

Algo más detalladamente, en el primer equilibrio **(12)** se propone la formación de un intermediario similar al postulado para la reacción entre NO• y O₂. El proceso continúa con la reacción **(13)**, donde también el nuevo intermediario resulta similar al anterior, ONOONO, y con la reacción **(14)**, donde se generan los radicales NO₂• coordinados. En el presente estudio, no es posible discriminar entre los diferentes intermediarios expuestos. No obstante, puede descartarse la formación de N₂O₃ (cf. ec. **9**) pues tanto los intermediarios coordinados ONOONO como NO₂• deben oxidar rápidamente al [Fe(CN)₅NO•]³⁻ para formar el producto final, nitroprusiato.

Aún dentro de las analogías en los esquemas de reacciones sucesivas del NO• libre y coordinado, debe justificarse que en el presente caso la reacción es bimolecular, y no termolecular como en el caso del NO• libre. Al aplicar el tratamiento de estado estacionario para las reacciones **(12)-(15)**, resulta la ec. **(16)**,

$$-d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}]/dt = 4 k_{12} k_{13} [\text{O}_2] [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}]^2 / (k_{-12} + k_{13}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}])$$

en la cual se puede postular que $k_{13} \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}] > k_{-12}$, resultando una expresión de primer orden en cada reactivo, consistente con la ley cinética observada ($k_{12} = k_3$):

$$-d [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}] / dt = 4 k_{12} [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{\bullet 3-}] [\text{O}_2] \quad (17)$$

Más allá de permitir explicar el cambio de orden, la anterior propuesta implica que el aducto formado en la reacción **(12)** es estable respecto a su disociación, comparado con su rápida reacción con el reactivo inicial, (ec. **13**), la cual implica una unión de dos radicales. Que el aducto [Fe(CN)₅NO.O₂•³⁻] sea más estable que el que forma el NO• libre con O₂ (ec. **6**) parece plausible, visto que el NO• coordinado adquiere una geometría angular en el [Fe(CN)₅NO•]³⁻, y que el electrón desapareado está fuertemente localizado en el átomo de N, tal como se evidencia en los estudios de EPR y en cálculos de DFT.²⁰ Por el contrario, el electrón está más delocalizado en el NO• libre. Un aporte complementario relacionado con el valor de k_{12} está dado por la simulación que efectuaron Goldstein y Czapski en el esquema de reacciones propuesto, estimando un valor del orden de 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ para k_6 . Este número resulta

notoriamente concordante con nuestro valor medido de k_3 , y sustenta la validez del esquema **12-15**.

Es interesante discutir el mecanismo propuesto con relación a las propiedades del O₂ como oxidante. Los mecanismos a través de los cuales el O₂ actúa como tal han sido y siguen siendo muy estudiados en la literatura.²¹ Sin pretender extender este tipo de análisis, es aceptado el hecho de que la inercia del O₂ para actuar como oxidante de 4e⁻, en pasos sucesivos de 1 e⁻ mediante mecanismos de esfera externa, va asociada con el fuerte carácter endergónico del primer paso de conversión de oxígeno a superóxido ($E^\circ = -0,33$ V vs. ENH). Esta inercia puede ser superada mediante la coordinación del O₂ a iones metálicos, o mediante algún tipo de mecanismo asociativo (formación de aducto) como el que se postula en este trabajo. Es muy pertinente en este sentido comparar con lo que ya sabemos acerca de la química de los cianoferratos. En efecto, se ha observado que el O₂ no reacciona con el [Fe(CN)₆]⁴⁻, ni tampoco lo hace con otros [Fe^{II}(CN)₅L]³⁻ (L = NH₃, py, H₂O, etc.) (nótese que estos complejos son diamagnéticos).⁷ El O₂ no puede reaccionar por sucesivos pasos de 1 e⁻ por esfera externa, y ello se debe que los E° de los pares Fe^{III/II} están alrededor de 0,4 - 0,6 V (vs. ENH) (ver antes el E° del par O₂/O₂⁻). Lo anterior sugiere que en el [Fe^{II}(CN)₅NO•]³⁻ el ataque del O₂ debe involucrar necesariamente al grupo NO• coordinado, tal como se ha propuesto aquí. Estos comentarios son además consistentes con el hecho de que el H₂O₂ no es reactiva frente al [Fe(CN)₅NO•]³⁻. El hecho de que el O₂ pueda ejercer su acción oxidante sin la generación de especies intermediarias altamente reactivas como el superóxido o el peróxido es altamente relevante en biología. Por otra parte, es sabido que el NO• activa a la guanilato ciclasa por coordinación, generando un complejo de Fe^{II}-NO• muy estable (disociación lenta del NO•), y liberando histidina para disparar la acción hipotensiva) La pregunta es: cuál es el mecanismo que utiliza la enzima para volver rápidamente al estado basal? Siendo que la disociación del NO• es lenta, un mecanismo de oxidación como el aquí propuesto resulta muy atractivo (sea con O₂ u otros oxidantes externos).

Finalmente, corresponde analizar otros resultados acerca de la influencia de la fuerza iónica y los parámetros de activación. En el primer caso, la invariancia de k observada es consistente con la operatividad de un mecanismo asociativo, en la reacción de una especie cargada con una neutra.²² En cuanto a los valores de los parámetros de activación, es difícil extraer interpretaciones significativas; no obstante,

cabe mencionar que valores muy similares ($\Delta H^\ddagger = 45,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 8 \text{ u.e.}$) fueron obtenidos por Toma para la reacción de oxidación del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ por el O₂, catalizada por Fe²⁺ (mecanismo asociativo).¹⁹

(b) Oxidación de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$. Un análisis de la dependencia de k_{obs} a 25 °C con la [O₂] para la reacción del ion $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$, también en condiciones de pseudo-primer orden, resultó en una constante de segundo orden de $(3,5 \pm 0,2) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Figura 4.3.b**).

Tal como se hiciera con el complejo anterior, se descarta también la operatividad de un mecanismo catalítico que involucre la acuación del complejo. Para el $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$, la constante de disociación no ha sido medida; sin embargo, se observó que el producto reducido es estable al menos durante 5 h en HClO₄ 0,1 M y atmósfera inerte (ver Cap. 3), por lo cual cabe estimar también una $k_{-\text{NO}} < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Por su parte, el potencial de Ru^{III/II} en el ion $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ a pH 1 es 0,71 V (en ambos casos vs. Ag/AgCl). Este último dato ha sido confirmado por VC y por espectroelectroquímica (**Figura 4.5**). A modo de confirmación directa, el $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ mostró ser estable al aire por varias horas.

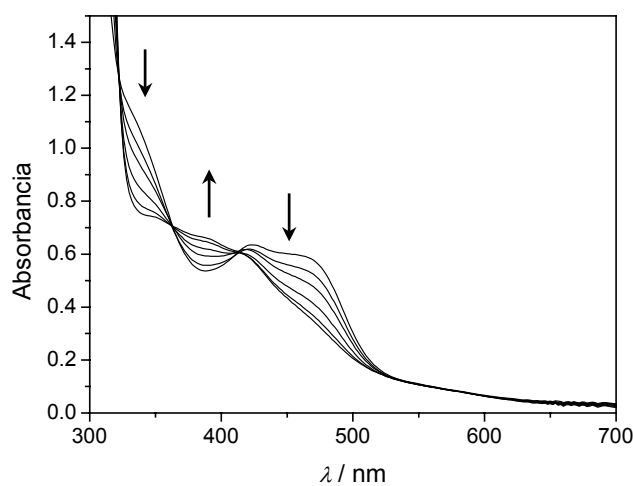


Figura 4.5. Espectroelectroquímica (oxidación) del complejo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ en HClO₄ 0,1 M. El ajuste de la curva A (338 nm) vs. E resulta en $E^{\circ'}(\text{Ru}^{\text{III/II}}) = 0,71 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)

La constante de velocidad arriba explicitada presenta un valor 5 órdenes de magnitud menor que el valor discutido anteriormente para el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$. En un primer análisis comparativo, puede suponerse que el esquema mecanístico propuesto para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ sigue siendo válido para el complejo de Ru. Esta aproximación deberá ser eventualmente puesta en cuestión cuando se estudien un mayor número de complejos nitrosilados en sus reacciones con O_2 . Si se considera la gran diferencia de potenciales $E_{\text{NO}^+/\text{NO}^\bullet}$ para los dos compuestos ensayados (-0,29 y 0,31 V, vs. Ag/AgCl, para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$, respectivamente), se advierte que el complejo nitrosilado de rutenio es apreciablemente más oxidante, o en otros términos, una mayor estabilidad relativa del NO^\bullet vs NO^+ en dicho complejo. La mayor constante de velocidad para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ resulta así consistente con lo anterior, pues el O_2 es electrofílico. Razonando en términos del modelo de Marcus, es previsible que el O_2 reaccione más rápido con el complejo nitrosilado más reductor. En consecuencia, los resultados parecen sugerir una correlación entre las constantes de velocidad y los potenciales redox de los pares $\text{NO}^+/\text{NO}^\bullet$ en los complejos. El valor similar que se ha medido para la reacción del O_2 con el ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^\bullet]^{2+}$,⁶ en comparación con el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$, es muy consistente con este primer análisis, pues los potenciales redox de ambos pares también son similares (-0,12 para el primero, vs. calomel). Esto concuerda también con el hecho de que los complejos hémicos nitrosilados de relevancia biológica presentan en general potenciales positivos (alrededor de 0,3-0,5 V vs. calomel),²³ tal el caso de MbNO. La lenta reacción observada para este último complejo con O_2 podría entonces relacionarse con los resultados aquí presentados para el complejo de Ru. Sin embargo, el bajo valor de constante observada con la MbNO ha sido atribuido a una previa disociación del NO^\bullet , antes que a su reacción con el O_2 externo, tal como anticipáramos en la Introducción a este capítulo.

4.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se presenta un estudio mecanístico de reacciones del O_2 con dos complejos conteniendo NO^\bullet . Se trata de estudios pioneros en la literatura, que sólo registra estudios similares para las reacciones del NO^\bullet libre. Los estudios son de

notoria relevancia biológica, visto el amplio uso del nitroprusiato en los cuadros hipertensivos. En ese sentido, el presente trabajo muestra que en ambiente aeróbico, el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$, eventualmente generado *in situ* por la acción de reductores biológicos (ej., tiolatos) luego de la inyección del nitroprusiato, puede ser rápidamente reoxidado, con una velocidad que debería competir favorablemente con otros modos de decaimiento del NO• coordinado.²⁴ Los estudios muestran también una proyección más general, en el sentido de que suministran los primeros datos para entender qué factores controlan la autoxidación de NO• coordinado a diferentes centros metálicos. Nuevamente, la relevancia biológica es prospectivamente crucial, pues varias hemoproteínas estabilizan al NO• coordinándolo a Fe(II). Estas especies son muy estables respecto a la pérdida del NO•, pero poco es lo que se conoce acerca de su reactividad, en particular frente a una especie tan bio-relevante como el O₂.

4.5. REFERENCIAS

- (1) Frantz, S.; Sarkar, B.; Sieger, M.; Kaim, W.; Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; Zalis, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2902-2907.
- (2) Lim, M. D.; Lorkovic, I.; Ford, P. C. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 151-165.
- (3) Beckman, J. S. In *Nitric Oxide, Principles and Actions*; J. Lancaster, J., Ed.; Academic Press, 1996; p Cap. 1.
- (4) Ford, P. C.; Lorkovic, I. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 993-1017.
- (5) Andersen, H. J.; Skibsted, L. H. *J. Agric. Food. Chem.* **1992**, *40*, 1741-1750.
- (6) Armor, N. J.; Hoffman, M. Z. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 444-446.
- (7) Olabe, J. A. *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *55*, 61-126.
- (8) Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4179-4189.
- (9) Goldstein, S.; Czapski, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12078-12084.
- (10) Pires, M.; Rossi, M. J.; Ross, D. S. *Int. J. Chem. Kin.* **1994**, *26*, 1207-1227.
- (11) Awad, H. H.; Stanbury, D. M. *Int. J. Chem. Kin.* **1993**, *25*, 375-381.
- (12) Wink, D. A.; Darbyshire, J. F.; Nims, R. W.; Saavedra, J. E.; Ford, P. C. *Chem. Res. Toxicol.* **1993**, *6*, 23-27.
- (13) Lewis, R. S.; Tanenbaum, S. R.; Deen, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3933-3939.
- (14) McKee, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1629-1637.
- (15) Cheney, R. P.; Simic, M. G.; Hoffman, M. Z.; Taub, I. A.; Asmus, K. D. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2187-2192.
- (16) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 75 ed.; CRC Press, 1995.
- (17) Gomes, M. G.; Davanzo, C. U.; Silva, S. C.; Lopez, L. G. F.; Santos, P. S.; Franco, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *4*, 601-607.
- (18) Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5417-5425.
- (19) Toma, H. E. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *15*, 205-211.
- (20) Wanner, M.; Scheiring, T.; Kaim, W.; Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Zalis, S.; Baerends, E. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5704-5707.

- (21) Ingraham, L. L.; Meyer, D. L. In *Biochemistry of Dioxygen*; Plenum Press: New York, 1985.
- (22) Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; 2 nd. ed. Weinheim, 1991.
- (23) Ford, P. C.; Fernandez, B. O.; Lim, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, *105*, 2439-2456.
- (24) Roncaroli, F.; van Eldik, R.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2781-2790.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

El presente trabajo se focaliza en aspectos sintéticos y de reactividad de metalonitrosilos del grupo 8 (Fe, Ru y Os). La importante función del monóxido de nitrógeno, NO, en los sistemas biológicos (principalmente en el control de la presión sanguínea, neurotransmisión y respuesta inmune) es hoy motivo de intenso estudio. Los aportes desde la química de coordinación se justifican porque la producción, transporte y utilización bioquímica del NO en mamíferos está ligada principalmente al rol del hierro. Por otra parte, el NO[•], junto con sus formas redox-interconvertibles NO⁺ y NO⁻, son intermediarios cruciales en los procesos de nitrificación-denitrificación que ocurren en los suelos convirtiendo amoníaco en nitratos y viceversa, procesos que suelen ser mediados por hierro y cobre. Los resultados aquí expuestos comprenden tres aproximaciones diferenciadas, que tienen como elemento común la *reactividad redox* del grupo nitrosilo *coordinado*.

En primer lugar, y en el marco de la utilización de compuestos de coordinación como transportadores y/o donores de NO[•], se presenta un estudio de fotoliberación del mismo en la serie de complejos [M(CN)₅NO]²⁻ (M = Fe, Ru, Os). Mediante técnicas de detección electroquímica de NO[•], fotólisis de destello y espectroscopía optoacústica inducida por láser, se indaga acerca de cómo el cambio del metal central y eventualmente de los coligandos determinan la fotoliberación del NO[•]. El descenso en el rendimiento cuántico de producción de NO[•] al ir del Fe al Os es adjudicado a la fuerza creciente del enlace M^{III}-NO[•] (formado en la irradiación), que condiciona su ruptura y la labilización del NO[•]. Esta última está probablemente ligada a una formación previa activada de isómeros de enlace (η²-NO e isonitrosilo, ON) en la escala de tiempo menor a los nanosegundos.

En segundo lugar, y visto que las propiedades electrónicas, estructurales y reactivas de los complejos nitrosilados son fuertemente influenciadas tanto por la naturaleza del metal central como de los coligandos, se ha comenzado con la síntesis y caracterización de una nueva familia, [Ru^{II}(tpm)(4,4'-(X₂)bpy)NO]³⁺. Los compuestos con X = H y CH₃ presentados en este trabajo han resultado ser similares, pero la sustitución de la bpy o aún del tpm con otros fragmentos puede resultar en cambios significativos de las propiedades del fragmento RuNO.

Con el $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ se ha realizado una caracterización estructural completa (cristalografía, espectrofotometrías UV-vis, IR y RMN, electroquímica y espectroelectroquímica, cálculos teóricos). Se comprueba además que el fragmento RuNO es uno de los electrófilos más fuertes dentro del conjunto de complejos relacionados, dados los altos valores de las constantes cinética y de equilibrio en la reacción de adición del OH^- . Consistente con la asignación de la especie reactiva como NO^+ , se encontró fotoactividad, con liberación de NO^\bullet . Por último, se realizó una caracterización de la especie reducida con $1 e^-$, $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$, mediante espectroscopías UV-vis (medio acuoso), IR y EPR (medio orgánico). Los resultados indican la presencia del NO^\bullet coordinado, el cual resulta ser muy estable respecto a la disociación del Ru.

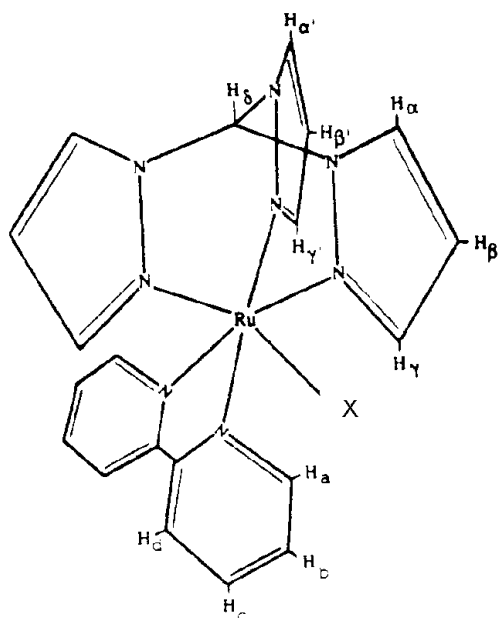
Finalmente, vista la posible presencia simultánea de iones metálicos de transición, NO^\bullet y O_2 en los fluidos biológicos, se incluye el estudio de reacciones de especies conteniendo $[\text{M}(\text{NO}^\bullet)]$ con el O_2 , comprendiendo a dos iones bastante diferentes, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$. Ellos han sido generados *in situ* mediante reductores apropiados en medio acuoso. Sorprendentemente, se ha observado una constante de velocidad cinco órdenes de magnitud mayor en el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^\bullet]^{3-}$ que en el $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{NO}^\bullet]^{2+}$, en sendas reacciones de primer orden en cada reactivo. Para el primero, se halló una estequiometría de reducción completa del O_2 a H_2O , con formación de nitroprusiato como único producto nitrosilado. Se relaciona este comportamiento con la gran diferencia en los potenciales de las cuplas $\text{MNO}^+/\text{MNO}^\bullet$ ($-0,29$ y $0,31$ vs. Ag/AgCl , respectivamente) y con el carácter electrofílico del O_2 . La propuesta mecanística se relaciona con estudios previos de la reacción termolecular del NO^\bullet libre con el O_2 , involucrando la formación de un aducto inicial e intermediarios radicalarios muy reactivos. Este estudio pionero permite visualizar un abordaje sistemático de las reacciones del NO^\bullet coordinado con el O_2 y otros oxidantes. La información sobre la reactividad del NO^\bullet , y sobre todo del NO^- , muestra notorias falencias en la literatura, contrastando con el amplio estudio que han merecido las reacciones del NO^+ .

Apéndice

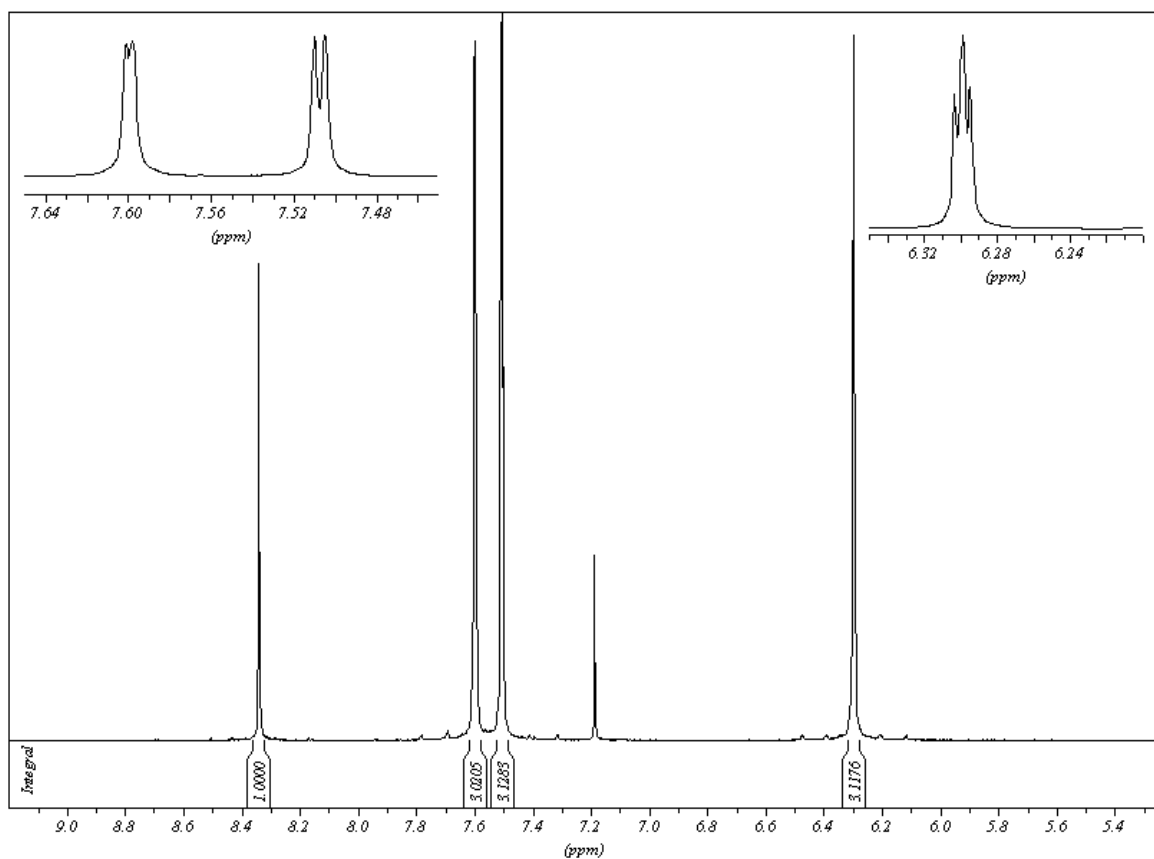
Apéndice

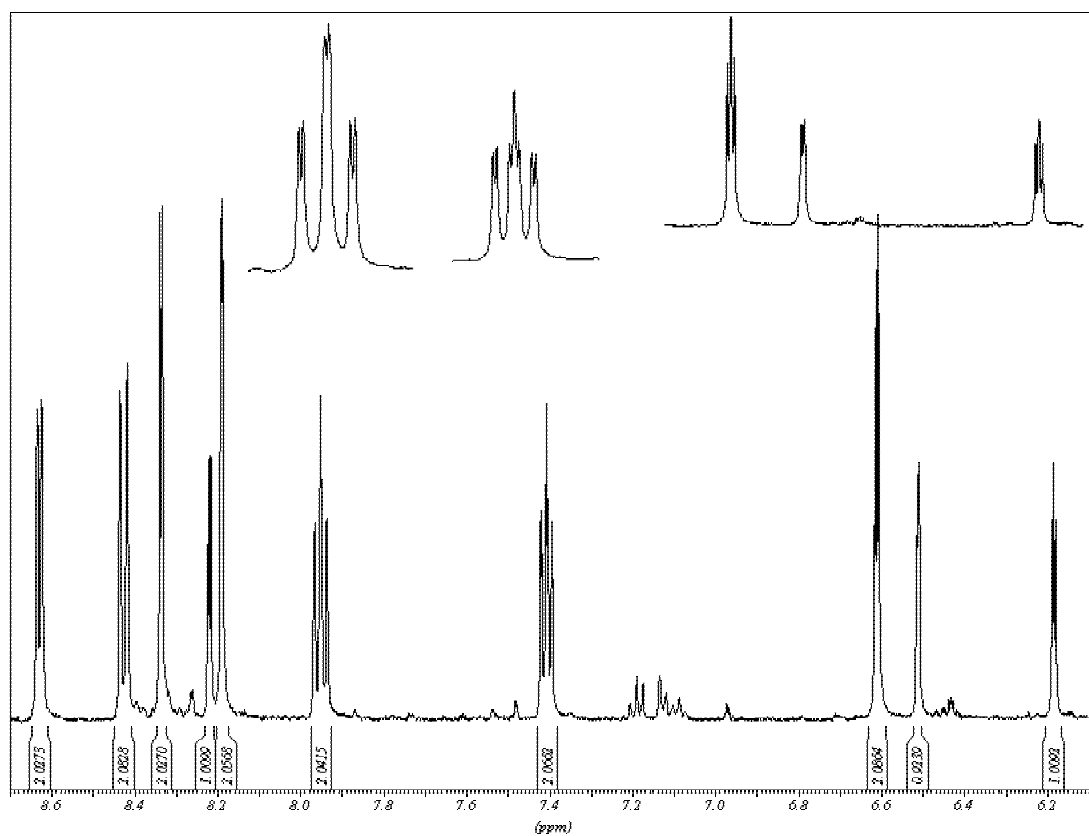
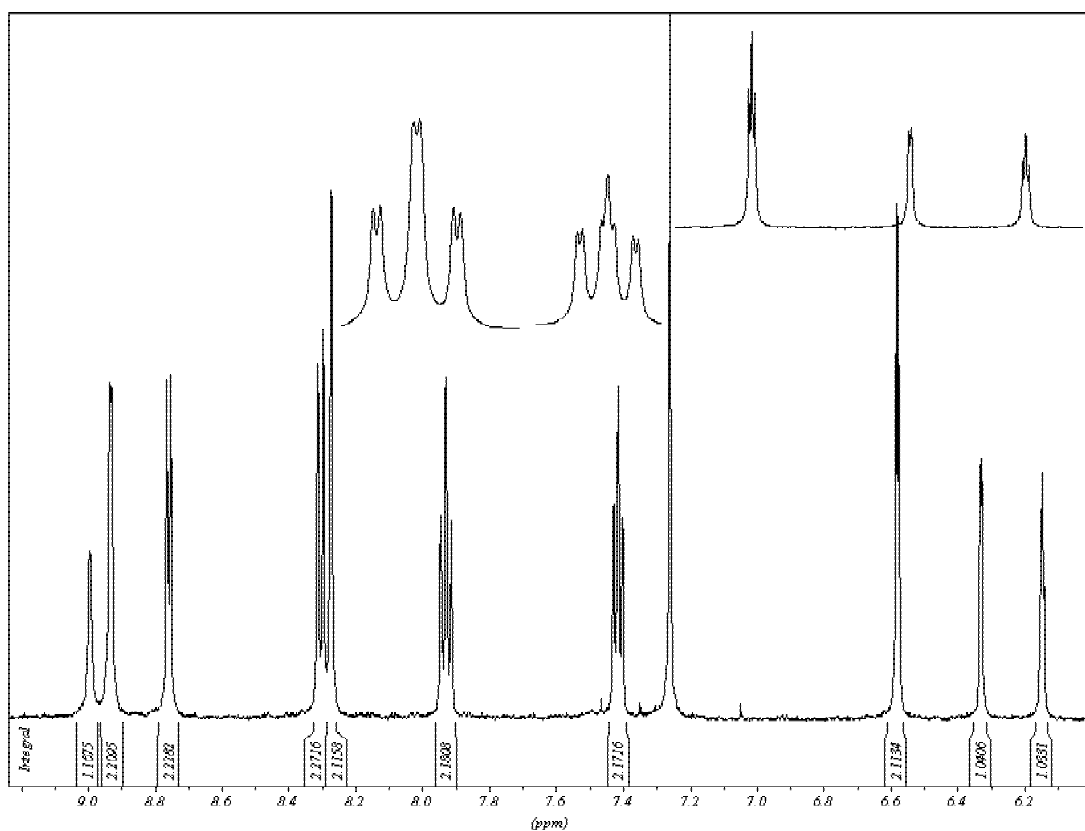
Espectros de RMN-¹H para tpm y [Ru(tpm)(bpy)X]ⁿ⁺ (X = Cl⁻, H₂O, NO₂⁻ y NO⁺).

Código de asignación y zona aromática del espectro.

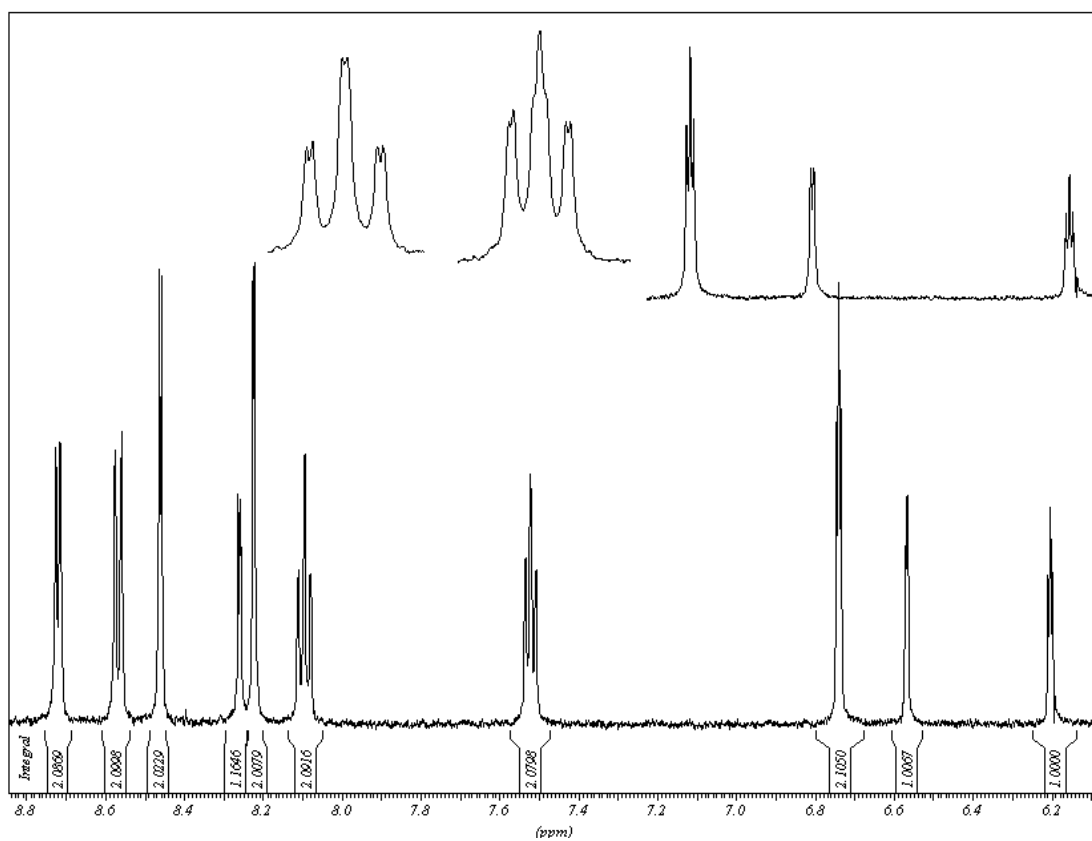


(1) Tris(1-pirazolil)metano (tpm) / CDCl₃.

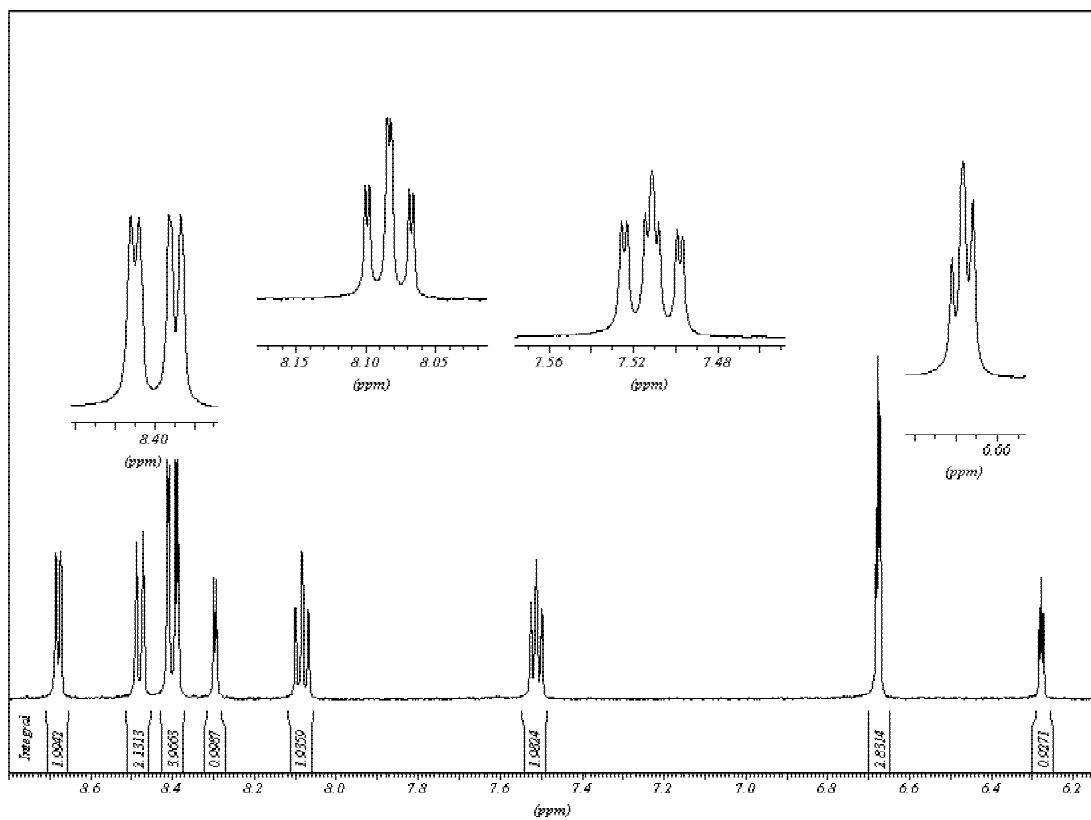


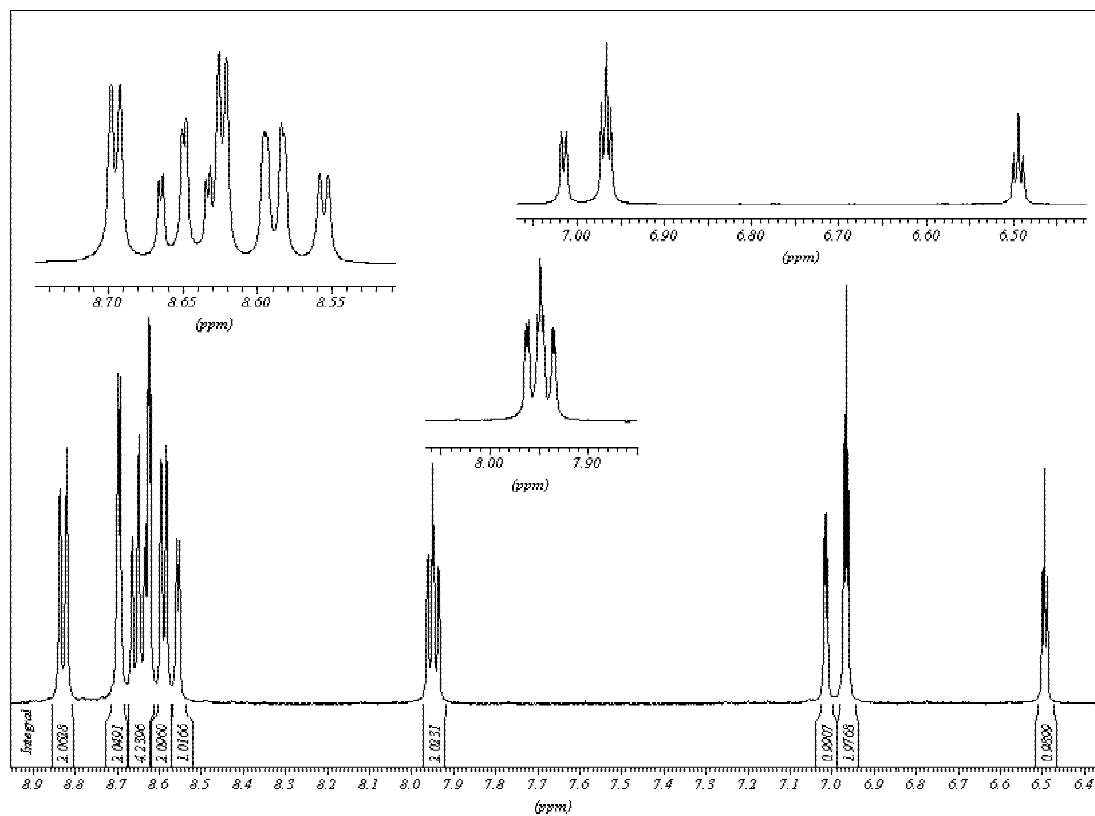
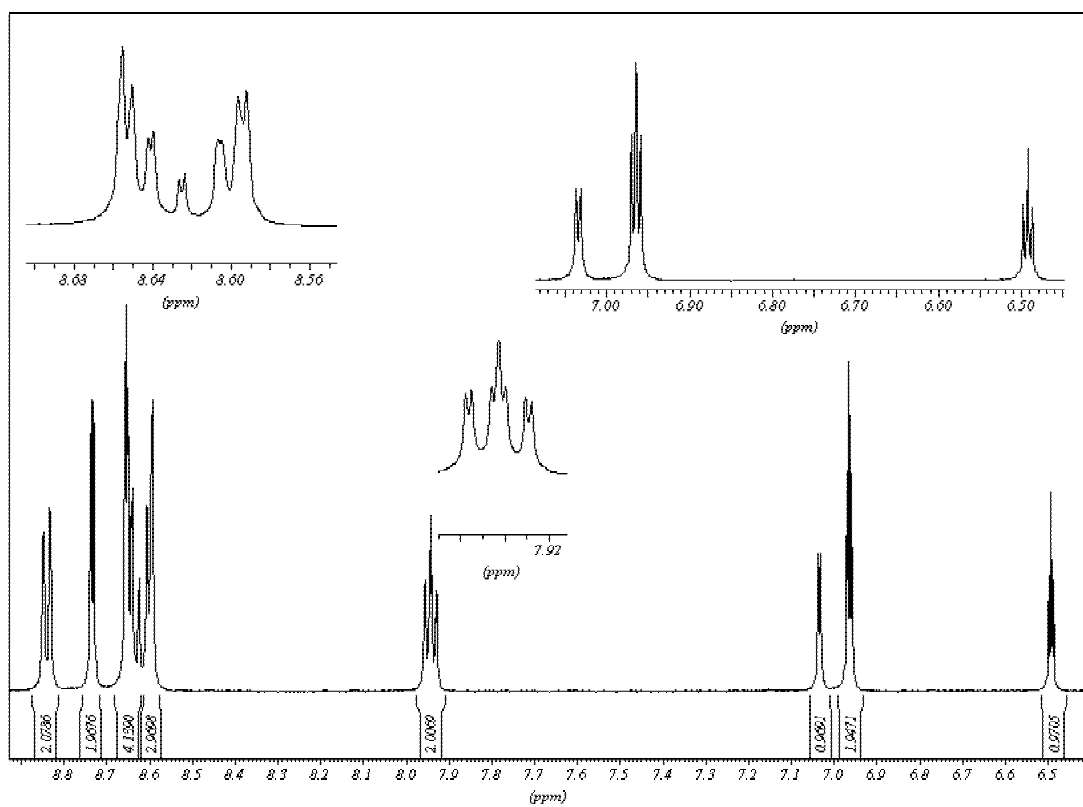
(2) [Ru^{II}(tpm)(bpy)Cl](ClO₄)·H₂O / Acetonitrilo-d₃.**(3) [Ru^{II}(tpm)(bpy)Cl]Cl·2H₂O / CDCl₃.**

(4) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 / \text{D}_2\text{O}$.



(5) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4) / \text{Acetonitrilo-}d_3$.



(6) [Ru^{II}(tpm)(bpy)(NO)](PF₆)₃ / Acetonitrilo-d₃.**(7) [Ru^{II}(tpm)(bpy)(NO)](ClO₄)₃·0,5H₂O / Acetonitrilo-d₃**

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento:

Al Dr. José A. Olabe, por la dirección de esta tesis, por su dedicación y continua búsqueda de ideas.

A la Dra. Silvia E. Braslavsky, por haber sido codirectora y guía en Mülheim, Alemania.

A mis compañeros de laboratorio en Buenos Aires: Marcia, Zulema, Vicente, Andrés, María Ana, Florencia, Diego, Valeria y el Dr. Fabio Cukiernik, por el cálido ambiente y las ganas constantes de mejorar el lugar de trabajo.

A Julián, junto al que disfruté del trabajo en equipo (aún en pleno Enero).

A mis compañeros de laboratorio y oficina en Mülheim: Ingolf (de Alemania), Edwin (de Singapur), Julieta y Daniel (de Argentina), Toby (de Australia), Victor y Laura (de España), así como a las técnicas del grupo, por compartir el día a día en el labo y en la experiencia de ser extranjero.

A F. Pina, por la síntesis de los macrociclos; a R. Baggio, por la cristalografía; al laboratorio del prof. W. Kaim y Leo, por el EPR; a Rober, por prestarme sus electrodos de NO y afines; a Leo por la ayuda con los cálculos teóricos.

A toda la gente linda de distintos grupos y de todas partes del mundo que conocí en el Max-Planck Institut für Bioorganische Chemie; especialmente a Uli y Mersedeh, Marion y Bernd, Ricardo, los chicos del “cluster Indio”, Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill, Eva Rentschler, Frank Neese (Wieghardt’s group), Tàmas, Johannes, Pablo y Ana Laura (Kohlenforschung), por compartir charlas, cenas y su propia cultura (alemanes y extranjeros) y que hicieron de mi estadía en Alemania una experiencia enriquecedora e inolvidable.

A mis compañeros y profesores de los cursos de la Volkshochschule en Mülheim y Essen, por lo divertido que fue estudiar Alemán en Alemania.

A Paula, Luis y Leo, por compartir su experiencia en el laboratorio, pero sobre todo su entusiasmo por la profesión.

A Ari, Ceci, Rober y Vera, por las cenas y reuniones de estos años.

A mis colegas docentes y a los alumnos, con quienes compartí la experiencia de enseñar y aprender.

Al Vasco, Silvia, Leo y Julián, por haberme ayudado a corregir este manuscrito.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Universidad de Buenos Aires) y del Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie (Max-Planck Gesellschaft), ámbitos donde se desarrolló este trabajo.

A CONICET y DAAD por las becas que me permitieron la realización de esta tesis y a los organismos que financiaron los proyectos.

A mis compañeros del DQIAyQF/INQUIMAE. Especialmente a María Ana, Andi, Marcia, Pablo, Meli, Martín, Nati, Ariel y Marina por su amistad; por los cafés, almuerzos y charlas (de trabajo y de la vida) compartidas.

A mis padres, mi hermana, Nano, Vicky y Caro, a quienes siempre sentí cerca, ya fuera en este *o el otro lado del charco*.

A Leo, por haberme dado ánimo y acompañado cada día de este “viaje”.