

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Diazotación de aminas por complejos de NO

Autora
Natalia Escola

Director
Fabio A. Doctorovich

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

2005

RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudia la estabilización por coordinación de iones diazonio (alifáticos y aromáticos) y de sus intermediarios de formación (nitrosaminas primarias) empleando complejos nitrosilados de rutenio e iridio. Para ello se estudia la reacción de diazotación de aminas por complejos de nitrosilo introduciendo variantes en el metal del complejo, en los ligandos y en los sustituyentes de las aminas. Los productos obtenidos poseen diferentes grados de estabilidad. En los casos en los que el producto es muy lábil, se caracterizan sus productos de descomposición y se estima el grado de estabilización en base a la proporción entre productos que no han sufrido reordenamiento del carbocatión y los que sí se han reordenado. En los casos en los que los productos son estables, se desarrolla una intensa caracterización espectroscópica. En ambos casos, se obtiene información relevante acerca del mecanismo de la diazotación. Se comparan los resultados para los diferentes complejos y aminas y en la mayoría de los casos se avalan los resultados experimentales con cálculos computacionales.

Además, como uno de los complejos ensayados, el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, presentaba algunas peculiaridades y no se encontraba completamente caracterizado, se dedica parte de la atención a completar dicho estudio.

Por último, se ejemplifica el elevado carácter electrofílico del nitrosilo caracterizado desarrollando una reacción con un alqueno, el dicitlopentadieno, analizando el producto obtenido.

Palabras clave: metales de transición, rutenio, iridio, complejo, nitrosilo, amina, nitrosamina, diazoico, diazoato, diazonio, diazotación, nitroso, estructura cristalina.

ABSTRACT

In this work it is studied the stabilization of diazonium (aliphatic and aromatic) ions by coordination and its reaction intermediates (primary nitrosamines) employing nitrosylated complexes of ruthenium and iridium. For this purpose, the diazotization of amines by NO complexes was investigated introducing changes at the metal center, the ligands and the amine substituents. The products have different stabilities. In those cases in which the product is labile, its decomposition products were characterized and the degree of stabilization was estimated in terms of the proportion of reorganized to not reorganized products. In the cases when stable products could be isolated, an intense spectroscopic characterization was developed. In both cases, it was obtained information relevant to the diazotization mechanism. Results for different complexes and amines are compared and in most cases experimental results were reinforced by the correspondent simulation.

Moreover, as the assayed $K[IrCl_5NO]$ presented some peculiarities and was not completely characterized, part of the attention was destined to complete this study.

Finally, the high electrophilic character of the nitrosyl is exemplified by reaction with an alkene, dicyclopentadiene, characterizing analyzing the obtained product.

Keywords: transition metals, ruthenium, iridium, complex, nitrosyl, amine, nitrosamine, diazoic, diazoate, diazenido, diazonium, diazotization, nitroso, crystal structure.

INDICE

INTRODUCCION	1
Bioquímica del NO	2
Química de coordinación del NO	5
Reactividad del NO	8
La "técnica"	11
Objetivos generales	13
 CAPITULO 1	
<i>Estabilización de iones diazonio alifáticos por coordinación</i>	15
<u>Introducción</u>	15
<u>Experimental</u>	17
<u>Resultados y discusión</u>	19
Estabilidad de los iones diazonio libres	19
Geometrías de coordinación calculadas	21
Estabilización por complejación: resultados experimentales	24
Estabilización por complejación: resultados computacionales	30
Reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con 2,2,2,-trifluoroetilamina	33
Reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con bencilamina	34
<u>Conclusiones</u>	36
 CAPITULO 2	
<i>Estabilización de iones diazonio aromáticos por coordinación</i>	37
<u>Introducción</u>	37
<u>Experimental</u>	38
<u>Resultados y discusión</u>	41
Reacción de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con <i>p</i> -anisidina	41
Reacción de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con <i>o</i> -dianisidina	42
Reacción de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con <i>p</i> -aminopiridina	50
<u>Conclusiones</u>	51
 CAPITULO 3	
<i>Caracterización del atípico nitrosilo: $[\text{IrCl}_5\text{NO}]$</i>	53
<u>Introducción</u>	53
<u>Experimental</u>	55
<u>Resultados y Discusión</u>	60
Espectroscopía UV-Visible	60
Espectroscopía FTIR	60
Investigación teórica de la interacción electrónica...	
...del $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$ con diferentes especies	63
Espectroscopía RMN	65
Electroquímica	66
Espectroelectroquímica IR	69
Espectroscopía EPR	70
Espectroscopía de difracción de rayos X	72
Espectroscopía RAMAN	78
Investigación teórica del inesperado torcimiento del NO en el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$	81
<u>Conclusiones</u>	86

Capítulo 4	
<i>Reacción de $K[IrCl_5NO]$ con aminas aromáticas</i>	87
<u>Introducción</u>	87
<u>Experimental</u>	89
<u>Resultados y discusión</u>	91
Reacción de $K[IrCl_5NO]$ con <i>p</i> -toluidina	91
Reacción de $K[IrCl_5NO]$ con <i>p</i> -fenilendiamina	101
Reacción de $K[IrCl_5NO]$ con <i>p</i> -aminopiridina	108
Reacción del $K[IrCl_5NO]$ con otras aminas	112
<u>Conclusiones</u>	113
Capítulo 5	
<i>Preparación de un complejo con un ligando C-nitroso</i>	115
<u>Introducción</u>	115
<u>Experimental</u>	117
<u>Resultados y discusión</u>	118
<u>Conclusiones</u>	126
CONCLUSIONES	127

INTRODUCCION

A lo largo de las últimas décadas, el óxido nítrico (NO^{\bullet}) ha despertado un interés creciente entre científicos de distintas disciplinas, quienes han dedicado centenares de estudios para comprender su comportamiento en el ámbito tanto de la bioquímica como el de la química de coordinación. Con el correr de los años se ha logrado relacionar a esta pequeña molécula con una variedad de procesos biológicos tan amplia, que en el año 1992 la revista *Science* decidió premiarla con el título de “molécula del año” (**Figura 1**).¹



Figura 1. Portada de la revista *Science*, 1992, 258, 18/12/1992.

Y semejante distinción que fuera le envidia de otras moléculas, no fue lo último que se dijo del NO . La relevancia de su rol en la fisiología de los organismos quedó más que comprobada en 1998 cuando **Robert F. Furchgott**, **Louis J. Ignarro** y **Ferid Murad** se hicieron acreedores de la mayor distinción posible: el Premio Nobel de Fisiología o Medicina por sus descubrimientos concernientes a “*el óxido nítrico como una molécula transductora de señales en el sistema cardiovascular*”. Estos descubrimientos resultaron trascendentes ya que describen un “nuevo principio en transducción de señales en el organismo humano”: un gas producido endógenamente por una célula que penetra membranas y regula la función de otras células.

En gran medida, la riqueza reactiva del monóxido de nitrógeno se debe a la posibilidad de presentarse en diferentes estados de oxidación: NO^+ (nitrosonio), NO^{\bullet} y NO^- (nitrosilo). Cada una de estas especies presenta propiedades distintivas (**Tabla 1**).

¹ Culotta, E.; Koshland Jr., D. E. *Science*, **1992**, 258, 1862-1865.

Tabla 1. Propiedades de las especies relacionadas al monóxido de nitrógeno.²

Molécula	Número de oxidación del nitrógeno	Longitud de enlace (Å)	Frecuencia IR de estiramiento (cm ⁻¹)
Nitrosonio (NO ⁺)	3+	0.95	2300
Oxido nítrico (NO [•])	2+	1.15	1840
Nitrosilo (NO ⁻)	1+	1.26	1290

Como se observa en la tabla, a medida que aumenta el estado de oxidación, también lo hace su frecuencia IR mientras que el enlace se acorta. En cuanto a su reactividad, a mayor estado de oxidación, mayor es el carácter electrofílico y por lo tanto, su susceptibilidad al ataque por especies ricas en electrones.

Bioquímica del NO

Entre los procesos fisiológicos entre los que se ha involucrado al NO se incluyen:

- relajación vascular y no vascular del músculo liso
- inhibición plaquetaria
- neurotransmisión
- regulación inmune
- muerte celular mediada por apoptosis
- erección peneana

Los mecanismos en estos procesos tienen características comunes:

- la síntesis enzimática del NO por oxidación de L-arginina (en presencia de NADPH y O₂)
- la formación de un complejo hierro-nitrosilo en una hemo-proteína target
- la activación hemo-dependiente de la guanilato ciclasa soluble con la consecuente elevación de los niveles GMPc (3,5-guanosínmonofosfato cíclico) en diferentes tejidos

² Stamler, J. S.; Singel, D. J.; Loscalzo, J. *Science*, **1992**, 258, 1898-1902. (y citas incluidas)

El NO endotelial posee una vida media sumamente corta de 3-5 s debido a la oxidación espontánea a nitrito y nitrato, dos compuestos de actividad biológica muy débil.

Muchas de las tareas regulatorias desempeñadas por el NO se desarrollan en la mitocondria. De hecho, el NO estimula la síntesis (biogénesis) de una nueva mitocondria. Más recientemente, se descubrió que el NO regula la unión y liberación del oxígeno a la hemoglobina. A altas concentraciones, el NO inhibe componentes de la cadena respiratoria incluyendo el sitio de unión al oxígeno de la citocromo oxidasa. Esta habilidad del NO de bloquear reversiblemente la respiración mitocondrial y la fosforilación oxidativa ha llevado a la idea de que el NO puede regular la producción de energía en la mitocondria. Pero también, elevadas cantidades de NO pueden resultar citotóxicas.³

El empleo de NO involucra la producción del anión superóxido (O_2^-) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Hay evidencia de que el H_2O_2 y los consecuentes niveles de estrés oxidativo juegan un papel importante en la activación de mensajeros que controlan la maquinaria celular involucrada en la proliferación, diferenciación, apoptosis y senectud. Dado que la actividad de las mtNOS (óxido nítrico sintasas mitocondriales) modula los niveles de H_2O_2 y el estrés oxidativo en tejidos normales, se desarrollaron estudios para relacionar la actividad de las mtNOS con el progreso celular.⁴

Si el NO en efecto regula el número de mitocondrias en el músculo esquelético humano, podría ser posible estimular la producción de mitocondrias en músculo con drogas o terapia génica, para aumentar la performance en los deportes, reducir la obesidad y revertir el envejecimiento.

Se ha involucrado al NO también con el desarrollo de algunas enfermedades como el cáncer, el asma, el Parkinson, la artritis, la arteriosclerosis y la diabetes.

³ Nisoli, E.; Clementi, E.; Paolucci, C.; Cozzi, V.; Tonello, C.; Sciorati, C.; Bracale, R.; Valerio, A.; Francolini, M.; Moncada, S.; Carruba, M. O. *Science* **2003**, 299, 896-899.

⁴ Galli, S.; Labato, M. I.; Bal de Kier Joffé, E.; Carreras, M. C.; Poderoso, J. J. *Cancer Res.* **2003**, 63, 6370–6377.

Se ha propuesto que el NO promueve el crecimiento de los tumores.⁵ Sin embargo, el NO posee también actividad antitumoral por inhibición de la proliferación, promoción de la diferenciación y por reducción de la dispersión metastática de algunos tipos de células tumorales.⁶

Luego de un extenso debate acerca del rol del óxido nítrico en un cuadro asmático, se han encontrado mayormente pruebas a favor de su capacidad protectora. Los nitrosotioles endógenos son transportadores de NO y en particular, el S-nitrosoglutatión (GSNO) endógeno se encuentra prácticamente ausente en asmáticos.⁷

Se ha comprobado que el NO^{*} puede reaccionar con la 6-hidroxidopamina, un reconocido inductor de la enfermedad de Parkinson, cuya oxidación contribuye al estrés oxidativo en la enfermedad.⁸ También existe evidencia de la sobreexpresión de la óxido nítrico sintasa neuronal en los ganglios basales de pacientes con tal enfermedad.⁹

En plantas, se ha comprobado la regulación por NO (endógeno o exógeno) en los períodos de floración en la *Arabidopsis thaliana*.¹⁰

También se han obtenido resultados que prueban que el NO gracias a su actividad antioxidante puede proteger a las plantas de papas (*Solanum tuberosum*) de la acción de los herbicidas metilviológenos que provocan una producción de especies oxigenadas reactivas en los cloroplastos sometiendo a la planta a un estrés oxidativo severo.¹¹

⁵ (a) Jadeski, L. C.; Hum, K. O.; Chakraborty, C.; Lala, P. K. *Int. J. Oncol.* **2000**, 86, 30–39. (b) Cahlin, C.; Gelin, J.; Lonnroth, C.; Doi, C.; Lundholm, K. *Cancer Res.* **2000**, 60, 1742–1749.

⁶ (a) Shi, Q.; Xiong, Q.; Wang, B.; Le, X.; Khan, N. A.; Xie, K. *Cancer Res.* **2000**, 60, 2579–2583. (b) Xie, K.; Huang, S. *Free Radic. Biol. Med.* **2003**, 34, 969–986. (c) Bani, D.; Masini, E.; Bello, M. G.; Bigazzi, M.; Sacchi, T. B. *Cancer Res.* **1995**, 55, 5272–5275.

⁷ Craig, G. *Science* **2005**, 308, 1560–1561.

⁸ Riobó, N.; Schöpfer, F. J.; Boveris, A. D.; Cadenas, E.; Poderoso, J. J. *Free Radic. Biol. Med.* **2002**, 32, 115–121.

⁹ Gatto, E. M.; Riobó, N. A.; Carreras, M. C.; Cherñavsky, A.; Rubio, A.; Satz, M. L.; Poderoso, J. J. *Nitric Oxide* **2000**, 4, 534–539.

¹⁰ He, Y.; Tang, R.-H.; Hao, Y.; Stevens, R. D.; Cook, C. W.; Ahn, S. M.; Jing, L.; Yang, Z.; Chen, L.; Guo, F.; Fiorani, F.; Jackson, R. B.; Crawford, N. M.; Pei, Z.-M. *Science* **2004**, 305, 1968–1971.

¹¹ Beligni, M. V.; Lamattina, L. *NITRIC OXIDE: Biology and Chemistry* **1999**, 3, 199–208.

Estos ejemplos constituyen sólo un pequeño porcentaje del abultado trabajo de investigación acerca de los aspectos fisiológicos del NO que se desarrollan mundialmente con una intensidad e interés crecientes.

Química de coordinación del NO

Los compuestos de coordinación de NO han experimentado recientemente una atención renovada luego del descubrimiento del radical NO[•] como un agente fisiológico esencial.

El primer paso en el estudio de las características de los complejos de nitrosilo, es la comprensión de la unión entre el metal y el NO. Es generalmente aceptada la idea de una interacción sinérgica entre los orbitales involucrados (**Figura 2**). De esta manera, la unión M-NO puede considerarse formada a partir de dos componentes: a) donación de densidad electrónica desde un orbital del NO de tipo σ al metal y b) donación (o retrodonación) de densidad electrónica desde un orbital d ocupado del metal a un orbital π^* del ligando NO.¹²

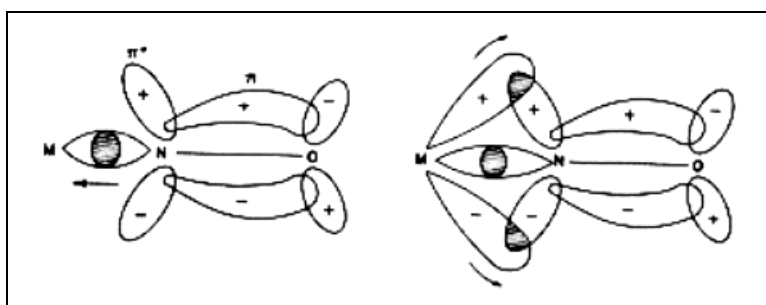


Figura 2. Esquema de orbitales involucrados en la unión M-NO.

Habitualmente, la unión en una unidad del tipo “M(NO)_x” es considerada una unión en el grupo hipotético M(NO)_x perturbada por la presencia de ligandos auxiliares. De esta manera, los complejos de nitrosilo son convenientemente clasificados como especies {M(NO)_x}ⁿ donde n puede definirse como (i) el número total de electrones asociados con los orbitales d del metal y/o los $\pi^*(\text{NO})$ o (ii) el

¹² Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*, **1992**. Oxford University Press.

número de electrones d del metal si el nitrosilo se considerado coordinado como NO^+ (esta notación, introducida por Enemark y Feltham en 1974, es ampliamente utilizada para indicar la configuración electrónica del grupo MNO).¹³

Los átomos de O en los grupos nitrosilo exhiben habitualmente gran movilidad térmica, y aún cuando empleando cristalografía por rayos X a baja temperatura se obtienen ubicaciones más precisas de los átomos de N y O, todavía pueden surgir problemas con el desorden en cristales de algunos complejos MNO. Esto es especialmente problemático en el caso de complejos de grupos nitrosilo MNO angulares, casos en los que el desorden cristalográfico presente puede ser doble (A), triple (B) o cuádruplemente (C) degenerado. La posición del átomo de N también puede encontrarse desordenada (D) en cuyo caso puede requerirse más de un modelo para interpretar los datos cristalográficos (Figura 3).

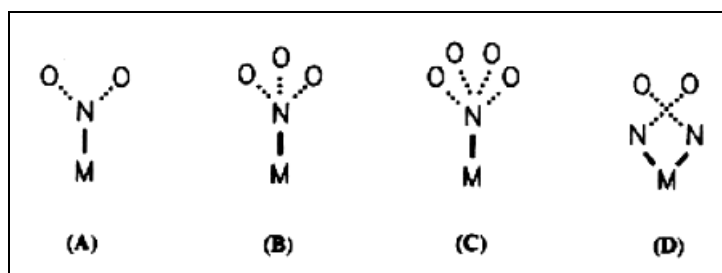


Figura 3. Esquema de los posibles grados de desorden en complejos MNO.

La mayoría de los complejos mononitrosilados $\{\text{MNO}\}^n$ caracterizados son hexacoordinados y poseen $n = 0-6$, con electrones ocupando los orbitales d_{xy} y d_{xz}, d_{yz} (con carácter ligante a no ligante). Como resultado de esta ocupación de orbitales, no se esperan distorsiones en el grupo MNO y por lo tanto, se espera que la unión sea esencialmente lineal. Si se agregan electrones ($n \geq 7$), éstos ocuparán orbitales tipo π antiligantes que involucran a los átomos M, N y O. Consecuentemente, el grupo MNO se torcerá para aliviar la tensión. Estas características se reproducen en la gran mayoría de sistemas estudiados (Figura 4).

¹³ Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339-406.

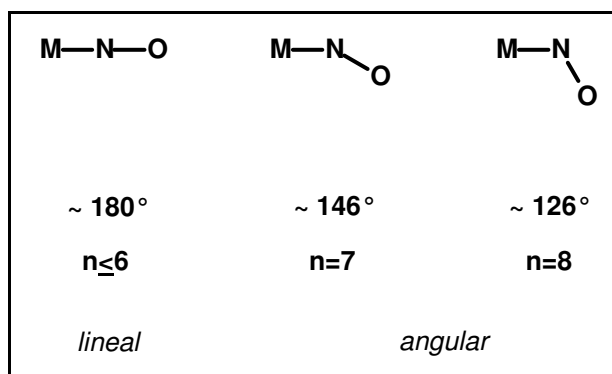


Figura 4. Variación del ángulo MNO con la configuración electrónica.

Típicamente, los nitrosilos del tipo de los dos primeros mostrados en la **Figura 4**, reaccionan como electrófilos, es decir, son susceptibles al ataque por especies ricas en electrones (nucleófilos). A su vez, los del primer tipo muestran una mayor velocidad de reacción. Existen escasos ejemplos de compuestos con las características del tercero mostrado en la misma figura, que se podría interpretar como un nitroxilo coordinado (NO^- o HNO si se protonara) y cuya reactividad permanece desconocida.

Otra propiedad en gran medida generalizable es la relación entre la frecuencia de estiramiento del NO en el infrarrojo (ν_{NO}) y la longitud del enlace $M-L_{trans}$: el enlace se alarga a medida que ν_{NO} disminuye y se puede calificar de enlace “largo” o “débil” a aquellos que se corresponden con una $\nu_{NO} < 1800\text{ cm}^{-1}$ y de “corto” o “fuerte” a aquellos para los cuales $\nu_{NO} > 1800\text{ cm}^{-1}$.

Si se quiere predecir la reactividad de un compuesto de este tipo, puede mirarse el valor de la frecuencia de estiramiento del NO en el IR (ν_{NO}), pero sólo como primera aproximación. Si bien los nitrosilos más reactivos son aquellos que presentan mayores ν_{NO} , la propiedad que puede predecir con precisión la velocidad de reacción es E, el potencial de reducción: la reactividad de un complejo de NO es cada vez mayor a medida que dicho potencial es mayor. Los nitrosilos conocidos toman valores en un amplio rango de potenciales que alcanza los 500 mV (vs. Ag/AgCl).

Dada la variabilidad en las propiedades de los complejos de NO con la naturaleza del metal central y los coligandos, a lo largo de los años se ha desarrollado la incesante tarea de sintetizar, caracterizar y estudiar la reactividad de nuevos complejos nitrosilados. También se ha logrado caracterizar estados metaestables de algunos nitrosilos como el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹⁴ el $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵ y $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$,¹⁶ por dar sólo algunos ejemplos.

Reactividad del NO

Una característica que se destaca en los complejos de NO es su elevada electrofilicidad. Se desprende inmediatamente el deseo de conocer su comportamiento frente a los nucleófilos. En este campo ya se han hecho avances pero los investigadores se han concentrado ampliamente en la reactividad frente a los nucleófilos inorgánicos tales como hidroxilo, agua, amoníaco, hidracina, hidroxilamina, halogenuros y la azida, por ejemplo, la reactividad del nitroprusiato con hidracina,¹⁷ desarrollando la reacción en medios acuosos en la mayoría de los casos, pero poco se han estudiado los productos de reacción con moléculas orgánicas tales como los alcoholes o las aminas. Meyer es quien primero se interesó por esta posibilidad y logró preparar el primer producto de ataque nucleofílico de una amina aromática a un nitrosilo, que resulta especialmente novedoso dado que se trata de un diazonio coordinado y estabilizado respecto de un diazonio libre (**Ecuación 1**). Aunque la caracterización no pudo completarse debido a la insuficiente estabilidad del compuesto, este trabajo puede considerarse un punto de partida para otras investigaciones dentro de las cuales se incluye el trabajo de esta tesis.¹⁸



¹⁴ Chacón Villalba, M. E.; Güida, J. A.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2622-2627.

¹⁵ Güida, J. A.; Piro, J. E.; Aymonino, P. J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4113-4116.

¹⁶ Güida, J. A.; Ramos, M. A.; Piro, O. E.; Aymonino, P. J. *J. Mol. Struct.* **2002**, 609, 39-46.

¹⁷ Gutiérrez, M. M.; Amorebieta, V. T.; Estiú, G. L.; Olabe, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10307-10319.

¹⁸ Bowden, W. L.; Little, W. F.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4340-4345.

En gran medida, el interés por el estudio de estos potentes centros electrofílicos como son los nitrosilos coordinados con aminas es la posibilidad de verificar la formación de nitrosaminas, que como es sabido, son compuestos carcinogénicos.

En la diazotación de una amina primaria ($R-NH_2$) con ácido nitroso (HNO_2) se obtiene el ion diazonio ($R-N \equiv N^+$) cuya estabilidad variará con las características del sustituyente (R). La velocidad con la que se desarrolla la diazotación es en la gran mayoría de los casos lo suficientemente elevada como para que no sea posible aislar del medio cualquiera de los intermediarios propuestos: el ácido diazoico y la nitrosamina (**Figura 5**).

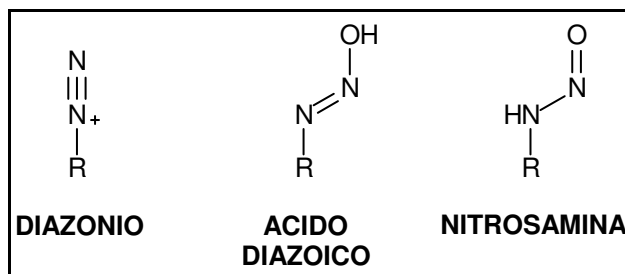


Figura 5. Estructura general del ion diazonio, el ácido diazoico y la nitrosamina.

Por supuesto, una gran variedad tanto de ácidos diazoicos como de nitrosaminas se han preparado por otra vías, caracterizado y se ha estudiado también su reactividad frente a nucleófilos.¹⁹ Pero si algo tienen en común, es su alta inestabilidad.

Entonces, si se desea ensayar el camino de obtención de estos compuestos vía el ataque nucleofílico de una amina a un complejo de NO se cuenta con las variables:

- metal
- coligandos
- R

¹⁹ Finneman, J. I.; Ho, J.; Fischbein, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3016-3017.

Dada la posibilidad de manejar estos tres factores con gran amplitud, es inevitable que surja la ilusión de dar con la combinación que permita alcanzar el objetivo de aislar el complejo con el ligando nitrogenado (diazonio, diazoato o nitrosamina).

Lo que estas tres variables permiten controlar es el grado de retrodonación hacia el ligando, que en el caso de ser NO (complejo de partida), debe ser despreciable para que éste presente carácter electrofílico y en el caso del ligando producto, debe ser importante para que éste se encuentre estabilizado por la coordinación al fragmento metálico. Hay que tener en cuenta que un metal en alto estado de oxidación, un metal muy electronegativo o un coligando poco básico (débil donador σ) desfavorecen la retrodonación y viceversa. Por otra parte, la mayor inercia a la sustitución que presentan los metales de la tercera serie de transición, también puede ser beneficiosa para la estabilización de los productos. Los coligandos presentan además un rol determinante en la solubilidad del complejo. Por su parte, la amina será más reactiva cuanto mejor donador sea el sustituyente R. De la influencia de R en la estabilidad del producto formado no puede decirse más que si este sustituyente tiene carácter aromático, el producto es notoriamente más estable que aquellos en los que R es alifático.

¿Cuáles serían las implicancias para la síntesis orgánica, para el conocimiento de los procesos fisiológicos que involucran al NO y a las aminas, para la descripción del mecanismo de la diazotación, si este objetivo se lograra?

En primer lugar, se podrían almacenar por largos períodos de tiempo precursores de diazonio para emplearlos en el momento deseado. Dado que la diazotación es un procedimiento muy empleado en la investigación y en la industria para derivatizar compuestos orgánicos, esta posibilidad sería de gran utilidad. También se verificaría la responsabilidad del NO en la producción de algunas mutaciones por reacción con un grupo amino de las bases nitrogenadas del ADN. Además, se

verificaría que el ácido diazoico o la nitrosamina es un intermediario en la diazotación.

Esta investigación resulta interesante por su originalidad, pero también, por involucrar en parte a la química de coordinación y en parte a la química orgánica, otorga la posibilidad de ganar conocimiento y experiencia en una amplia región de la química y el aprendizaje de las técnicas más variadas.

La “técnica”

Dada la susceptibilidad de estos compuestos al oxígeno, a la humedad y al calor, trabajar con ellos requiere de cuidados especiales que a veces vuelven al trabajo una tarea delicada que exige el desarrollo de una manualidad característica a fin de obtener resultados confiables y reproducibles. No es posible desarrollar esta química sin la ayuda de equipos de laboratorio como una caja seca, o mucho más simples, las líneas de vacío y gas inerte, así como de materiales tales como los tubos y balones de Schlenk, las jeringas y los septa, para asegurarse de que las reacciones se desarrollen en una atmósfera inerte (**Figura 6**). Además, no siempre es posible almacenar cierta cantidad de compuesto para realizar diferentes análisis en distintos momentos, debiendo prepararlos reiteradas veces y asegurándose de tenerlo siempre “fresco”, lo que supone una gran inversión de tiempo.

Otra práctica común es la cuidadosa purificación de los solventes mediante secado y destilación fraccionada. Habitualmente, se emplean solventes recién destilados o almacenados por cortos períodos de tiempo en envases perfectamente aislados de la atmósfera.

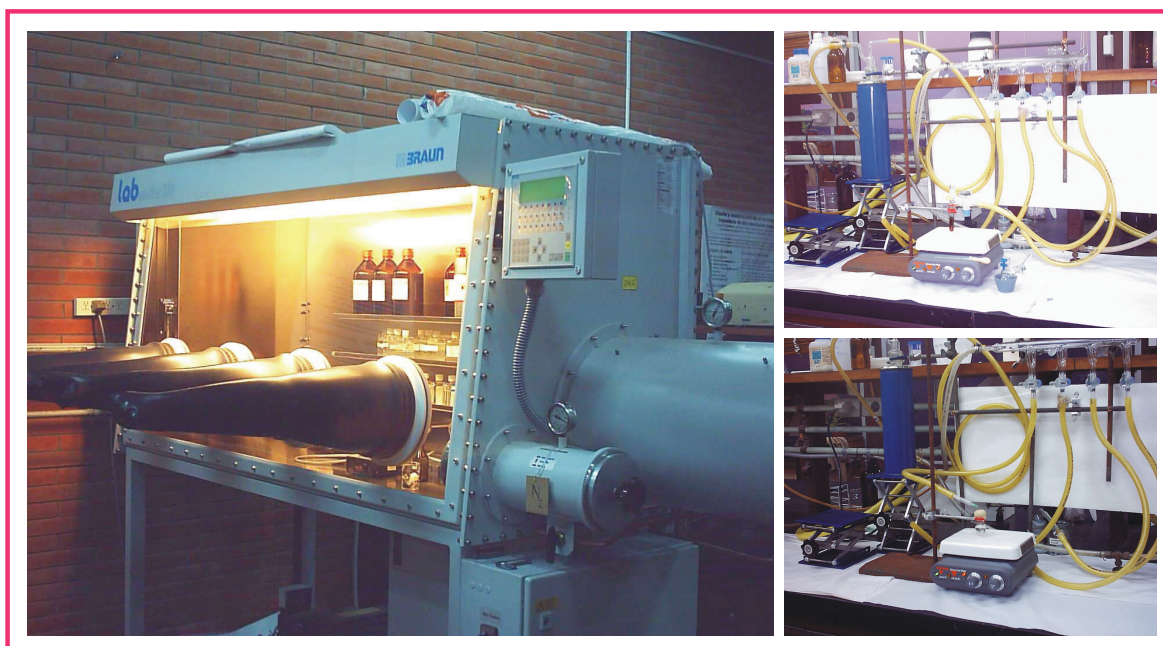


Figura 6. a) Caja Seca; b) Línea de vacío-argón con técnica de Schlenk;
c) Línea de vacío-argón con técnica de Septa.

Se emplearon variadas técnicas instrumentales para la caracterización de los productos nuevos obtenidos:

- Espectroscopía UV-Visible
- Espectroscopía FTIR
- Espectroscopía RAMAN (*)
- Difracción de rayos X (*)
- Resonancia Magnética Nuclear (^1H , ^{13}C y ^{15}N ; mono y bidimensional)
- EPR (*)
- Cromatografía gaseosa (CGL y CGL-EM)
- Espectrometría de Masa (FAB y ESI) (*)
- Voltametría Cíclica (CV)
- Espectroelectroquímica (CV-FTIR)
- Análisis Elemental (*)

(*) No se operó el equipo sino que se analizaron los resultados entregados.

Una parte de los resultados que se presentarán se obtuvieron trabajando en los siguientes laboratorios:

- Grupo del Prof. W. Kaim, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart (CV, CV-FTIR y EPR) (Stuttgart, Alemania)
- Grupo del Prof. D. Milstein, Department of Organic Chemistry, Weizmann Institut of Science (RX, RMN-¹⁵N bidimensional, MS-ESI) (Rehovot, Israel)
- Grupo del Prof. M. Eberlin, Thomson Mass Spectrometry Laboratory, Instituto de Química, UNICAMP (ESI-MS) (Campinas, Brasil)

Objetivos generales

En este trabajo de tesis se ha estudiado la posibilidad de estabilizar por coordinación iones diazonio (alifáticos y aromáticos) y sus intermediarios de formación (nitrosaminas primarias) empleando complejos nitrosilados de rutenio e iridio. De lograrlo, se obtendrían evidencias mecanísticas de la reacción de diazotación y, en el mejor de los casos, se caracterizarían productos novedosos. Además, como se trabajó con un compuesto nitrosilado que no se encontraba completamente caracterizado, se dedicó parte de la atención a completar dicho estudio.

El trabajo se puede dividir en cinco capítulos:

1. Estabilización de iones diazonio alifáticos por coordinación. Estudio de la reacción del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ con *n*-butilamina. Caracterización de los productos. Comparación con resultados computacionales y con resultados preexistentes obtenidos para la reacción del nitroprusiato de sodio con la misma amina.

2. Estabilización de iones diazonio aromáticos por coordinación. Estudio de la reacción del $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con diferentes aminas aromáticas. Comparación con los resultados obtenidos para las aminas alifáticas.

3. **Caracterización del atípico nitrosilo: $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$.** Estudio exhaustivo de sus propiedades espectroscópicas. Comparación con resultados computacionales.

4. **Reacción de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con aminas aromáticas.** Caracterización de los productos de reacción. Comparación con resultados computacionales y con resultados obtenidos en el Capítulo 2.

5. **Reacción de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con dicitropentadieno.** Caracterización de un nuevo compuesto tipo C-nitroso.

Estabilización de iones diazonio alifáticos por coordinación.

Se estudió la reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con *n*-butilamina como una posible ruta para la obtención de iones diazonio alifáticos estabilizados por coordinación. Esta reacción origina una variedad de productos formados principalmente por el ataque de un nucleófilo al diazonio formado y por el reordenamiento de dicho carbocatión. La proporción de productos no reordenados a ordenados se puede considerar una medida experimental de la estabilización del ion diazonio.

INTRODUCCION

Los iones diazonio aromáticos, conocidos ya desde hace mucho tiempo, tienen variadas aplicaciones en síntesis orgánica. Por el contrario, existen sólo unos pocos ejemplos de diazonios alifáticos observados a baja temperatura.^{1,2} Estabilizar estos compuestos por complejación proporcionaría una oportunidad de explorar su química y su utilidad sintética. Si bien se conocieron ya hace tiempo ejemplos de iones metildiazonio coordinados a tungsteno,^{3,4} estos complejos se prepararon vía diazometano y esto limita la metodología dada la escasa variedad de diazoalcanos disponible. Así surgió la inquietud de explorar la posibilidad de obtener iones diazonio estabilizados por diazotación de aminas primarias con nitrosilos coordinados. Dada la gran cantidad de aminas asequibles, se podría preparar una gran variedad de compuestos.

¹ Mohrig, J. R.; Keegstra, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5492-5493.

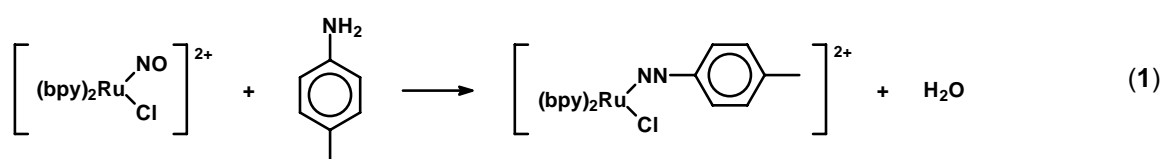
² Berner, D.; McGarrity, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3135-3136.

³ Smith, M. R., III; Keys, R. L.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8312-8314.

⁴ Hillhouse, G. L.; Haymore, B. L.; Herrmann, W. A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2423-2426.

En el pasado se han estudiado reacciones en medio acuoso de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ con aminas primarias^{5,6,7} y secundarias,⁸ pero en dicho medio las sales de diazonio se descomponen rápidamente por hidrólisis y sólo se han detectado los productos de degradación.

Esta ruta fue también emprendida por Meyer y sus colaboradores,⁹ quienes obtuvieron sales de diazonio aromáticas estabilizadas por coordinación a rutenio a través de la reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con anilina y otras aminas aromáticas en un medio orgánico (**Ecuación 1**):



El desarrollo de reacciones del mismo tipo empleando aminas alifáticas permitiría estudiar la química de los diazonios alifáticos, que son extremadamente reactivos, siempre que la coordinación al metal los estabilizara lo suficiente como para reducir sus velocidades de descomposición a una escala de tiempo manejable, en presencia de cantidades limitadas de nucleófilos. Si se desea seguir este camino, el nitrosilo coordinado deberá ser suficientemente electrofílico como para reaccionar con aminas.

En el momento de elegir el complejo para la reacción, surge una situación de compromiso: por un lado el nitrosilo deberá ser lo suficientemente electrofílico para ser susceptible al ataque de un nucleófilo, en este caso, una amina. Esto significa que la retrodonación del metal al nitrosilo, debe ser débil. A la vez, esta retrodonación no debe ser demasiado débil porque es gracias a ella que el producto formado (diazonio coordinado) se estabilizaría. Una elevada población en el orbital π^* del NO se reflejará en una unión N-O débil y por lo tanto, en una frecuencia de estiramiento (ν_{NO}) baja. De hecho, se ha mostrado que existe una cierta correlación

⁵ Dózsa, L.; Kormos, V.; Beck, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 82, 69-74.

⁶ Butler, A. R.; Glidewell, C.; Reglinski, J.; Waddon, A. *J. Chem. Res., Synop.* **1984**, 9, 279.

⁷ Guengerich, C. P.; Schug, K. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1378-1379.

⁸ Casado, J.; Mosquero, M.; Rodríguez Prieto, M. F.; Vázquez Tato, J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 735.

⁹ Bowden, W. L.; Little, W. F.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4340-4345.

entre la ν_{NO} y la reactividad de dicho NO:¹⁰ los complejos con ν_{NO} superior a 1900 cm^{-1} son susceptibles al ataque en el N de nucleófilos tales como el hidróxido, alcóxido, amoníaco y aminas. Pero la mejor correlación encontrada es entre la k_{OH^-} , constante de adición de OH^- , y el $E^0_{\text{NO}^+/\text{NO}}$: se verifica un incremento lineal hasta un dado valor a partir del cual se satura y el control de la reacción es difusional.¹¹ En este sentido, la ν_{NO} en el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ es 1931 cm^{-1} en solución de acetonitrilo, su $E_{1/2} = 0.20 \text{ V}$ (*versus* SCE)¹² y consistentemente con ello, su reacción con butilamina es prácticamente instantánea a temperatura ambiente, esto se debe a la escasa transferencia de densidad electrónica desde los ligandos bipyridilo neutros hacia el metal.

En las próximas páginas los resultados experimentales y computacionales obtenidos para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ y *n*-butilamina serán comparados con los obtenidos de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ y la misma amina de manera de determinar comparativamente el efecto estabilizador del complejo. Esta última reacción ha sido estudiada con anterioridad por otro estudiante del grupo. También se compararán los resultados con los de la reacción del mismo complejo de rutenio con otras aminas: 2,2,2-trifluoroetilamina y bencilamina. Estos dos últimos estudios fueron desarrollados con posterioridad por estudiantes del grupo. En todos los casos, caracterizando los productos de reacción se puede obtener información acerca de los mecanismos y, en particular, acerca del ion diazonio postulado como intermediario.

EXPERIMENTAL

Reactivos. El acetonitrilo se destiló fraccionadamente, se reflujo sobre CaH_2 y se destiló en el momento de usarlo. La DMF se purificó por agitación con alúmina, filtrado y posterior destilación. La *n*-butilamina se compró a Riedel de Haën y se secó sobre tamices moleculares 4Å. El $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ fue comprado a Aldrich y en

¹⁰ McCleverty, J. A. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 53-82.

¹¹ (a) Roncaroli, F.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **2005**, 44(13), 4719-4727. (b) Frantz, S.; Sarkar, B.; Sieger, M.; Kaim, W.; Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; Zalis, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2902-2907.

¹² Callahan, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 574-581.

una primera etapa, preparado a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y 2,2'-bipiridina (bpy) (Aldrich) según procedimientos conocidos.¹³ El $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ se preparó según leves variaciones de la técnica descrita en bibliografía.^{12,14}

Instrumentación. Todo el trabajo se desarrolló en ausencia de oxígeno y humedad empleando procedimientos estándares de Schlenk. Los cromatogramas gaseosos fueron adquiridos en un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-14A. Como estándares internos se emplearon alcohol isoamílico o tolueno. Todos los compuestos fueron identificados por comparación con patrones. Los cromatogramas gaseosos acoplados a espectrometría de masa fueron tomados en un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-17A acoplado al espectrómetro de masa GCMS-QP5000S. En ambos casos se empleó un tandem de dos columnas capilares Supelco SPB5 y SE54 (60 m x 0.32 mm cada una). Las corridas se realizaron según el siguiente gradiente de temperatura: 50°C, 10 min; 15°C/min; 250°C, 15 min.

Preparación del $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$. Se disuelven 306 mg (1.5 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 367 mg de bipiridina (2.35 mmol) en 90 mL de DMF. Se refluja la solución por 12 horas, al cabo de las cuales se reduce su volumen en Rotavap a 5 mL. Se adicionan 5 mL de acetona, se enfría en freezer por unas horas y se filtra el sólido violeta oscuro.

Preparación del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$. Se suspenden 200 mg de $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ en 15 mL de agua y se refluja 15 minutos hasta obtención de una solución rojo-amarronada. Se filtra en caliente y luego se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente. Se agregan 1,25 mL de HCl 2 M y luego, durante un lapso de 10 minutos, se agregan 3,2 mL de solución saturada de NaNO_2 . La solución vira a marrón claro traslúcido. Se entibia a 50°C por un período de 10 minutos al cabo del cual se agrega solución saturada de NH_4PF_6 hasta que no se observe más precipitación del sólido naranja claro. Se filtra dicho sólido y se lava con agua fría y éter etílico. Se seca con vacío. Se recrystaliza con acetonitrilo/éter etílico. Rendimiento: 60%

¹³ Godwin, J. B.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 471-474.

¹⁴ (a) Godwin, J. B.; Meyer, T. J.; Winterton, N. *Chem. Commun.* **1970**, 872. (b) Godwin, J. B.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2150-2153.

Reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ con *n*-butilamina. Se agrega *n*-butilamina (3 μL , 0.03 mmol para la reacción 3:1 o 15 μL , 0.15 mmol para la reacción 15:1) a una solución de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ (7.7 mg, 0.01 mmol en 25 μL de acetonitrilo) y se deja reaccionar a temperatura ambiente. La reacción se completa en 5 a 10 minutos, tiempo determinado a partir de la observación de un cambio de color de amarillo verdoso a rojo oscuro y del seguimiento por FTIR de la señal de estiramiento del NO del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ a 1931 cm^{-1} . Los productos fueron analizados por CG y CG-em previa adición de 10 μL de estándar. Para la reacción en presencia de agua, se adicionaron 18 μL de agua a la solución de acetonitrilo antes del agregado de la amina.

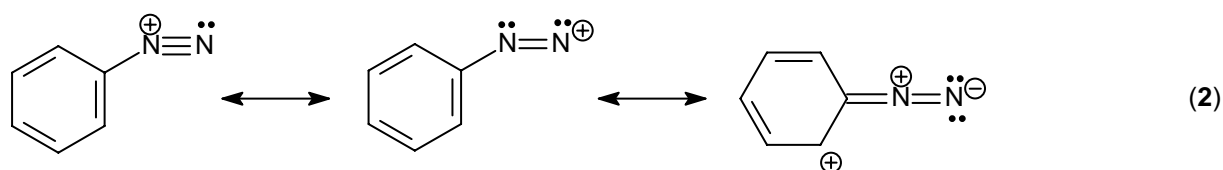
Metodología computacional. El estudio computacional que se incluye en este capítulo ha sido desarrollado por Mariano González Lebrero del grupo de Darío Estrin con quienes se ha trabajado en colaboración. Estos resultados constituyen un aporte fundamental dada la imposibilidad de obtener cristales de los productos. Es por eso que estos datos enriquecen el análisis de las observaciones experimentales, avalándolas y fortaleciendo las conclusiones. La metodología de los cálculos se encuentra descripta en la bibliografía.¹⁵

RESULTADOS Y DISCUSION

Estabilidad de los iones diazonio libres

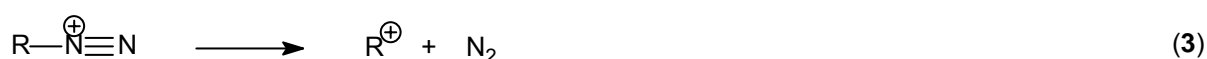
Al analizar la estabilidad de las sales de diazonio es pertinente comenzar por preguntarse por qué las sales de diazonio aromáticas son tanto más estables que las de diazonio alifáticas. La primera explicación que se baraja es la interacción por resonancia de los átomos de nitrógeno y el anillo aromático (**Ecuación 2**):

¹⁵ Doctorovich, F.; Escola, N.; Trápani, C.; Estrin, D. A.; González Lebrero, M. C.; Turjanski, A. G. *Organometallics* **2000**, 19, 3810-3817.



El problema con esta racionalización es que la última de las estructuras involucra un alto número de cargas y pareciera ser poco estable. Además, se ha demostrado por cálculos (**Tabla 1**) que la unión C-N es predominantemente simple, restando importancia a la contribución de esta estructura. Además, esta unión C-N es más larga en el ion $[\text{N}_2\text{Bu}]^+$ que en el $[\text{N}_2\text{Ph}]^+$, consistentemente con las energías de disociación de ese enlace (**Tabla 3**). Por otra parte, la distancia N-N es cercana a la típica longitud de enlace triple.

Entonces, si el esquema de estructuras resonantes no colabora en la comprensión del comportamiento de estos sistemas queda preguntarse cuál es el rol del anillo aromático. En primer lugar, los electrones π generan un efecto inductivo que estabiliza la carga positiva sobre el nitrógeno. Pero más importante que este efecto es el hecho de que el carbocatión fenilo es menos estable que un carbocatión alquílico. De esta manera, la energía de disociación del ion diazonio aromático es mayor que para su análogo alquílico (**Ecuación 3**):



Se podría concluir entonces que la mayor estabilidad de las sales de diazonio aromáticas respecto de las alifáticas se debe más a la inestabilidad del carbocatión fenílico que a la estabilidad del ion diazonio mismo. Esta afirmación ha sido confirmada por cálculos comparando la estabilidad relativa de los carbocationes respecto de las moléculas neutras. Experimentalmente, se puede comparar la estabilidad de los carbocationes mediante la determinación de la afinidad protónica en fase gaseosa del alqueno para formar el carbocatión. A partir de estos datos, se puede obtener la afinidad de los carbocationes con respecto al hidruro. Para la especie Et^+ dicho valor de afinidad es de 274 kcal/mol¹⁶ mientras que para Ph^+ ese valor es de 298 kcal/mol¹⁷ (se espera que Bu^+ sea ligeramente más estable que Et^+).

¹⁶ Houle, F. A.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4067-4074.

¹⁷ Berman, D. W.; Anichich, V.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1239-1248.

De estos resultados se concluye que Et^+ es 24 kcal/mol más estable que Ph^+ , consistentemente con los cálculos por DFT.

Geometrías de coordinación calculadas

En las **Figuras 1, 2 y 3** se observan las estructuras optimizadas de los complejos de Ru y Fe con N_2 , $[\text{N}_2\text{Bu}]^+$ y $[\text{N}_2\text{Ph}]^+$ respectivamente. Los parámetros geométricos relevantes se resumen en la **Tabla 1**.

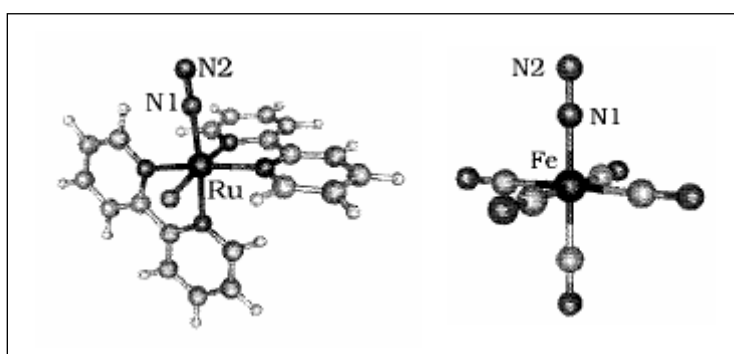


Figura 1. Estructura del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{N}_2)]^+$ y del $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]^{3-}$.

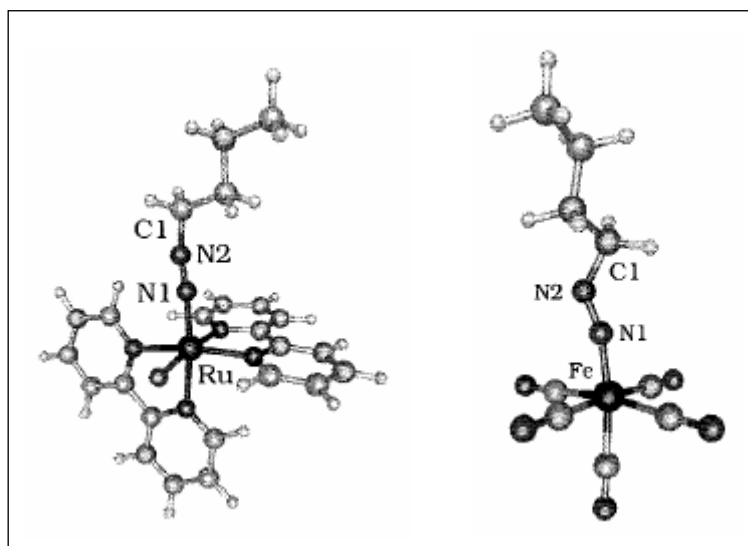


Figura 2. Estructura del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{N}_2\text{Bu})]^{2+}$ y del $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}_2\text{Bu})]^{2-}$.

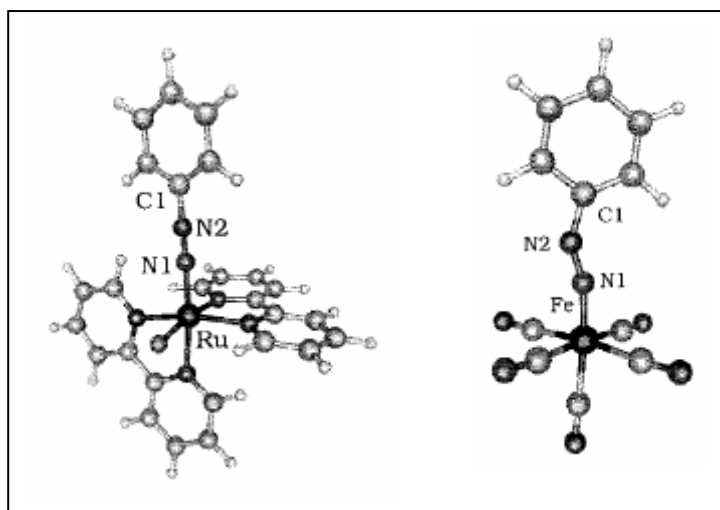


Figura 3. Estructura del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{N}_2\text{Ph})]^{2+}$ y del $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}_2\text{Ph})]^{2-}$.

Dado que no se dispone de resultado de RX para las especies investigadas, se ha validado la metodología DFT empleada (sets de bases y funcionales) empleado información experimental de especies relacionadas. Resultados previos mostraban alta concordancia entre parámetros calculados y experimentales para el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$.¹⁸ Para evaluar la calidad de los resultados en complejos con polipiridilos se comparó la geometría calculada para el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ClN}_2]^+$ con resultados experimentales¹⁹ para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_5$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{CO})][\text{ClO}_4]$ encontrándose buena concordancia.

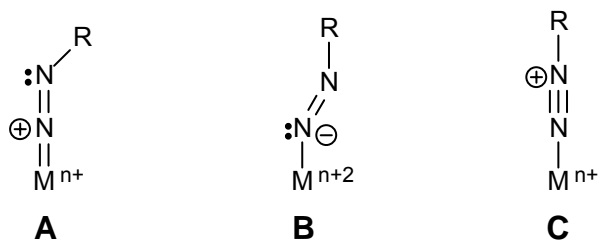
Tabla 1. Parámetros Geométricos Optimizados.

	Longitud de enlace (Å)			Ángulos (°)	
	N1-N2	C1-N2	M-N1	M-N1-N2	C1-N2-N1
N₂	1.109	-	-	-	-
[BuN₂]⁺	1.113	1.415	-	-	176.0
[PhN₂]⁺	1.111	1.358	-	-	179.9
[Ru(bpy)₂ClN₂]⁺	1.120	-	1.939	178.2	-
[Ru(bpy)₂Cl(N₂Bu)]²⁺	1.142	1.410	1.849	173.5	167.8
[Ru(bpy)₂Cl(N₂Ph)]²⁺	1.152	1.36	1.855	178.7	176.9
[Fe(CN)₅N₂]³⁻	1.134	-	1.817	179.5	-
[Fe(CN)₅(N₂Bu)]²⁻	1.188	1.448	1.650	163.0	128.4
[Fe(CN)₅(N₂Ph)]²⁻	1.181	1.354	1.638	164.6	148.9

¹⁸ Hamra, O. Y.; Slep, L. D.; Olabe, J. A.; Estrin, D. A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2033-2038.

¹⁹ (a) Eggleston, D. S.; Goldsby, K. A.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4573-4580. (b) Clear, J. M.; O'Connell, C. M.; Vos, J. G.; Cardin, C. J.; Costa, S. R.; Edwards, A. J. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1980**, 16, 750-751.

Las geometrías de coordinación de ligandos alquildiazonio⁴ y arildiazonio²⁰ han sido explicadas en términos de las siguientes estructuras resonantes:



El peso relativo de cada estructura resonante se relaciona directamente con el grado de donación electrónica del metal al ligando. Si la retrodonación desde el metal a los orbitales π^* del ligando diazonio es baja la unión N-N tendrá carácter preponderantemente de triple enlace y el ángulo N-N-C será cercano a los 180° tal como se representa en la estructura C. Si dicha retrodonación fuera intensa, la mejor representación sería la estructura A. Valores intermedios de este ángulo pueden atribuirse a diferentes importancias relativas de las estructuras de resonancia lineal y “bent” o, equivalentemente, a diferentes grados de donación electrónica metal-ligando.

En el complejo de rutenio, el ligando arildiazonio es prácticamente lineal con ángulos Ru-N1-N2 de 178.7° y C1-N2-N1 de 176.9° . En el complejo de butildiazonio, hay mayores desviaciones de linealidad con ángulos: Ru-N1-N2 de 173.5° y C1-N2-N1 de 167.8° . Esto significa que en ambos casos la estructura C describe mejor este sistema. Se observa que por coordinación, la distancia N1-N2 en ambos diazonios sufre un incremento respecto de esa distancia en los ligandos libres. Cuando el dinitrógeno se coordina, este incremento en la distancia N1-N2 es menos pronunciado. En el caso de los complejos de hierro, las desviaciones de la linealidad son mayores y la distancia N1-N2 es mayor en relación a las observadas en los análogos de rutenio, siendo la estructura B una mejor representación. Estas características se relacionan con la mayor densidad electrónica aportada al ligando diazonio por el metal, quien gana densidad electrónica gracias a la presencia de los coligandos cianuro.

²⁰ Haymore, B. L.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1369-1376.

Por otra parte, los complejos de diazonio presentan uniones M-N1 más cortas y por lo tanto más fuertes debido a una mayor retrodonación respecto de los complejos de dinitrógeno.

Estabilización por complejación: resultados experimentales

En el momento en que nitrosilo y amina han reaccionado, se ha formado el diazonio y éste permanece aún coordinado, se pueden plantear varios caminos por los cuales procederá su descomposición (**Esquema 1**).

(a) Por otro lado, el ion diazonio puede desligarse del complejo y una vez libre, puede reaccionar con un nucleófilo (Nu) (paso d) para formar el producto sin reordenamiento Nu-R o disociarse originando el carbocatión R^+ (paso e), el que a su vez puede originar el mismo producto Nu-R o reordenarse a R^{*+} (paso f) y originar por ataque de un nucleófilo un producto Nu- R^* , que constituye un isómero estructural del Nu-R, tal como se ha descrito previamente.²¹

(b) La ruptura del enlace C-N podría ocurrir cuando el diazonio se encuentra aún coordinado originándose un carbocatión que continuará reaccionando como se describió en el paso anterior y un complejo de dinitrógeno L_5MN_2 cuya estabilidad estará determinada por las características del grupo ML_5 .

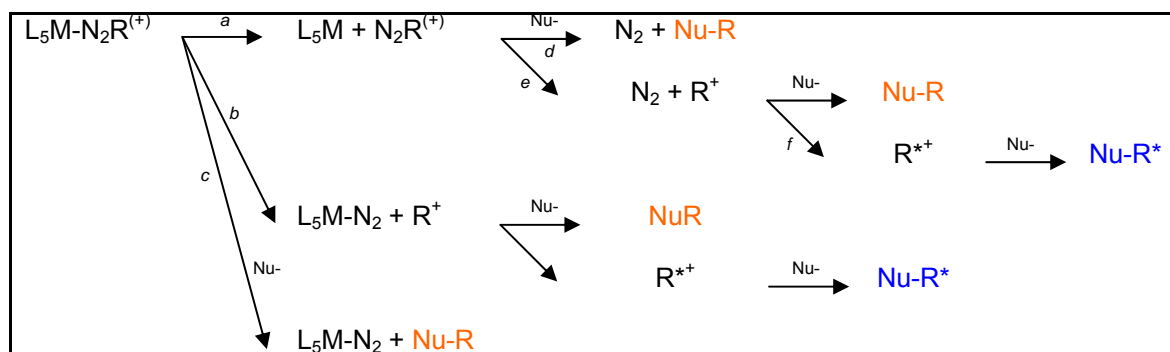
(c) Si el diazonio es atacado por el Nu cuando aún está coordinado, se formará el producto no reordenado Nu-R y el complejo de dinitrógeno.

Otros procesos factibles de ocurrir y que no se encuentran contemplados en el esquema son el reordenamiento del diazonio mientras permanece coordinado y los procesos de eliminación que pueden darse tanto sobre R^+ como sobre R^{*+} a partir de los cuales se originarían los alquenos correspondientes.

²¹ Streitwieser, A., Jr. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 861-869.

Se puede suponer que si el diazonio estuviera estabilizado por coordinación, no tendría tendencia a reordenarse, aumentando las chances de que la descomposición del compuesto proceda vía el paso c.

Esquema 1. Mecanismos de reacción de un complejo de diazonio alifático.



Como *a*, *b* y *c* son pasos competitivos, la estabilización del ion diazonio por coordinación incrementaría el salto energético en los pasos *a* y *b* que representan la disociación del ligando diazonio y la ruptura respectivamente, con lo cual, se incrementaría la energía de activación y dichos pasos resultarían más lentos. Consecuentemente, se observaría un aumento en la relación de productos no reordenados respecto de reordenados. En la **Tabla 2** se muestran los productos orgánicos más importantes obtenidos de la reacción de $[Ru(bpy)_2(NO)Cl]^{2+}$ (**1**) con *n*-butilamina (**2**).

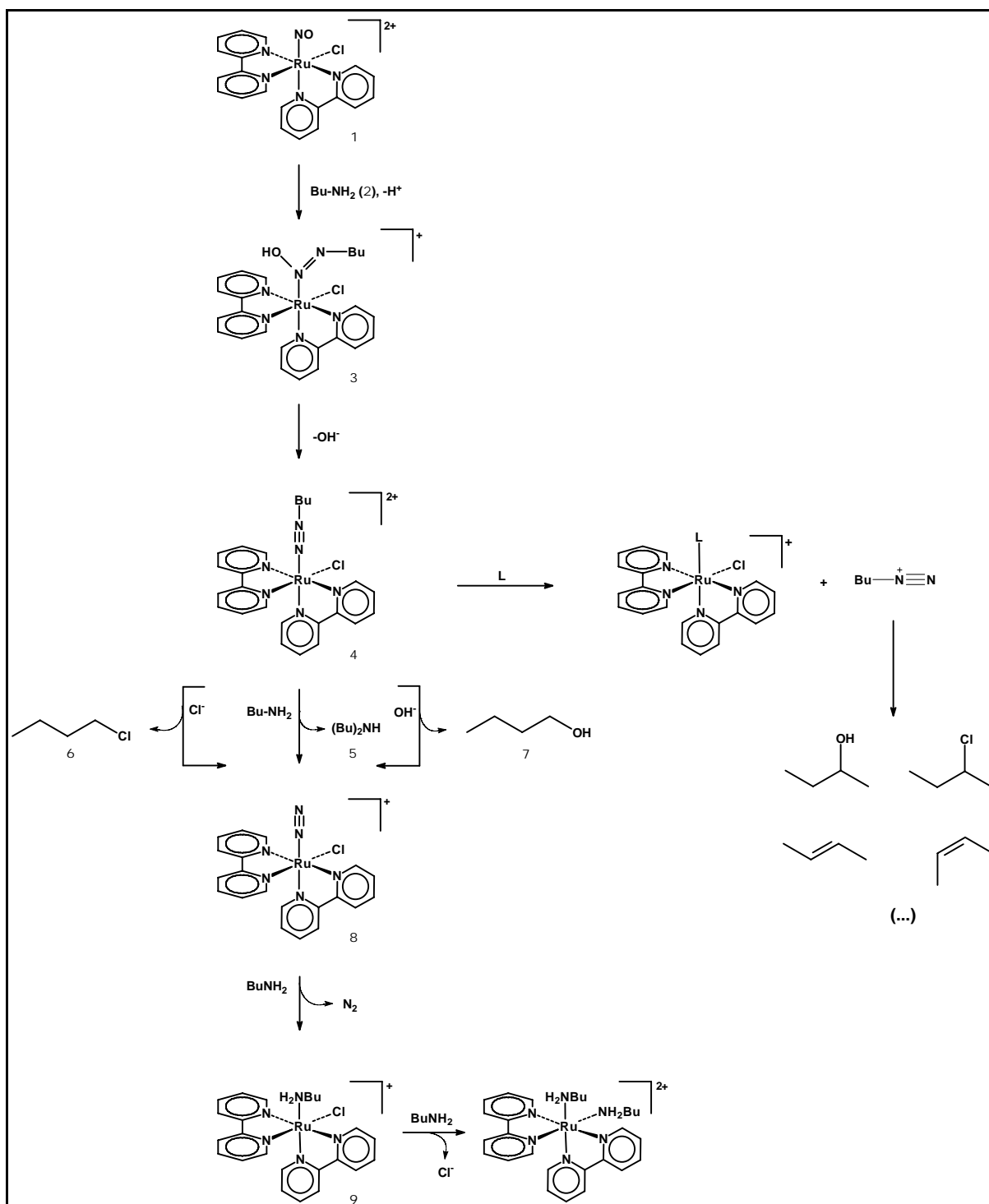
Tabla 2. Productos orgánicos de la reacción de $[Ru(bpy)_2(NO)Cl]^{2+}$ con *n*-butilamina.^a

	Experimento 1 2:1 = 3:1	Experimento 2 2:1 = 15:1	Experimento 3 H ₂ O:2:1 = 100:3:1
1-buteno	8.5	10	5.0
<i>trans</i> -2-buteno	4.9	5.4	3.1
<i>cis</i> -2-buteno	4.0	4.5	2.6
1-clorobutano	5.6	8.3	8.7
2-clorobutano	1.9	2.0	2.1
1-butanol	7.2	19	26
2-butanol	<1	7.5	<1
dibutilamina (5)	6.5	21	<1
<i>N</i> -butil-1-butanamina	2.0	6.6	<1
butironitrilo	21	23	9.1

^a Resultados expresados en moles de producto por 100 moles de complejo de partida.

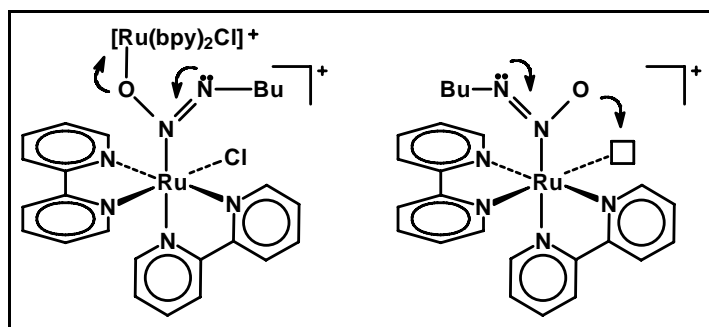
El mecanismo por el cual se formarían estos productos se resume en el **Esquema 2**.

Esquema 2: Mecanismo propuesto para la reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO})\text{Cl}]^{2+}$ con *n*-butilamina.



Para la formación del diazonio coordinado, se propone en primer lugar un ataque nucleofílico de la amina (**2**) al NO coordinado del complejo (**1**), para formar el complejo de ácido diazoico (**3**). Se ha comprobado que los alquildiazoatos son estables en soluciones básicas no acuosas.²² En el caso estudiado se han observado por RMN-¹H y ¹³C las señales típicas del metileno adyacente a un grupo diazoato, el cual persiste por unos pocos minutos bajo las condiciones de reacción. Como los alquildiazoatos pueden en principio actuar como ligandos bidentados, es posible que su coordinación por el oxígeno terminal al metal catalice su descomposición, proceso que podría proceder vía inter o intramolecular como se muestra en el **Esquema 3**, para dar el diazonio coordinado.

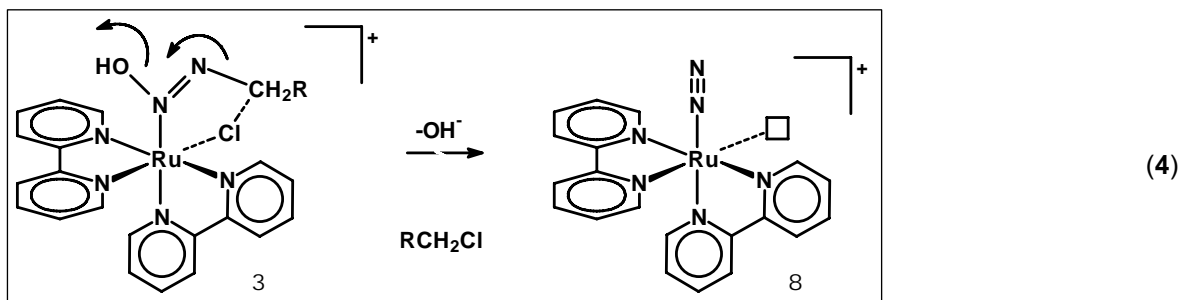
Esquema 3. Posibles mecanismos de descomposición del diazoato.



Es importante notar que la coordinación del butildiazoato o el correspondiente ácido diazoico a través del nitrógeno adyacente al oxígeno debería aumentar más que disminuir la estabilidad dado el incremento esperado en la acidez del protón unido al oxígeno en la unidad R-N=N(OH).

Luego, la pérdida de un hidróxido origina el complejo de diazonio (**4**),²¹ el cual puede ser atacado por nucleófilos tales como la misma amina, cloruro o hidróxido, para dar los productos **5**, **6** y **7**, respectivamente (**Esquema 2**). Para la formación de **6**, no es posible descartar la posibilidad de un mecanismo concertado como el que se muestra en la **Ecuación 4**, ya que el cloruro proviene del complejo de partida:

²² Ho, J.; Fishbein, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6611-6621.



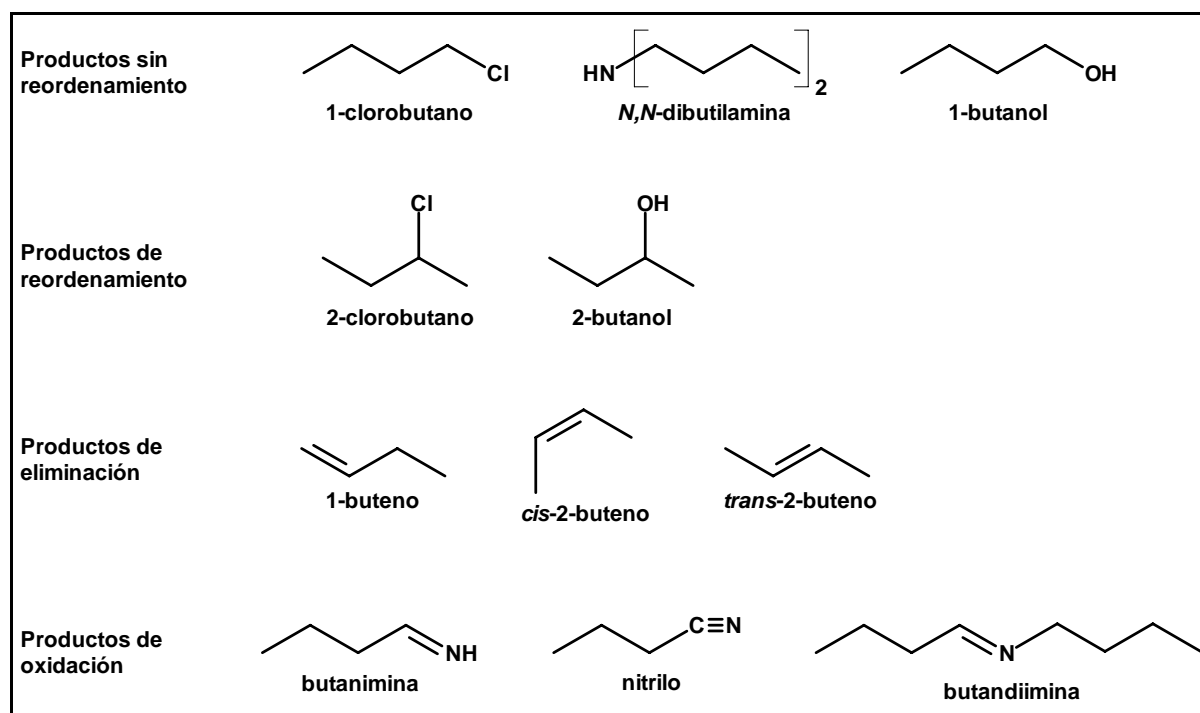
En presencia de exceso de amina, el ligando lábil N_2 producido por la descomposición del diazonio es reemplazado por butilamina para dar el amino complejo (**9**). En base a la similitud del espectro UV-visible con el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ se puede intuir que el cloruro, en algún momento de la reacción ha sido también reemplazado por una molécula de amina formando el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_2\text{Bu})_2]^{2+}$.

La relación estequiométrica se pudo determinar observando la señal de FTIR a 1931 cm^{-1} (correspondiente al nitrosilo del complejo de partida), variando las relaciones $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**1**) : *n*-butilamina (**2**) en las mezclas de reacción de 1:1 a 1:15 obteniéndose un valor aproximado: “**2:1** ≈ 2.5 ”. Esto se concluyó al observar que si la relación **1:2** era de 1:3 la banda se reducía completamente mientras que para la reacción en una relación **1:2** = 1:2 quedaba nitrosilo remanente. Esto se debe a que se requieren 1 a 2 moles de amina por mol de complejo para formar los productos orgánicos, otro mol de amina se emplea en la formación del amino-complejo y, además, parte de la amina queda desactivada por protonación durante la reacción.

Los butenos, el 2-clorobutano y el 2-butanol son productos de reordenamiento (**Esquema 1**, pasos b y d). El 1-clorobutano, el *n*-butanol y la dibutilamina se producen por reacción del carbocatión o la sal de diazonio con ion cloruro, hidróxido y *n*-butilamina respectivamente (**Esquema 1**, pasos c y e). Una vez que el NO ha reaccionado el ion cloruro coordinado al metal se labiliza, tal vez como consecuencia de la ausencia de un posible efecto “cis” positivo del NO^+ y es reemplazado por otro ligando, principalmente *n*-butilamina. El hidróxido que genera el alcohol es el obtenido por eliminación desde el aducto inicial **3**, ya que se observa producción de butanol aún en condiciones anhidras. Si bien no se ha observado la aparición de una banda en el IR en 1640 cm^{-1} correspondiente a la formación de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^+$ por transferencia de carga, sí se han observado productos de

oxidación tales como la butanimina y el butironitrilo. En el **Esquema 4** se muestran los productos obtenidos clasificados de acuerdo a su origen mecanístico.

Esquema 4. Productos de la reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO})\text{Cl}]^{2+}$ con *n*-butilamina clasificados de acuerdo a su origen mecanístico.



El butironitrilo se produce por oxidación de la amina coordinada, con butanimina como intermediario. Se ha demostrado anteriormente²³ que se puede oxidar butilamina en presencia de rutenio y oxígeno para producir butironitrilo. Sin embargo, el nitrilo se forma también en ausencia de oxígeno, indicando que el nitrosilo está actuando también como un agente oxidante y su reducción podría tener lugar por transferencia electrónica de esfera externa, desde la amina al complejo, debido al potencial de reducción favorable del complejo ($E_{1/2} = 0.20 \text{ V}$ vs. electrodo de calomel saturado). Mediciones de los gases de reacción por cromatografía gaseosa mostraron que sólo el 40% corresponde a nitrógeno molecular, indicando que el resto de los átomos de nitrógeno se encontrarían en un estado más reducido.

Comparando los experimentos 1 y 2 (**Tabla 2**) se puede observar que, tal como se esperaba, la cantidad de dibutilamina producida por la reacción aumenta con la proporción amina/complejo. También se incrementa la cantidad de butanol formado

²³ Tang, R.; Diamond, S. E.; Neary, N.; Mares, F. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 13, 562-562.

probablemente por la reacción con el hidróxido liberado por el intermediario diazoato. En ausencia de agua adicional (experimento 1) la relación entre productos reordenados y no reordenados es aproximadamente 0.45, la cual decrece a 0.35 en presencia de un exceso de *n*-butilamina (experimento 2). Cuando se agrega agua al medio de reacción, el rendimiento en *n*-butanol aumenta tal como es esperado, en parte a expensas de los butenos (experimento 3, **Tabla 1**). El rendimiento en 1- y 2-clorobutano también aumenta respecto del experimento 1, indicando que el agua reemplaza al cloruro en el complejo. La razón entre productos con y sin reordenamiento decrece a 0.29. Sin embargo aún en presencia de esta gran cantidad de nucleófilos, se observa una cierta cantidad de productos de reordenamiento, indicio de la alta velocidad con la que el ion diazonio se rompe y genera el carbocatión libre.

Estabilización por complejación: resultados computacionales

Meyer y sus colaboradores encontraron que las sales de diazonio producidas por reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con aminas aromáticas estaban fuertemente estabilizadas por complejación. En comparación con las sales de diazonio libres en soluciones acuosas, que se decomponen a temperaturas mayores a 5°C, las sales del tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{N}_2\text{Ar})]^{2+}$ son estables hasta los 60°C.

Para estimar la estabilización por coordinación de las sales de diazonio alifáticas y aromáticas se calcularon las energías de disociación del enlace C1-N2 (**Tabla 3**). Se ha encontrado que el nivel de teoría de GGA era necesario para obtener energías de disociación metal-ligando confiables. Los efectos de solvente se modelaron empleando dos variedades del método del campo de reacción autoconsistente SCRF (self-consistent reaction field), principalmente, los esquemas de campo de reacción de Onsager (el soluto es colocado en una cavidad esférica) y el modelo del continuo polarizado PCM (el soluto es acomodado en una cavidad de forma molecular más realista).¹⁵

Tabla 3. Energías de disociación del enlace C1-N2 (kcal/mol).

	LDA ^a	GGA ^b	GGA (Onsager)	GGA (PCM)
[BuN ₂] ⁺	36.1	19.3	14.1	19.6
[PhN ₂] ⁺	59.6	44.1	41.0	43.8
[Ru(bpy) ₂ Cl(N ₂ Bu)] ²⁺	12.2	-4.5	23.1	19.6
[Ru(bpy) ₂ Cl(N ₂ Ph)] ²⁺	35.2	18.2	51.3	47.3
[Fe(CN) ₅ (N ₂ Bu)] ²⁻	285.0	272.6	74.4	45.0
[Fe(CN) ₅ (N ₂ Ph)] ²⁻	308.8	294.3	104.6	70.6

^aLDA: aproximación de la densidad local (Local Density Approximation). ^bGGA: aproximación del gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation).

Los cálculos realizados para el ion bencendiazonio complejoado al rutenio muestran que la energía para la disociación del enlace C1-N2, ΔE para la reacción de descomposición (**Ecuación 5**), en vacío es menor que aquella para el ion diazonio libre (**Ecuación 3**; R=Ph), indicando que [Ru(bpy)₂Cl(N₂Ph)]²⁺ es menos estable que (N₂Ph)⁺ (59.6 vs. 35.2 kcal/mol ó 44.1 vs. 18.2 kcal/mol para las aproximaciones LDA y GGA respectivamente según **Tabla 3**).



Sin embargo, en presencia de un solvente (tal como el acetonitrilo), esta situación se invierte y el ion diazonio complejoado es más estable que el libre (41.0 vs. 51.3 kcal/mol ó 43.8 vs. 47.3 kcal/mol para la aproximación GGA empleando los modelos Onsager y PCM respectivamente según **Tabla 3**). Mientras que el valor de ΔE para la descomposición del diazonio libre adopta valores similares en vacío y en presencia de un solvente (al mismo nivel de teoría, GGA), el complejo se encuentra levemente estabilizado según lo refleja un mayor valor para la descomposición en este medio respecto del valor en vacío. Esto se debe mayormente a un efecto de estabilización de carga: el dieléctrico estabiliza más efectivamente al complejo de rutenio doblemente cargado que al simplemente cargado. En el caso del ion butildiazonio, la estabilidad de la forma coordinada es similar a la forma en vacío cuando se tienen en cuenta los efectos de solvente.

La **Tabla 3** muestra que ΔE para la reacción de descomposición de [Fe(CN)₅(N₂R)]²⁻ (**Ecuación 6**, R = Ph, Bu) es muy grande, lo que significa que un bencendiazonio

hipotético coordinado a hierropentaciano sería extremadamente estable. Sin embargo, en la práctica es imposible su obtención y aislamiento ya que la reactividad del nitrosilo frente a las aminas es menor que la del producto diazonio, lo que quiere decir que a medida que este último se forma, se va perdiendo por reacción con los nucleófilos presentes en la solución (amina en exceso por ejemplo).



En este caso, hay una importante estabilización en vacío debido a la complejación, mayor a la estimada en presencia de un solvente. Esto puede ser explicado en términos electrostáticos simples; en el sistema de hierropentaciano la descomposición del ion diazonio (**Ecuación 6**) involucra separación de cargas, el cual no es el caso del complejo de rutenio (**Ecuación 5**). En vacío, el cambio energético de la descomposición es enorme. En presencia de un solvente el cambio es menor, aunque aún es bastante grande estimado por ambos modelos de solvatación (Onsager y PCM). El efecto del solvente se debe nuevamente a un efecto de estabilización de cargas: el dieléctrico estabiliza mejor al complejo de nitrógeno triplemente cargado que al complejo de diazonio doblemente cargado, favoreciendo la descomposición. La gran estabilización del diazonio coordinado se debe mayormente a una fuerte retrodonación del metal al ligando, inducida por los ligandos cianuro que son buenos donores sigma.

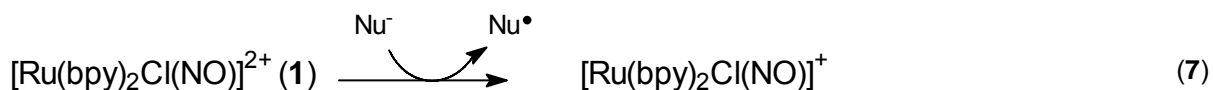
Es interesante remarcar que aún el modelo simple de Born-Onsager SCRF es apto para predecir cualitativamente las mismas tendencias como lo hace el esquema PCM que es más sofisticado. Tal vez se deba este hecho a que el principal efecto de solvatación se relaciona con los cambios en la carga neta en la disociación, efecto que es tenido en cuenta por el modelo de Onsager. Las mayores diferencias entre ambos modelos se observan en los complejos de hierro probablemente porque tienen mayores cargas y menores radios, lo que afecta a las energías de solvatación de manera tal que produce un incremento en sus valores en comparación con los complejos de rutenio.

Reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con 2,2,2-trifluoroetilamina²⁴

El efecto atractor de electrones de los átomos de flúor estabiliza al ion diazonio e incrementa la retrodonación del centro metálico a la unidad orgánica.

Un punto interesante para discutir es la gran diferencia en reactividad del complejo con butilamina comparada con su reactividad frente a la trifluoroamina estudiada en un trabajo posterior. De la reacción de **1** con butilamina se obtiene una alta proporción de productos de reordenamiento derivados del carbocatión libre (Bu^+) tales como alquenos, 2-butanol y 2-clorobutano. En cambio, en el caso del ion trifluoroetildiazonio, a pesar de que se espera la formación de trifluoroetil diazoetano (F_3CCHN_2) como principal producto de descomposición, según trabajos publicados,²¹ no se encontraron evidencias de su formación. La ausencia de este producto u otros productos de reordenamiento, en el caso de la trifluoroetilamina se debe principalmente a la mayor estabilidad y electrofilicidad del ion diazonio intermediario derivado de la trifluoroetilamina en comparación con el derivado de la *n*-butilamina, en concordancia con los resultados de los cálculos. Estos factores tienden a favorecer la reacción del diazonio con los iones cloruro o hidróxido antes de que tenga lugar la descomposición.

Tanto en la reacción de **1** con *n*-butilamina como con trifluoroetilamina, la cantidad total de productos orgánicos formados no supera al 62% en relación al complejo de partida. Este hecho junto a la observación de una señal de FTIR a 1640 cm^{-1} en la mezcla de reacción (atribuible al complejo reducido)²⁵ indica que parte del complejo inicial **1** es consumido por una reacción de transferencia electrónica (**Ecuación 7**).

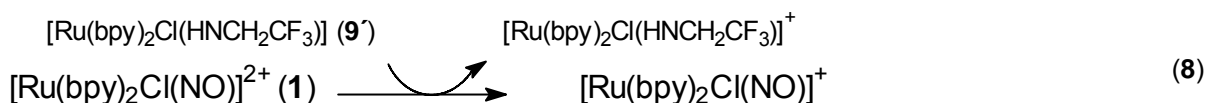


En el caso de la 2,2,2-trifluoroetilamina, la presencia del grupo “-CF₃” fuertemente aceptor favorece la pérdida de un protón en el amino complejo para formar el

²⁴ Di Salvo, F.; Crespo, A. Estrin, D.; Doctorovich, F. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4237-4244.

²⁵ Callahan, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1977**, 16(3), 574-581.

análogo amido (**9'**) que no posee carga. Es este compuesto el que podría oxidarse y transferir la carga al nitrosilo de partida (**Ecuación 8**).



Reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ con bencilamina²⁶

Una diferencia evidente que surge de observar la proporción de productos obtenidos para la reacción de **1** con bencilamina es que se ha identificado como uno de los productos mayoritarios (en la reacción de estequiometría 1:1) al benzaldehído, producto de oxidación y no de la diazotación. Y por otra parte, no se cuenta entre los productos al alcohol bencílico, mientras que el 1- y el 2-butanol se dan con considerable proporción en la reacción de la *n*-butilamina. También se caracterizaron otros productos de llamativa abundancia como el tolueno y el dibencilo formados a partir de la oxidación de la molécula orgánica para dar el radical bencilo que genera estos productos por recombinación.

En la **Tabla 4** se indican los porcentajes de los distintos tipos de productos obtenidos para cada una de las reacciones descriptas anteriormente.

²⁶ Doctorovich, F.; Granara, M.; Di Salvo, F. *Trans. Metal Chem.* **2001**, 26, 505-509.

Tabla 4. Comparación de los porcentajes de productos obtenidos.

	Productos sin reordenamiento	Productos con reordenamiento	Productos de oxidación	Productos de eliminación	Productos no caracterizados
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ + <i>n</i> -butilamina ^a	19	3	23	17	37
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ + 2,2,2-trifluoroetilamina ^a	61	-	-	-	39
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ + bencilamina ^b	33	-	65	-	2
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ + <i>n</i> -butilamina ^c	94	-	3	-	3

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente. Los resultados se expresan en moles de producto por cada 100 moles de complejo inicial. ^a Relación complejo: amina 1:3. ^b Relación complejo:amina 1:6. ^c Relación complejo:amina 1:4

Sólo en el caso de la reacción del nitrosilo de rutenio con butilamina se ha observado la formación de productos de reordenamiento y de eliminación. En el caso de la reacción de este complejo con la 2,2,2-trifluoroetilamina como en el caso de la reacción de la butilamina con el nitroprusiato, sólo se han caracterizado productos que no presentaban reordenamiento en alta proporción. Este hecho, como se ha mencionado anteriormente, constituye una prueba de la incrementada estabilidad del diazonio formado en estos casos. En el primer caso, se favorece la retrodonación, efecto responsable de la estabilización, gracias a que el radical R en la amina es un grupo fuertemente atractor. En el segundo caso, la retrodonación se favorece porque el metal posee como coligando a los grupos cianuro que son fuertes donores σ en medio orgánico. Es llamativo el elevado porcentaje de productos de oxidación que se forman en la reacción con la bencilamina. Este comportamiento se relaciona con la posibilidad que tiene esta amina de formar un radical muy estable ($\text{PhCH}_2\cdot$).

CONCLUSIONES

La suma de resultados experimentales y los cálculos por DFT mostró que el ion butildiazonio podría estabilizarse por coordinación a la unidad $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$.

Los iones diazonio son intermediarios importantes en muchos mecanismos de reacción relevantes en síntesis orgánicas. En particular, se ha elegido investigar la reacción de nitrosilos coordinados a metales de transición con *n*-butilamina como ruta para obtener iones diazonio alifáticos estabilizados por coordinación. Esta reacción origina una gran variedad de productos originados principalmente por ataque directo de un nucleófilo al carbocatión intermediario o al ion diazonio y por reordenamiento del carbocatión o del ion diazonio. La relación entre productos no reordenados a reordenados, comparando con reacciones de otros nitrosilos, puede considerarse como una medida experimental de la estabilización del ion diazonio.

Es posible sintonizar la importancia relativa de los posibles pasos del mecanismo eligiendo adecuadamente el complejo.

En cuanto a los sistemas estudiados, ha resultado más provechosa la comparación de la reacción de distintos complejos con la misma amina que la del mismo complejo con diferentes aminas, dado que éstas aportan una amplia variabilidad de productos. Además, sólo para el caso de la *n*-butilamina tiene sentido analizar la proporción de productos de reordenamiento como criterio de estabilización, porque en el caso de la 2,2,2-trifluoroetilamina y la bencilamina éstos no tienen lugar. Es preciso reflexionar acerca del mecanismo por el cual la reacción del complejo con estas dos últimas aminas transcurre, dado que existe la posibilidad de que el diazonio no se formara y la descomposición de los productos se diera por ataque directo del nucleófilo al intermediario diazoico ($\text{RN}=\text{NOH}$) coordinado. Con los datos obtenidos no es posible esclarecer este hecho y dado que los sistemas estudiados no permiten aislar y caracterizar los intermediarios de reacción, será preciso buscar otros sistemas donde esto sea posible.

El hecho de que la estabilización por coordinación es posible, abre una puerta hacia futuros estudios sintéticos y mecanísticos de iones diazonio alifáticos. Por ejemplo, los iones diazonio coordinados podrían emplearse como una fuente de diazonios libres por reacciones de desplazamiento de ligandos.

Capítulo 2

Estabilización de iones diazonio aromáticos por coordinación.

Se estudió la reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{NO}]^{3+}$ con mono- y di-aminas aromáticas como una posible ruta para la obtención de iones diazonio alifáticos estabilizados por coordinación y de obtención de productos diméricos.

INTRODUCCION

En el capítulo anterior se comprobó la estabilización del inestable diazonio gracias a su coordinación a un centro metálico. Si eso es cierto en el caso de diazonios alifáticos, al trabajar con aminas aromáticas se deberían obtener productos aún más estables.

Por otra parte, dado que entre los productos se detectaba siempre una apreciable cantidad de derivados clorados (1 y 2-clorobutano) y que la única fuente de cloruro en el medio es el mismo nitrosilo, el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$, surgió inmediatamente la idea de trabajar con un complejo análogo que no contenga un ligando lábil que pueda atacar nucleofílicamente al producto formado. El $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ pareció ser el indicado no sólo por la similitud estructural, sino también porque se trata de un nitrosilo acabadamente caracterizado y de una síntesis apropiadamente descrita. Además, su frecuencia IR ($\nu_{\text{NO}} = 1950 \text{ cm}^{-1}$) y el potencial de reducción del NO ($E_{1/2} = 0.45 \text{ V}$ vs. electrodo de calomel saturado en acetonitrilo)¹ son más elevados que en el otro complejo de rutenio, con lo que se espera mayor reactividad electrofílica.

¹ Rorer Murphy Jr., W.; Takeuchi, K.; Barley, M. H.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1041-1053.

Con los objetivos planteados en el capítulo anterior y con la idea de profundizar el estudio de la reactividad de los compuestos nitrosilados con aminas, se ha continuado por la misma vía con el propósito extra de obtener compuestos diméricos en los que el puente sea uno o más anillos aromáticos sustituidos por dos grupos diazonio.

Los complejos de rutenio (II) con ligandos polipiridilos han sido intensamente estudiados por la variedad de fenómenos de estado excitado que se han observado, incluyendo fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, química fotoredox y procesos de fotosustitución.²

Las reacciones estudiadas en este capítulo proceden por los mecanismos presentados en el capítulo anterior. En esta oportunidad la atención estará centrada en la caracterización de los productos.

En las próximas páginas los resultados experimentales (y computacionales) obtenidos para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ y algunas aminas y diaminas aromáticas serán comparados con los obtenidos en el caso del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$.

EXPERIMENTAL

Reactivos. Los solventes se acondicionaron de la manera ya descrita. El etanol se destiló fraccionadamente y se secó por reflujo sobre CaH_2 . El benzonitrilo y el dioxano se emplearon sin purificación previa. Los solventes deuterados (Aldrich) fueron empleados directamente de las ampollas. La *p*-fenilendiamina se purificó de la siguiente manera: se disolvió en HCl diluido caliente, se trató con carbón activado para decolorar y se filtró al cuidado de la luz y el oxígeno. Se disolvió el clorhidrato en agua caliente, se neutralizó y se filtró el precipitado obtenido (blanco cristalino) también al cuidado de la luz y el oxígeno. El $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ se preparó

² Hecker, C. R.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 659-666.

según leves variaciones de las técnicas descritas en bibliografía a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), y 2,2'-bipiridina (Aldrich) y 2,2':6',2-terpiridina (Aldrich).³

Instrumentación. Las técnicas e instrumentación aquí empleadas no difieren mayormente de las descritas anteriormente. Los espectros de RMN-¹⁵N se determinaron en un Bruker AMX-400 (Departamento de química Orgánica, Instituto de Ciencias Weizmann, Rehovot, Israel). Los espectros de masa fueron adquiridos en un Micromass Q-Tof acoplado a fuentes de iones ESI y APCI (Laboratorio Thomson de Espectrometría de Masa a cargo del Prof. Marcos Eberlin, Unicamp).

Preparación del $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$. Se disuelven 335 mg (1.6 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 300 mg de 2,2':6',2-terpiridina (1.3 mmol) en 70 mL de etanol. Se refluja la solución por 4 horas, al cabo de las cuales se reduce su separa un precipitado fino marrón de un sobrenadante rojo. Rendimiento (sin purificación): 76%

Preparación del $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{Cl})$. Se suspenden 500 mg (1.1 mmol) de $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ y 200 mg (1.3 mmol) de 2,2'-bipiridina en 50 mL de etanol-agua 1:1. Se agrega 1 mL trietilamina y 200 mg (4.8 mmol) de LiCl. Se refluja hasta obtención de una solución rojo-amarronada (2 horas). Se filtra en caliente y luego se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente. La solución vira a violeta. Se filtra dicho sólido y se lava con agua fría y éter etílico. Se seca con vacío. Se purifica por columna de alúmina eluyendo con acetona-tolueno 1:1.

Preparación del $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{NO}](\text{PF}_6)_3$. Se suspenden 300 mg de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en 50 mL de agua y se refluja 2.5 horas hasta obtención de una solución rojo-amarronada. Se filtra en caliente y luego se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente. Se agregan 1,25 mL de HCl 2 M y luego, durante un lapso de 10 minutos, se agregan 3,2 mL de solución saturada de NaNO_2 . La solución vira a marrón claro traslúcido. Se entibia a 50°C por un período de 10 minutos al cabo del cual se agregan 3,5 mL de solución saturada de NH_4PF_6 hasta que no se observe más precipitación del sólido naranja claro. Se filtra dicho sólido y

³ Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404-1407.

se lava con agua fría y éter etílico. Se seca con vacío. Se recrystaliza con acetonitrilo/éter etílico. Rendimiento: 60%.

De la misma forma, empleando $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ se preparó el análogo marcado ($\nu_{\text{NO}} = 1915 \text{ cm}^{-1}$).

Reacción de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con *p*-anisidina. Se agrega *p*-anisidina (2.5 mg, 0.02 mmol para la reacción 2:1) a una solución de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (9.6 mg, 0.01 mmol en 25 μL de acetonitrilo) y se deja reaccionar a temperatura ambiente. La reacción se completa en 5 minutos, tiempo determinado a partir de la observación de un cambio de color de amarillo verdoso a rojo oscuro y del seguimiento por FTIR de la señal de estiramiento del NO del $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ a 1950 cm^{-1} . Los productos fueron analizados por espectroscopía FTIR, UV-visible y RMN.

Reacción de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con *o*-dianisidina. Se agrega *o*-dianisidina (2.9 mg, 0.012 mmol para la reacción 1:2) disuelta en 0.1 mL de acetonitrilo a una solución de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (22.8 mg, 0.024 mmol en 0.25 mL de acetonitrilo) y se deja reaccionar a temperatura ambiente. La reacción se completa en 2.5 horas, tiempo determinado a partir de la observación de un cambio de color de amarillo verdoso a rojo oscuro y del seguimiento por FTIR del decaimiento de la señal de estiramiento del NO (1950 cm^{-1}). Se precipita el producto con 2 mL de tolueno. Los productos fueron analizados por espectroscopía FTIR, UV-visible, RMN y análisis elemental.

Reacción de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ con *p*-fenilendiamina. Se agrega *p*-fenilendiamina (2.1 mg, 0.02 mmol para la reacción 1:1; 4.2 mg para la 2:1, etc., disuelta en 0.1 mL de acetonitrilo) a una solución de $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (18.3 mg, 0.02 mmol en 0.1 mL de acetonitrilo). Si bien la reacción no se completa en menos de 18 hs. a temperatura ambiente (tiempo determinado a partir del seguimiento por FTIR de la señal de estiramiento del NO), se precipitan los productos inmediatamente y se purifica el producto de interés por sucesivas recrystalizaciones de acetonitrilo-tolueno. Trabajando a mayor temperatura (60°C) o

mayores tiempo de reacción (18 o 24 hs.) se obtienen los mismos productos (incluyendo reactivo remanente) en diferentes proporciones pero en ningún caso, puros. Por eso es que resultó conveniente acortar los tiempos de reacción sacrificando el rendimiento. Los productos fueron analizados por espectroscopía FTIR, UV-visible, RMN y espectrometría de masa.

Metodología computacional. Por un lado, los cálculos de estructura electrónica en estado fundamental se realizaron sobre la base de los métodos de la Teoría funcional de la densidad (DFT) empleando el paquete de programas de Gaussian 03. Las geometrías fueron optimizadas completamente a los niveles de B3LYP con un set de bases de polarización plus doble zeta (DZPV) para los átomos de C, N, O, H y Cl. El análisis de modos normales para obtener las frecuencias vibracionales se desarrolló con ese mismo funcional y con el funcional de densidad puro BPW91.^a Se han optimizado sólo los fragmentos orgánicos de los complejos y no la estructura completa para minimizar los tiempos de cálculo que de otra manera serían muy elevados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Reacción de [Ru(tpy)(bpy)(NO)](PF₆)₃ con *p*-anisidina

Esta reacción se desarrolló como “puesta a punto” de las técnicas. Como la reacción entre [Ru(bpy)₂Cl(NO)]²⁺ y esta amina ya había sido estudiada por Meyer et al.⁴ se intentó reproducir los resultados espectroscópicos empleando este análogo nitrosilado. En efecto, se observó en el FTIR la señal ancha de mediana intensidad a 1980 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de estiramiento del grupo N≡N del diazonio.

^a Ver referencias en el Capítulo 3.

⁴ Bowden, W. L.; Little, W. F.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4340-4345.

Reacción de [Ru(tpy)(bpy)(NO)](PF₆)₃ con *o*-dianisidina

Cuando los productos de esta reacción se dejan en contacto con el medio por tiempos mayores a las 2 horas, comienzan a degradarse, por eso el procedimiento adoptado consiste en la precipitación con tolueno inmediatamente una vez pasado ese tiempo. El espectro FTIR del precipitado obtenido (**Figura 1**) muestra que no ha reaccionado completamente el nitrosilo, en realidad, porque la estequiometría de la reacción, como se ha visto con anterioridad es de 2 a 3 unidades de grupo amino por cada nitrosilo, y en la proporción de esta reacción (complejo-amina 2:1) la relación entre grupos funcionales es 1 a 1, es decir, la amina estaría en defecto. Se ha trabajado en estas condiciones intencionalmente para evitar el ataque nucleofílico de la amina que aún no ha reaccionado al producto formado.

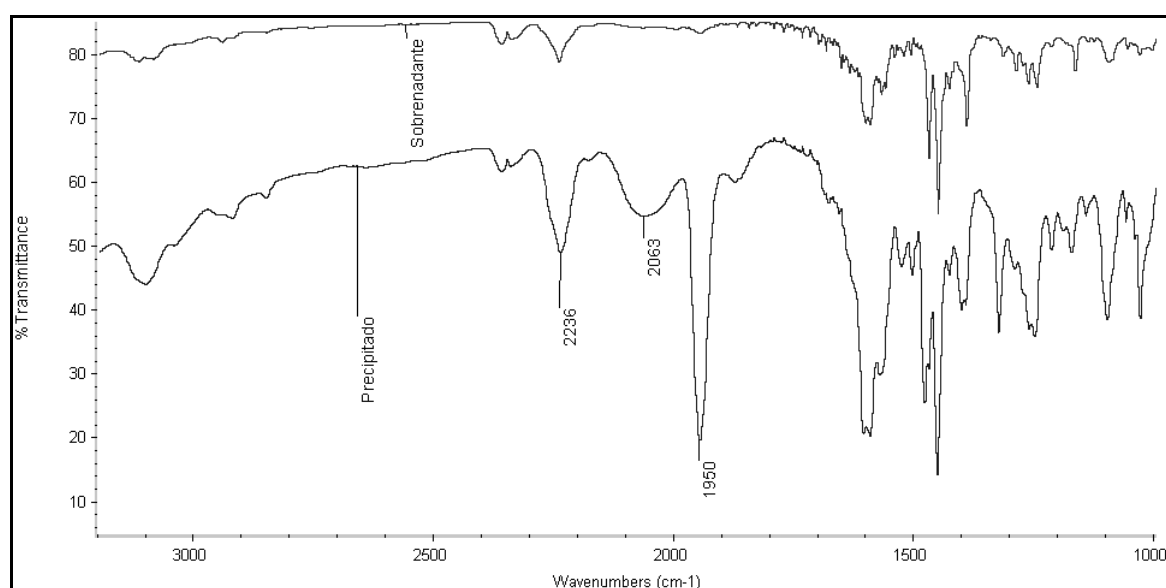


Figura 1. Espectros FTIR de los productos de la reacción con *o*-dianisidina.

Además de la banda correspondiente al estiramiento del NO, se observan dos señales a mayor frecuencia a 2063 y 2236 cm⁻¹. La primera explicación que surge es que la primera señal correspondería al compuesto con un solo grupo diazonio y un amino terminal que aún no reaccionó y la segunda, al compuesto en el que ambos grupos amino han reaccionado para dar el diazonio. De hecho, siguiendo la reacción de estequiometría 1:2 (NO-amino) por IR, se ha observado que la intensidad de la banda del nitrosilo decae a la mitad en unos 15 minutos y luego

comienza a decaer más lentamente. Es razonable con el hecho de que en el primer caso reacciona un amino sustituido en el otro extremo del sistema por otro amino mientras que en el segundo, el amino que va a reaccionar tiene del otro lado un grupo diazonio fuertemente atractor que lo desactiva.

Este hecho ha sido confirmado por RMN- ^1H (**Figura 2**).

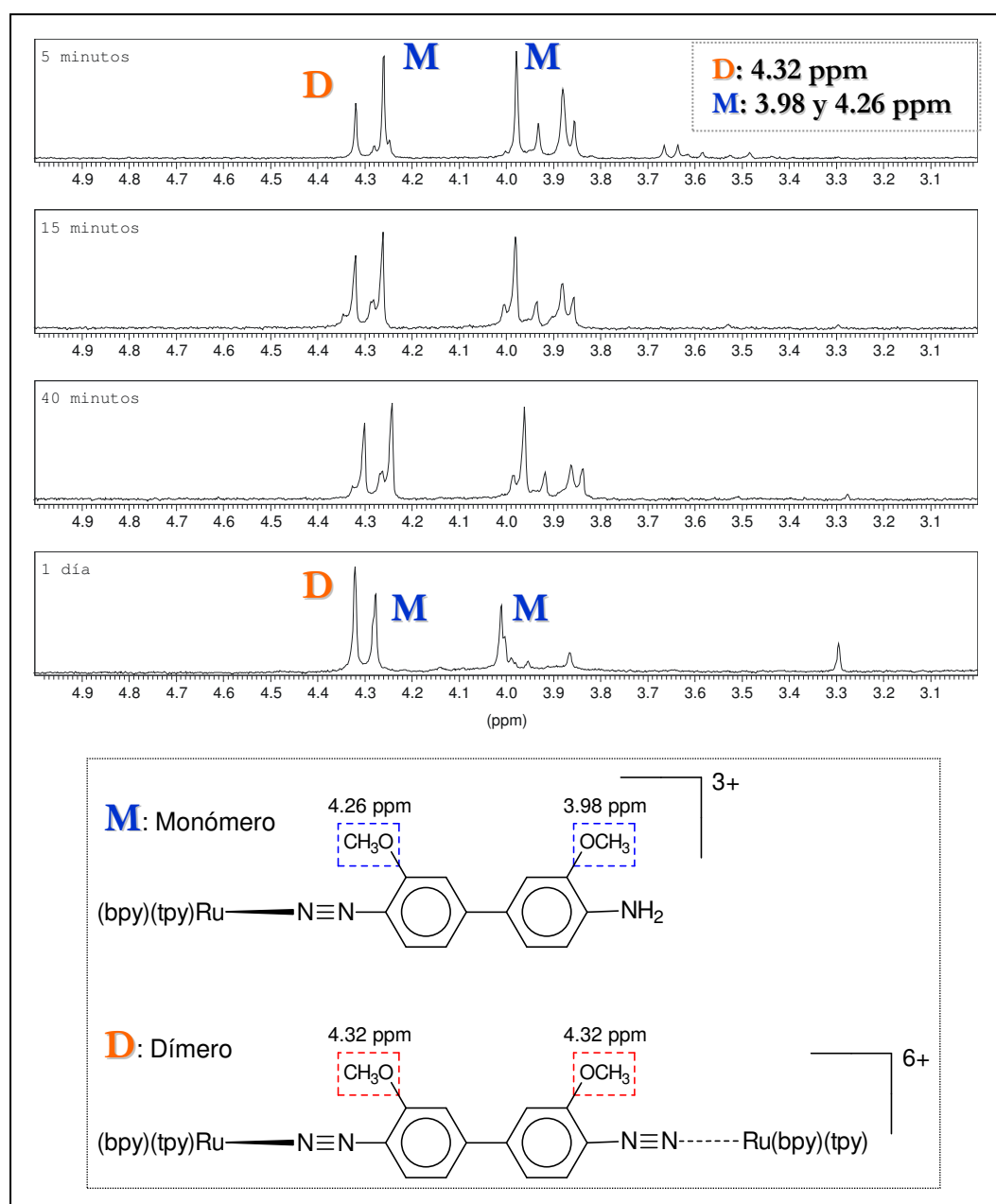


Figura 2. Espectro RMN- ^1H de la reacción con *o*-dianisidina

En el espectro de RMN- ^1H se muestra la zona correspondiente a los metoxilos. Se observa con claridad que la diamina reacciona por uno de sus aminos quedando así “asimétricamente” sustituida. Esto se refleja en dos señales para el metoxilo bien distinguidas a 4.26 ppm (el que se encuentra del lado del diazonio formado) y 3.98 ppm (el que se encuentra en el otro anillo). A la derecha de estas señales se observan los metoxilos de la amina de partida y de la misma protonada. La señal a 4.32 ppm corresponde al metoxilo en una molécula de amina que ya ha reaccionado por ambos lados para dar el diazonio.

Analizando el espectro más detalladamente, se observa que a la izquierda de las señales del monómero crecen gradualmente dos señales que son asignadas al monómero en el último espectro (al cabo de un día). Esto se debe a que en la concentración de reactivos empleada para tomar el RMN, la reacción ocurre lentamente y a medida que se va formando el diazonio, se va labilizando. Si se acortan los tiempos de reacción trabajando a mayores concentraciones, se puede precipitar el producto del medio empleando tolueno y se observa en el espectro de este precipitado exclusivamente la señal a 4.32 ppm.

Como se deseaba obtener información general de los cálculos computacionales y éstos requieren de mucho tiempo tratándose de compuestos con tantos átomos, se optimizaron las estructuras correspondientes solamente al fragmento de la amina. En la **Figura 3** se resumen los resultados más relevantes.

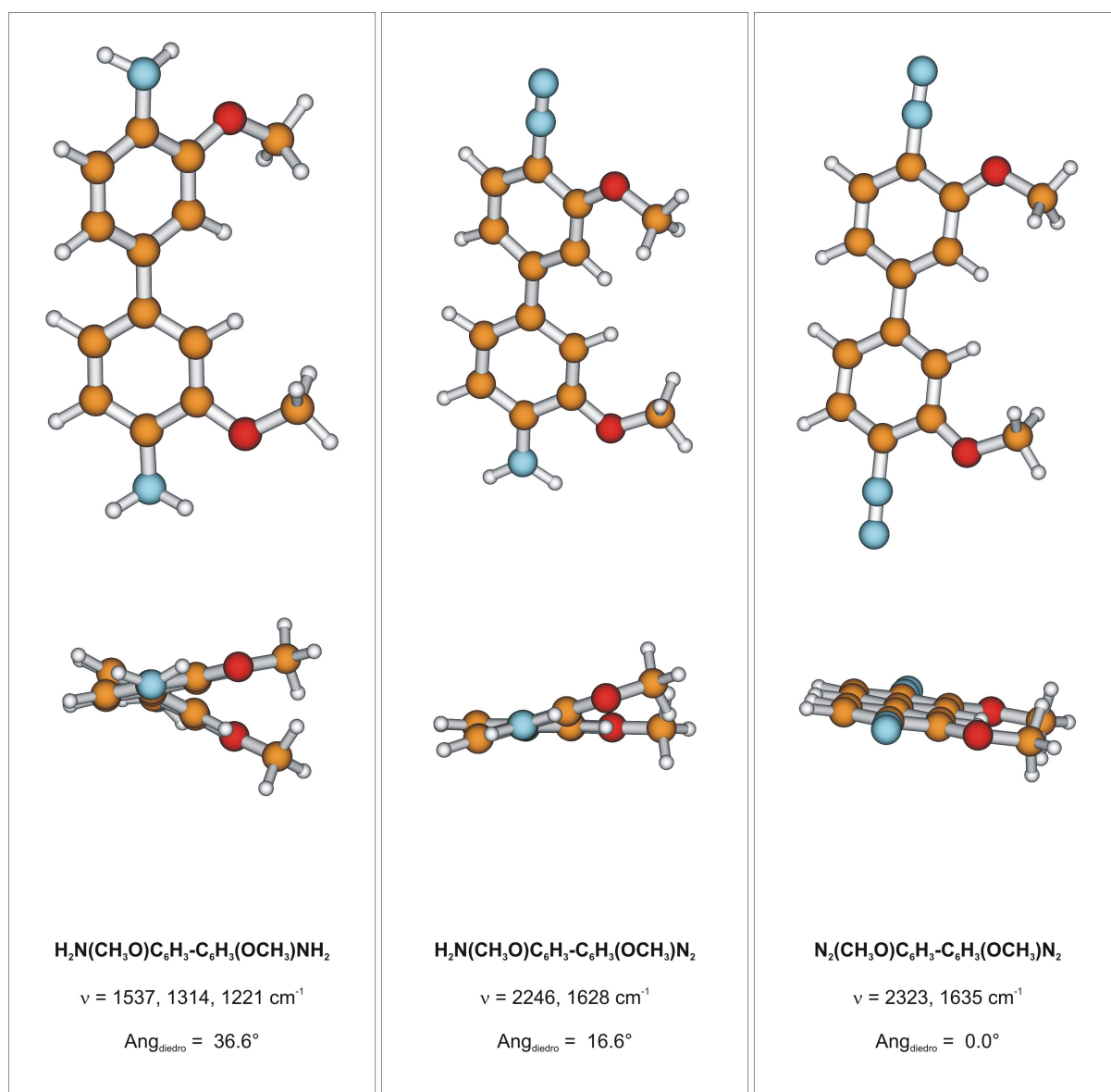


Figura 3. Estructuras optimizadas y frecuencias de IR (DFT/B3LYP) de la *o*-dianisidina, su diazonio y su tetrazonio.

En la **Figura 3** se muestran dos perfiles de las estructuras optimizadas de la *o*-dianisidina, de su diazonio y de su tetrazonio. Se observa que la coplanaridad, medida como el ángulo diedro entre los átomos de C que vinculan a los anillos entre sí, aumenta a medida que se sustituyen los grupos amino por los grupos diazonio, evidenciando un mayor grado de conjugación. Se observa también que al formarse el primer diazonio el amino remanente se vuelve coplanar debido a su conjugación a través del sistema aromático a un sustituyente fuertemente atractor, característica que concuerda con su mayor lentitud para reaccionar respecto del primer amino. Los grupos metoxilo se han orientado hacia el mismo lado, pero al optimizar las

estructuras análogas con los metoxilos en direcciones opuestas no se registró una variación importante en la energía, en los parámetros estructurales ni en las frecuencias de IR. Seguramente, en un sólido estas diferencias serían más significativas, pero tal vez las diferentes posibilidades de orientación de estos sustituyentes sean las responsables de la dificultad de obtener un producto puro y cristalino.

Para salvar esta dificultad de obtener posibles confórmeros, se ensayó la reacción sustituyendo a la *o*-dianisidina por bencidina, pero al aumentar los tiempos de reacción, la competencia de otras reacciones como la sustitución del ligando de interés por el solvente imposibilitaron otra vez el aislamiento del producto. Algo similar ocurrió al trabajar con *o*-tolidina.

Las frecuencias de estiramiento calculadas para el di- y el tetrazonio son más altas que las experimentales porque provienen de una estructura optimizada en el vacío, mientras que cuando el ligando se encuentra coordinado al metal, recibe carga por retrodonación lo que hace bajar la frecuencia. Además, el funcional B3LYP en general arroja resultados muy exactos para los parámetros estructurales pero sobreestima las frecuencias vibracionales.

Reacción de [Ru(tpy)(bpy)(NO)](PF₆)₃ con *p*-fenilendiamina

El FTIR fue la primera vía de análisis de esta reacción (**Figura 4**) que se comenzó por ensayar en distintas condiciones al ver que el patrón de productos se modificaba.

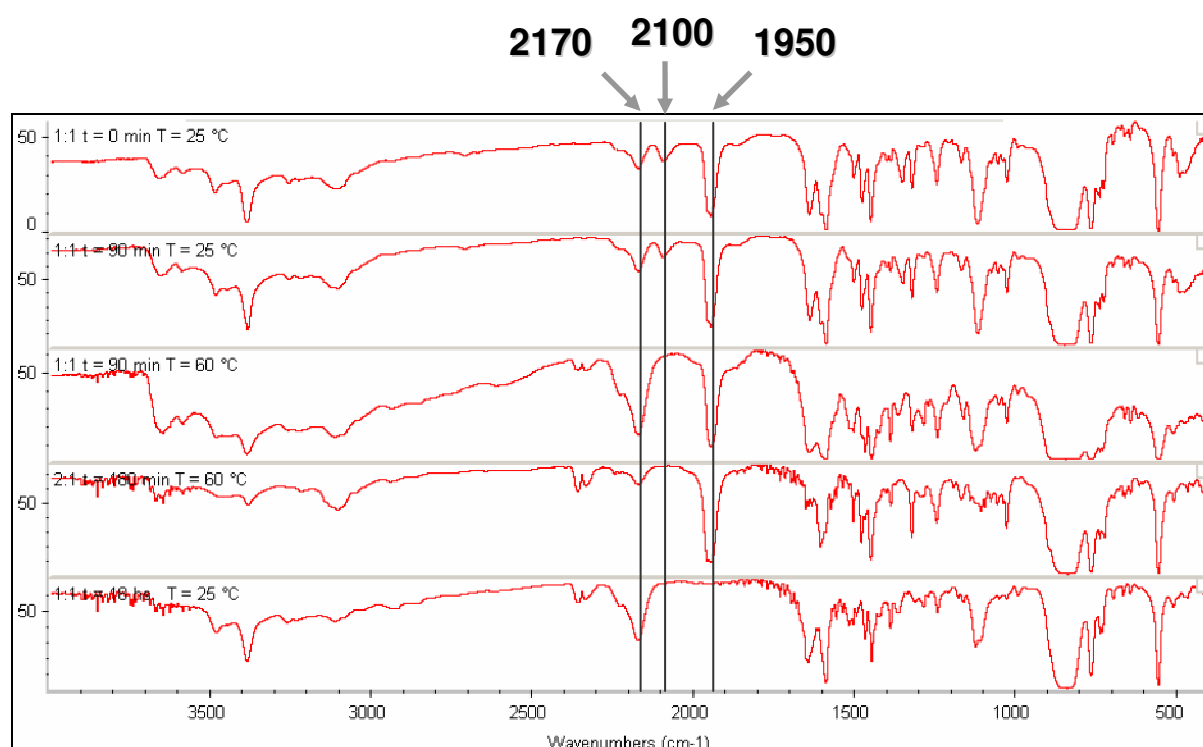


Figura 4. Espectros FTIR de los productos de la reacción con *p*-fenilendiamina. Para cada uno de ellos se indica la relación amina-complejo, tiempo de reacción y temperatura.

Lo que se observa en el conjunto de espectros es que inmediatamente, a temperatura ambiente se forman dos productos diferenciados por sus bandas a 2100 y 2170 cm^{-1} respectivamente. Estas bandas se corren a 2061 y 2147 cm^{-1} por marcación isotópica con ^{15}N .

Si se aumenta la temperatura de la reacción o se deja reaccionar por más tiempo, desaparece el producto que origina la banda a 2100 cm^{-1} y se incrementa en proporción el otro. Se ha podido aislar el “segundo” producto, aunque no con suficiente pureza como para obtener un buen análisis elemental. Sin embargo, ha podido caracterizarse por espectrometría de masa ESI de alta resolución ($E = 27$ ppm) observándose el ion molecular: $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]^{2+}$ ($m/z = 306.57$; $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_8\text{Ru}$) (**Figura 5**). Si bien la carga no corresponde a la esperada (+3), es habitual que en la ionización se altere el estado de oxidación del compuesto.

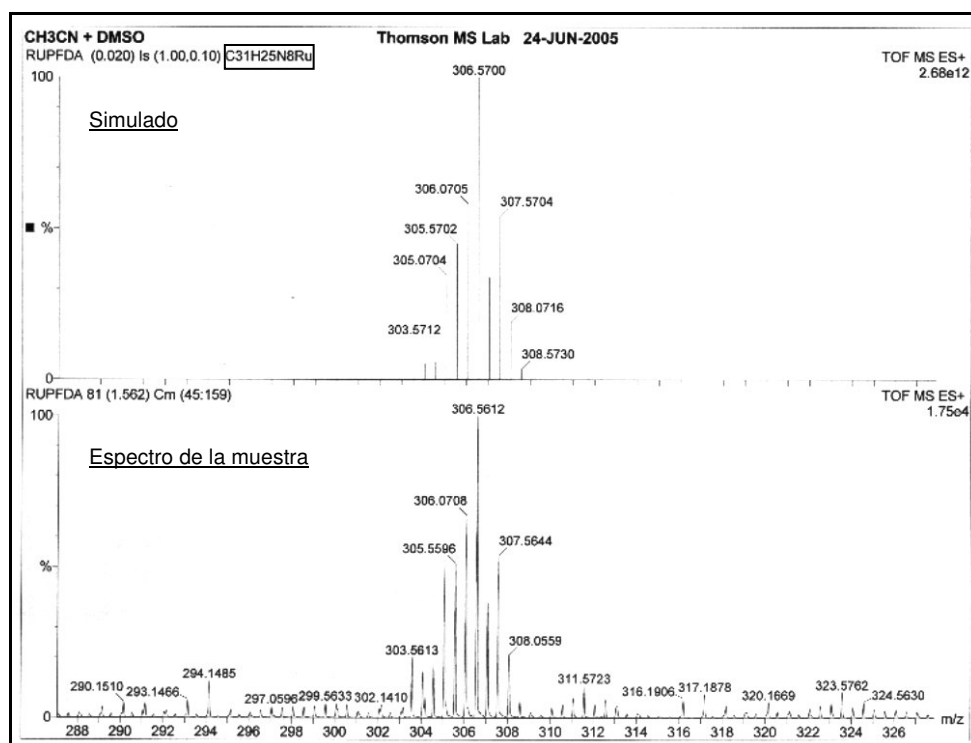


Figura 5. Espectro ESI (modo negativo) del $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)](\text{PF}_6)_3$.

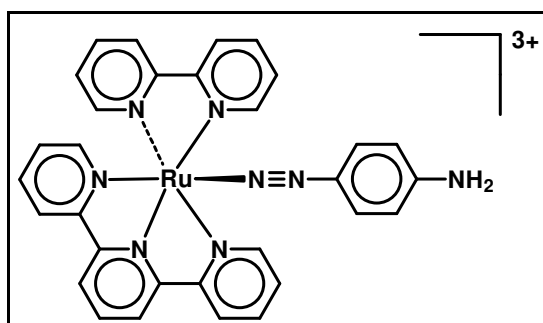


Figura 6. Estructura propuesta para el producto de fórmula $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_8\text{Ru}$.

En el espectro RMN^{-1}H del producto no ha sido posible distinguir los dos dobletes del ligando diazonio (que contiene un anillo aromático *p*-disustituido) de las señales de las piridinas ya que éstas varían su posición respecto al nitrosilo de partida entonces no se cuenta con una referencia para asignarlas. Sin embargo, en presencia de un ligero exceso de amina el ligando diazonio se labiliza y parte del complejo se insolubiliza por formación de una especie muy cargada: un dímero que tiene como puente a la diamina. Así, aumenta la relación entre las señales del anillo del diazonio y las señales de las piridinas y es posible asignarlas (**Figura 7**). El anillo aromático del diazonio origina dos dobletes a 7.12 y 8.24 ppm y el grupo amino se observa como un singulete ancho a 7.01 ppm. Estas tres señales

presentan la misma integración (2 protones cada una). El dímero es el responsable de las restantes señales en la zona aromática, que corresponden a las piridinas, pero también se observa la señal de un amino coordinado que se presenta como una señal partida por ^{14}N ya que al coordinarse, estos protones ya no son ácidos y pueden acoplarse al N.

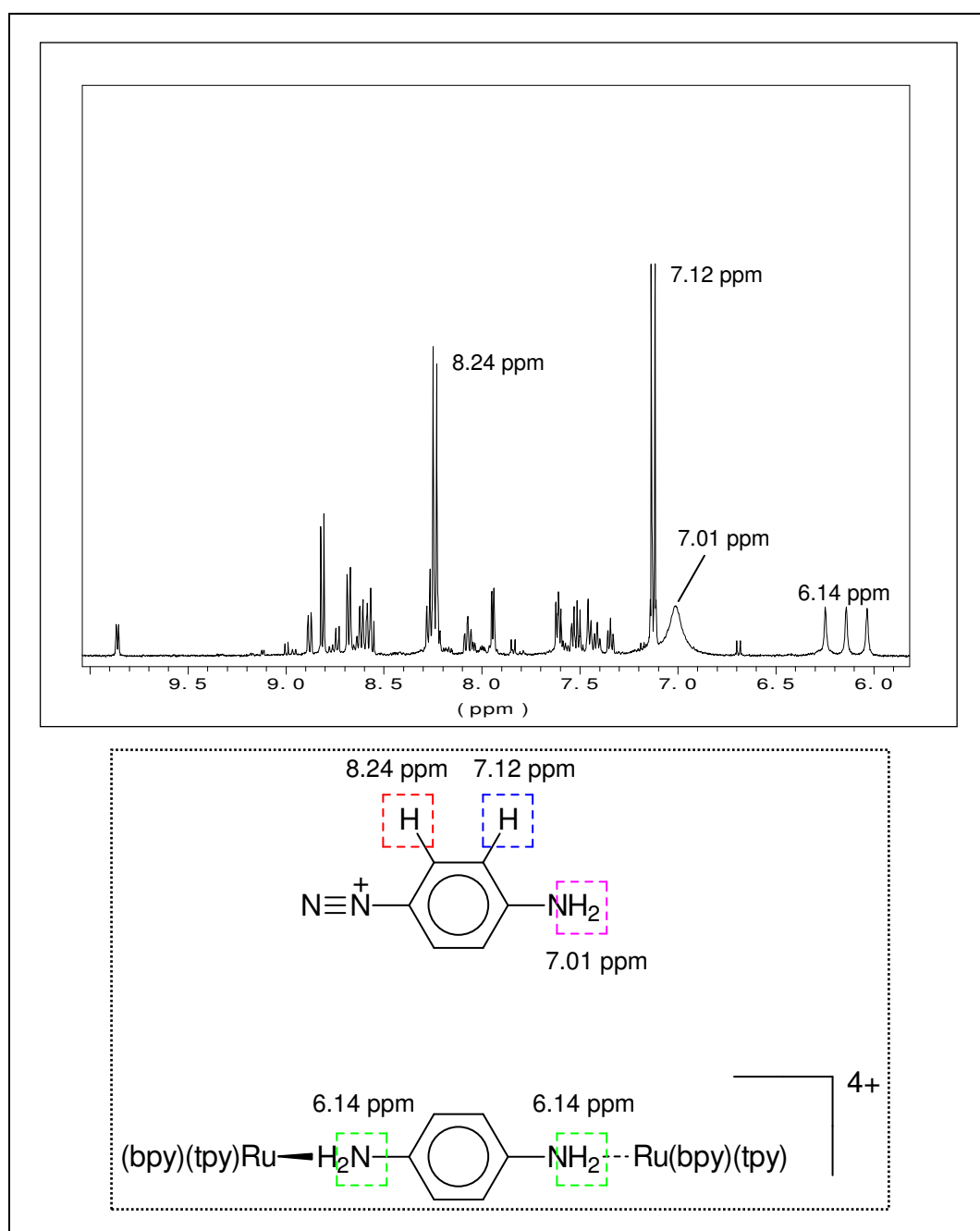


Figura 7. Espectro RMN- ^1H de la reacción con *p*-fenilendiamina (500 MHz, CD_3CN).

En el espectro de RMN-¹³C tampoco pueden asignarse unívocamente las señales, aunque se observa a 134.2 ppm una señal separada del resto que podría corresponder al C adyacente al C directamente unido al diazonio (132.51 ppm según simulación del diazonio libre de la *p*-fenilendiamina).

Una característica destacable de este producto es su elevadísima estabilidad: conservado un año en desecador, aún se observa intacta la señal a 2170 cm⁻¹.

El producto que no ha sido posible aislar y caracterizar es el responsable de la banda a 2100 cm⁻¹ en el IR, a partir del cual se forma el producto recién descrito. La hipótesis más firme, dado que esa zona del IR es exclusiva de unos pocos compuestos, es que se trata de un complejo de diazonio isomérico del producto descrito.

Reacción de [Ru(tpy)(bpy)(NO)](PF₆)₃ con *p*-aminopiridina

A temperatura ambiente la reacción (solución 0.02 M de ambos reactivos en acetonitrilo) la reacción toma unas 24 hs. en completarse y a reflujo lo hace en unas 3 horas. En ambos casos, al cabo de esos tiempos se observa en el espectro FTIR la desaparición total de la banda correspondiente al estiramiento del NO pero no se han observado bandas que pudieran pertenecer a algún producto de diazotación. El espectro RMN-¹H del producto presenta una elevada similitud con el que presenta el compuesto [Ru^{II}(tpy)(bpy)(NC₅H₄NH₂)](PF₆)₂.^a Lo que ocurre entonces es que a medida que reacciona la amina con el nitrosilo, otro equivalente de amina desplaza al producto quedando coordinada.

Se probó la reacción entre el nitrosilo y [Ru^{II}(tpy)(bpy)(NC₅H₄NH₂)]²⁺ pero no se observó reacción aún reflujiendo por varias horas.

^a El compuesto [Ru(tpy)(bpy)(NC₅H₄NH₂)](PF₆)₂ ha sido preparado en el grupo del Dr. Néstor E. Katz (Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán) y gentilmente cedido para el estudio de su reactividad.

CONCLUSIONES

Evidentemente, la ausencia de un ligando lábil en el $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{NO}]^{3+}$ ha sido definitiva en la incrementada estabilidad de los productos obtenidos. Sin embargo, la mayor influencia sobre la estabilidad viene dada por la característica aromática de las aminas. Aunque al igual que le ocurrió a Meyer con la reacción de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ y *p*-anisidina, no ha sido posible en la mayoría de los casos aislar el producto de la diazotación.

Sólo en el caso de la reacción con la *p*-fenilendiamina se obtuvo un compuesto lo suficientemente estable como para ser separado del medio de reacción y redisoluto. Esto permitió realizar otros análisis de estructura, aunque el compuesto no se encuentre en un alto grado de pureza y cristalinidad. La mayor estabilidad de este producto proviene tal vez de la sustitución en el anillo por un grupo fuertemente donador como es el caso del amino que a través del anillo, fortalece la unión entre el ligando y el metal.

Lo observado en esta oportunidad y teniendo en cuenta los resultados obtenidos empleando $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$ (**Capítulo 1**) permite concluir que los complejos con una unión $\text{Ru-N}_2\text{R}$, además de no ser cristalinos, no son muy estables y uno debe limitarse a obtener sólo algunas evidencias de su existencia, a diferencia de lo que ocurre con otros análogos de metal como el caso del Ir^{III} que se describe más adelante (**Capítulo 4**).

Capítulo 3

Caracterización del atípico nitrosilo: $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$.

En este capítulo se desarrolla un estudio completo del anión del título desde el punto de vista espectroscópico, estructural, de su comportamiento electroquímico y de su interacción con distintos solventes. Se han encontrado propiedades inusuales y se han contrastado los resultados experimentales con los resultados de los cálculos pertinentemente realizados.

INTRODUCCION

Cuando se desarrollaba el estudio de reactividad de los complejos nitrosilados de rutenio frente a aminas, descrito en el **Capítulo 1**, se buscaban paralelamente compuestos de nitrosilo que cumplieran la ya mencionada condición de ser lo suficientemente electrofílicos como para ser susceptibles al ataque de un nucleófilo pero a la vez, tener un grado de retrodonación suficiente como para estabilizar el producto coordinado. Entre varias opciones que fueron quedando en el camino, se destacó el comportamiento del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, quien no sólo resultó sobradamente adecuado para el estudio de la reactividad entre nitrosilos y aminas, brindando los resultados novedosos que se detallan en el siguiente capítulo, sino también que él mismo resultó digno de un análisis exhaustivo de sus propiedades.

La elección del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ se debió a tres características fundamentales que él presenta:

1. la elevada frecuencia IR de su grupo nitrosilo ($\nu_{\text{NO}} = 2006 \text{ cm}^{-1}$)
2. la presencia de un metal de la tercera serie de transición
3. la solubilidad en medios orgánicos

La primera característica permite suponer que su actividad electrofílica será elevada y que los tiempos de reacción serán adecuados para la escala de laboratorio. En contrapartida, la capacidad de retrodonación del metal pareciera ser demasiado pobre lo que constituiría una gran desventaja. La segunda, permite intuir que el complejo será inerte a la sustitución de sus ligandos, lo cual podría estabilizar el producto formado a pesar de la pobre retrodonación. La tercera característica es indispensable dado que los productos buscados serían presumiblemente sensibles a la humedad y por lo tanto debe trabajarse siempre en medios orgánicos anhidros.

Desde un principio resultó llamativo que a pesar de ser un producto comercial, hubiera tan pocos trabajos publicados acerca del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$: su estructura cristalina,¹ unos pocos estudios de reactividad electrofílica,² aplicaciones analíticas.³ Por este motivo, pareció pertinente encarar un estudio de caracterización completa del complejo, de la manera que se suele encarar dicho estudio: estudiar su espectroscopía (UV-visible, FTIR, RMN), electroquímica, espectroelectroquímica, EPR, estructura cristalina por RX y comparar todas estas propiedades con los análogos que contienen otros metales o coligandos.

Hasta este punto nada lo diferenciaba del trato recibido por otros nitrosilos, hasta que con el propósito de aumentar su solubilidad en medios menos polares se cambió su contraión K^+ por PPh_4^+ o AsPh_4^+ y se observó en el espectro IR que su ν_{NO} cambiaba apreciablemente. Dada la cristalinidad de estas sales, se determinó su estructura por RX encontrándose una estructura inesperada y completamente inusual. Además, se observó que la ν_{NO} también se modificaba apreciablemente al solubilizar en distintos medios. Es por eso que se procedió a indagar el origen de estas propiedades para lo cual se han desarrollado los experimentos necesarios cuyos resultados fueron comparados con los de los cálculos realizados empleando diferentes modelos.

¹ Bottomley, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 23, 2538-2541.

² (a) Bottomley, F.; Brooks, W. V. F.; Clarkson, S. G.; Tong, S.-B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 919-920. (b) Bottomley, F.; Clarkson, S. G.; Tong, S.-B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2344-2346.

³ (a) Facci, J.; Murray, R. W. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 772-777. (b) Qu, Y.-B.; Wang, J.-M. *The Analyst* **1987**, 112(4), 463-466. (c) Qu, Y.-B. *Talanta* **1991**, 38, 9, 1061-1066. (d) D'Olieslager, J.; Görller-Walrand, C.; Schoutens, K.; Gilliams, B. *Polyhedron* **1998**, 17, 10, 1773-1778.

Además de las inusuales propiedades a nivel espectroscópico y estructural y de su conocida reactividad frente a nucleófilos inorgánicos (H_2O , OH^- , NH_3 , NH_2OH y N_3^-), este complejo es capaz de reaccionar con aminas (reactividad descrita en el **Capítulo 4**), con hidruros para dar el complejo de HNO y aún con ciclopentadieno para dar un compuesto tipo C-nitroso.

EXPERIMENTAL

Todo el trabajo se desarrolló en ausencia de oxígeno y humedad empleando procedimientos estándares de Schlenk y evitando la exposición a la luz.

Reactivos. El compuesto $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ fue obtenido de Sigma-Aldrich y Strem Chemicals y purificado por recristalización de acetonitrilo-tolueno. El pentacloronitrosiliridato(III) de tetrafenilfosfonio fue obtenido mediante lenta adición de una solución en acetonitrilo concentrada (0.50 M) de bromuro de tetrafenilfosfonio (Sigma-Aldrich, 97%) a una solución (0.09 M) del complejo de potasio en el mismo solvente y lavando el precipitado tres veces con agua destilada deionizada. Una vez secos, se disolvieron los cristales marrones en acetonitrilo tibio (60°C) y se dejó a la solución alcanzar la temperatura ambiente muy lentamente. El pentacloronitrosiliridato(III) de tetrafenilarsonio se preparó de la misma manera y sin necesidad de recristalizar. En ambos casos, el espectro de FTIR (pastilla de KBr) mostró una banda intensa a 1950 cm^{-1} correspondiente al stretching del NO . El $\text{K}[\text{IrCl}_5^{15}\text{NO}]$ se preparó a partir de $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ y $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ por procedimientos conocidos.⁴

Todos los solventes fueron secados con los desecantes apropiados y destilados, excepto el DMSO que se usó directamente como fue comprado (Merck, 99%). El acetonitrilo se destiló fraccionadamente, se reflujo sobre CaH_2 y se destiló en el momento de usarse. El THF y el tolueno, previa destilación fraccionada, se reflujo sobre Na-benzofenona y también fueron destilados en el momento de usarse. La DMF se purificó por agitación con alúmina, filtrado y posterior destilación

⁴ (a) Cleare, M. J.; Griffith, W. P. *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 372-380. (b) Bottomley, F.; Clarkson, S.G.; Tong, S.B. *J.C.S. Dalton*. **1974**, 21, 2344-2346.

fraccionada. La formamida y el *n*-butironitrilo se secaron sobre tamices moleculares 4Å y se destilaron fraccionadamente. El metanol fue secado con Mg-Iodo y destilado fraccionadamente. El ácido fórmico se empleó directamente de la botella adquirida en Mallinkrodt (98-100%).

Instrumentación. Los espectros IR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet Avatar 320 FTIR en celdas para líquido Spectra Tech con ventanas de CaF₂ de 3 cm de diámetro y un espaciador de 0.1 mm y en pastillas de KBr.

Los espectros UV-visible fueron tomados en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 con arreglo de diodos empleando una celda de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

Los espectros de RMN-¹⁵N se adquirieron en un Bruker AMX500 equipado con una sonda de banda ancha, empleando como solvente DMSO-d₆ y, como referencia externa, Na¹⁵NO₂ disuelto en el mismo solvente.

Los espectros de EPR fueron adquiridos en la banda X en un sistema Bruker ESP 300 equipado con un gaussímetro Bruker ER035M y un contador de microondas HP 5350B. Las muestras fueron preparadas por el estudiante de esta tesis y los espectros adquiridos por Biprajit Sarkar de la Universidad de Stuttgart, Alemania.

La voltametría cíclica en *n*-butironitrilo se determinó con un potenciostato PAR 273 y un generador de función en una solución 0.1 M de BuN₄PF₆ desgasada con Argón y enfriada a -60 °C en baño de acetona-nitrógeno líquido. Se llevó a cabo un escaneo a una velocidad de 100 mV/s, empleando una configuración de tres electrodos (Electrodo de trabajo: disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, contraelectrodo: platino y electrodo de referencia: Ag/AgCl). Las voltametrías cíclicas en otros solventes orgánicos se determinaron con un potenciostato TeQ_03 conectado a una PC, a temperatura ambiente y con una concentración 0.1 M de BuN₄PF₆ empleando una configuración de tres electrodos (Electrodo de trabajo: carbón vítreo, contraelectrodo: platino y electrodo de referencia: Ag). En todos los casos se empleó como referencia externa la cupla ferrocinio/ferroceno (Fc^{+ / 0}). Tanto el ferroceno como el decametilferroceno y el cobaltoceno no pudieron emplearse como estándares internos dado que reaccionaban con el analito. La voltametría cíclica en HClO₄ 1M se desarrolló en una celda para solventes acuosos a temperatura ambiente y sin agregado de un electrolito extra (Electrodo de trabajo: carbón vítreo, contraelectrodo: platino y electrodo de referencia: Ag/AgCl).

Los espectros RAMAN del KIrCl_5NO y del $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ fueron adquiridos por el Dr. Daniel Murgida en su laboratorio en el Instituto de Química de la Universidad Técnica de Berlín.

Se colocaron los cristales en una platina frío/calor (Linkam THMS 600) y se varió la temperatura entre -190 y 200 °C con una precisión de ± 0.1 °C. Los espectros se determinaron en una configuración backscattering empleando un microscopio confocal fijado a un espectrógrafo de simple etapa (XY-Jobin Yvon) equipado con un detector CCD de rejilla de 1800 1/mm enfriado con nitrógeno líquido y retroiluminado. La resolución espectral fue ca. 2 cm^{-1} y el incremento por punto 0.47 cm^{-1} . La dispersión elástica fue eliminada con un filtro super Notch (Kaiser). Las mediciones se realizaron en condiciones no resonantes empleando la línea 514.5 nm de un láser de ion Argón (Innova 70C-Coherent). Para prevenir un daño en el cristal inducido por el láser, la potencia del láser en la muestra se mantuvo debajo de los 600 μW y los tiempos de acumulación fueron de 10-30 segundos. Los valores informados para cada temperatura constituyen el promedio de por lo menos tres mediciones independientes en diferentes cristales. Antes y después de cada medición los cristales fueron observados para verificar que no habían sido dañados. Para potencias de láser mayores a los 5 mW el daño se evidencia como un punto oscuro.

Los análisis de estructura cristalina por rayos X fueron determinados por la Dra. Linda J. W. Shimon del Departamento de Servicios Químicos del Instituto de Ciencias Weizmann (Rehovot, Israel) en un difractómetro Nonius KappaCCD, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) con monocromador de grafito. Los datos fueron procesados empleando Denzo-Scalepack. Las estructuras se resolvieron por métodos directos con SHELXS-97. Refinamiento completo de la matriz por cuadrados mínimos basado en F^2 con SHELXL-97.

Metodología computacional. Por un lado, en el grupo del Prof. Wolfgang J. Kaim se desarrollaron los cálculos empleando los paquetes de programas de ADF2000.03^{5a,b} y Gaussian 03^{5c}. Los detalles de aproximaciones, bases y

⁵ (a) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chim. Acc.* **1998**, 99, 391-403. (b) van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Comput. Phys. Commun.* **1999**, 118, 119. (c) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. M.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.;

funcionales empleados en la optimización de los complejos de iridio y rutenio, el análisis vibracional y el cálculo de los tensores A y g se detallan en la bibliografía.⁶ En la última sección del trabajo correspondiente a la caracterización estructural por RX, los cálculos presentados fueron desarrollados en el paquete de software Gaussian 98⁷ por la Lic. Florencia Di Salvo en colaboración con el Dr. Darío Estrin. Las geometrías fueron optimizadas completamente a los niveles de B3LYP⁸ y BPW91⁹ con un set de bases de polarización plus doble zeta (DZPV)¹⁰ para los átomos de C, N, O, H y Cl, y un potencial de núcleo efectivo LANL2DZ para el Ir.¹¹ Los cálculos para la unidad $\{[\text{IrCl}_5\text{NO}]-[\text{IrCl}_5\text{NO}]\}^{2-}$ fueron desarrollados con la distancia Ir-Ir restringida al valor de RX experimental para la estructura cristalina del $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$. Los cálculos de single point para el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$ con un ángulo Ir-N-O de 149.5° fueron realizados comenzando por la estructura del anión completamente optimizada. Para los cálculos de las estructuras $[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{ecuat}}-\text{K})(\text{NO})]$ y $[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{ecuat}}-\text{Na})(\text{NO})]$, los valores iniciales de las distancias Cl-K y Cl-Na fueron obtenidos del

Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, v. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.02, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

⁶ Sieger, M.; Sarkar, B.; Zališ, S.; Fiedler, J.; Escola, N.; Doctorovich, F.; Olabe, J. A.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 12, 1797-1800.

⁷ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian Version A.5*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

⁸ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R., *Phys. Rev. B* **37**, **1988**, 785-789. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Cabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 98, 5648-5652. (e) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R., *Phys. Rev. B* **37**, **1988**, 785-789.

⁹ (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.*, **1988**, 38, 3098-3100. (b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.

¹⁰ Godbout, N.; Salahub, D.R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560.

¹¹ (a) Hay, P. J.; Wadt, W.R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-283. (b) Wadt, W.R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284-298. (c) Hay, P. J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299-310.

valor de RX para las estructuras de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ y $\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ respectivamente.¹² Se desarrolló un análisis de modos normales para obtener las frecuencias vibracionales.

Los efectos de solvente fueron modelados empleando dos variedades del método del campo de reacción auto consistente (SCRf), principalmente, los esquemas de campo de reacción de Onsager y el modelo del continuo polarizado (PCM).

En el modelo de Onsager, el soluto es acomodado en una cavidad esférica, mientras que en el esquema del PCM, el soluto es ubicado en una cavidad de forma molecular más realista. Los cálculos por campo de reacción de Onsager fueron desarrolladas empleando la metodología propuesta por Frisch et al.^{13,14} Se ha utilizado la implementación del PCM dada en la referencia,¹⁵ en la cual la autoconsistencia entre la función de onda del soluto y la polarización del solvente es alcanzada durante el ciclo del campo autoconsistente. Los cálculos de PCM y de dipolo se han desarrollado para las estructuras optimizadas en vacío empleando el paquete de software GAUSSIAN 98.³

Si bien los cálculos no fueron realizados por el autor de este trabajo de tesis, su empleo resultó de crucial importancia para la validación de los resultados experimentales obtenidos.

¹² Bottomley, F. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2538-2541.

¹³ Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1645-1652.

¹⁴ Paglieri, L.; Corongiu, G.; Estrin, D. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 615-625.

¹⁵ Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327-335.

RESULTADOS Y DISCUSION

Espectroscopía UV-Visible

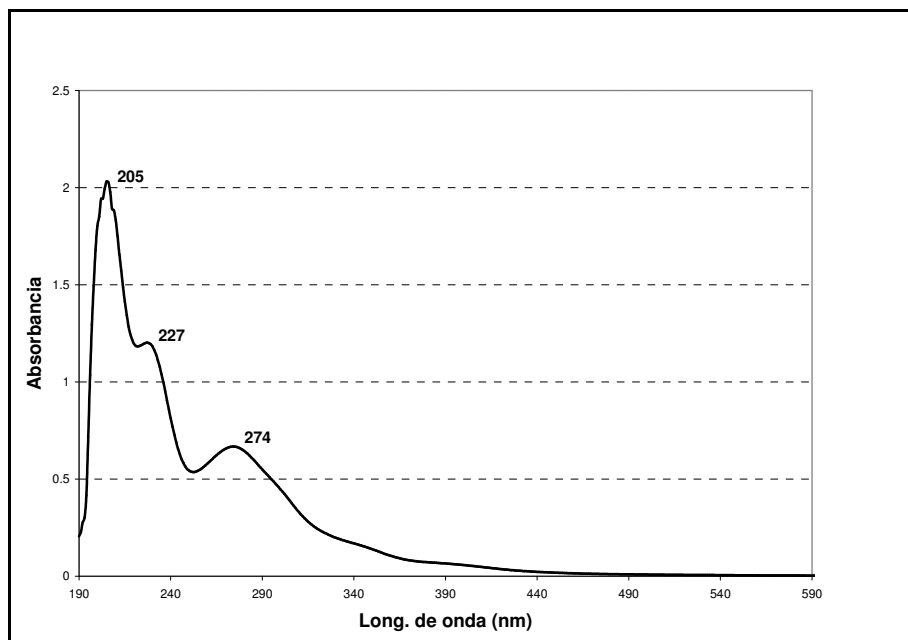


Figura 1. Espectro UV-Visible del $K[IrCl_5NO]$ en CH_3CN .

Por similitud con el espectro del $[IrCl_6]^{3-}$ y el simulado (por DFT dependiente en el tiempo) se pueden asignar las bandas indicadas en la **Figura 1** a transiciones tipo MLCT. En particular, la banda con $\lambda_{max} = 274$ nm ($\epsilon \approx 6.3 \times 10^3$ dm³mol⁻¹cm⁻¹) corresponde a la transición $d_{\pi}-\pi^*_{NO}$. A partir de los 300 nm se llegan a visualizar al menos tres bandas tipo d-d (350, 390 y 425 nm aproximadamente), aunque el cálculo predice varias más.

Se ha determinado el espectro en otros solventes y se ha observado que no existe un gran corrimiento de la banda a 274 nm: 268 nm en Metanol, 270 nm en THF y 280 nm en HCl 2M.

Espectroscopía FTIR

El $K[IrCl_5NO]$ (s) presenta una frecuencia de estiramiento del nitrosilo (ν_{NO}) anómalamente alta de 2006 cm⁻¹, la más elevada entre todos los nitrosilos

conocidos hasta el día de hoy. Al cambiar el contraión potasio por tetrafenilfosfonio y tetrafenilarsonio con el objeto de hacer esta sal más soluble en solventes orgánicos, resultó muy llamativo el elevado corrimiento que sufría esta señal, sumada a una anomalía en la estructura cristalina determinada por RX que se describe más adelante. Se preparó el compuesto de sodio para investigar el efecto que aparentemente tendría el radio del contraión en las características espectroscópicas y estructurales del compuesto. También se prepararon algunos análogos de ^{15}N . Todas estas frecuencias se resumen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Frecuencias IR de estiramiento del NO (pastilla de KBr)

Compuesto	ν_{NO} (cm^{-1})
$\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (1)	2006
$\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (2)	1986
$(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (3)	1951
$(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (4)	1951
$\text{K}[\text{IrCl}_5^{15}\text{NO}]$	1963
$\text{Na}[\text{IrCl}_5^{15}\text{NO}]$	1936

En todos los casos se trata de frecuencias altas habitualmente asignadas a grupos {MNO} lineales. Sin embargo, en el caso de los contraiones de mayor radio, los aromáticos, el valor de la frecuencia ν_{NO} es menor, como si se tratara de un NO menos lineal y más largo. La primera conclusión lógica parecería ser que a mayor radio del contraión, el anión se encuentra confinado a un espacio menor y debe torcerse para ocupar menos lugar. Sin embargo, esto se contradice con una distancia NO mayor y su consecuente menor ν_{NO} . Es decir, los efectos del empaquetamiento por sí solos no logran explicar este corrimiento de la frecuencia a menores valores.

No sólo se modifica la ν_{NO} por cambio del contraión sino también, por solubilización en distintos solventes. En la **Tabla 2** se resumen los valores obtenidos para los

distintos medios y se incluye una columna con el número aceptor (NA) conocido para cada solvente.¹⁶

Tabla 2. Frecuencias IR de estiramiento del NO del $K[IrCl_5NO]$ en distintos solventes

Solvente	NA	ν_{NO} (cm^{-1})
Tolueno + éter corona 15-5	-	1931
THF	8.0	1948
DMF	16.0	1949
CH ₃ CN	18.9	1953
DMSO	19.3	1951
FORMAMIDA	39.8	1961
Metanol	41.3	1950
Fórmico	83.6	1971

Se observa que ν_{NO} no sólo depende del parámetro NA, sino que además dicha dependencia es aproximadamente lineal (**Figura 2**).

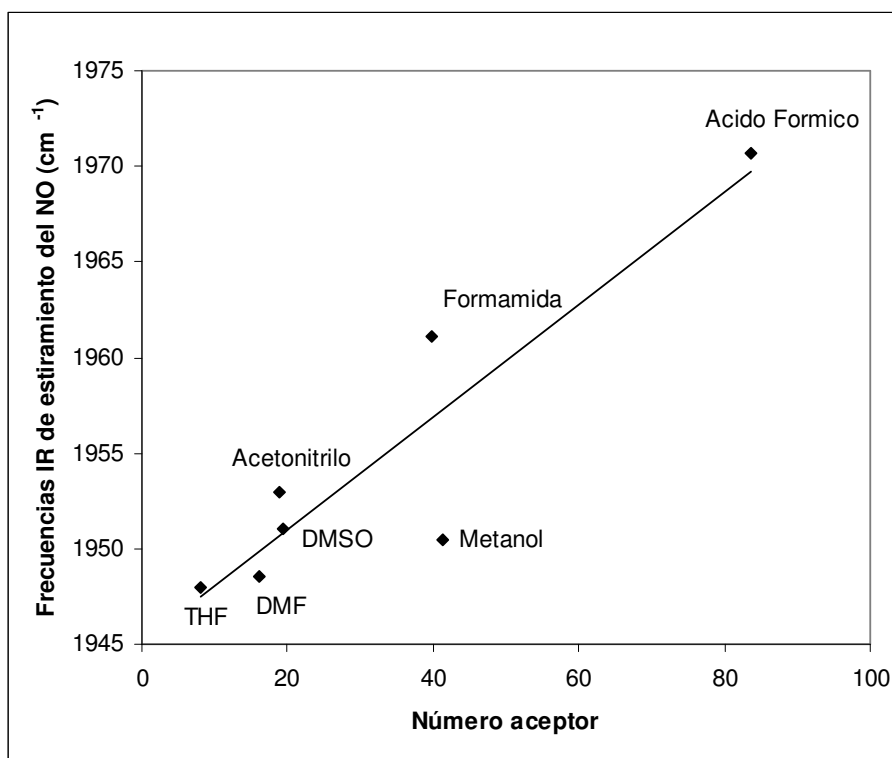


Figura 2. Gráfico de la frecuencia IR de estiramiento del NO (ν_{NO}) en soluciones de $K[IrCl_5NO]$ (ca. 0.05 M) vs. el número aceptor del solvente (NA) (Escala de Gutmann).

¹⁶ Marcus, Y *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 409-416.

Se observa que a mayor NA la ν_{NO} es mayor también. Habitualmente esto se traduce en un NO con mayor carácter de triple enlace, sinónimo de una pobre interacción de retrodonación π entre un orbital d lleno del metal a un π^* del NO, y por lo tanto, mayor carácter electrofílico. Esto probablemente se relaciona con interacciones específicas donador/aceptor entre los cloruros de la esfera de coordinación y el solvente. Sin embargo, sería incorrecto predecir a partir de estos valores, diferencias en la reactividad del compuesto como electrófilo. Un indicador mucho más exacto es el potencial de reducción, para el cual se han hecho algunas determinaciones que se describen más adelante. Sí se puede asegurar que existe un efecto electrónico del entorno que modifica sustancialmente las características de este nitrosilo.

Investigación teórica de la interacción electrónica del $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$ con diferentes especies

Se predijeron las frecuencias vibracionales realizando análisis de modos normales. Se empleó un modelo simple para comprender el efecto de diferentes grupos donores y aceptores sobre los valores de ν_{NO} . Se emplearon también modelos de campo de reacción autoconsistente para analizar el efecto general del solvente empleando esquemas de campo de reacción de Onsager y el modelo del continuo polarizado (PCM). Se utilizaron dos opciones diferentes para el funcional de DFT utilizado: B3LYP y BPW91. Todos estos resultados están resumidos en la **Tabla 3**.

Tabla 3. ν_{NO} experimental y optimizada y parámetros estructurales del $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$.

Estructura	ν_{NO} (cm^{-1})	Angulo O-N-Ir ($^\circ$)	Distancia N-O (\AA)	Distancia Ir-N (\AA)
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, vacuo ^a	2027	179.0	1.140	1.764
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, vacuo ^b	1946	179.2	1.158	1.770
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, PCM/AcN ^a	2004	179.4	1.141	1.788
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, PCM/THF ^a	2051	179.3	1.135	1.779
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, PCM/AcN ^b	1975	167.5	1.150	1.792
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, PCM/THF ^b	1991	169.3	1.149	1.790
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, dipolo/AcN ^a	2027	180.0	1.141	1.764
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, dipolo/THF ^a	2027	180.0	1.141	1.764
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, dipolo/AcN ^b	1946	180.0	1.158	1.770
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$, dipolo/THF ^b	1948	180.0	1.158	1.769
$[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{axial}}-\text{HOC(O)H})(\text{NO})]^-$ ^a	2037	178.5	1.139	1.761
$[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{axial}}-\text{HOC(O)H})(\text{NO})]^-$ ^b	1957	179.0	1.157	1.767
$\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{\text{c}}$	2006 ^f	174.3	1.12	1.76
$[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{ecuat}}-\text{K})(\text{NO})]^-$ ^{a, d}	2070	179.2	1.132	1.768
$[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{ecuat}}-\text{K})(\text{NO})]^-$ ^{b, d}	1982	176.7	1.150	1.774
$\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{\text{e}}$	1986 ^f	173.0	1.153	1.75
$[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{ecuat}}-\text{Na})(\text{NO})]^-$ ^{a, d}	2075	179.7	1.131	1.770
$[\text{IrCl}_4(\text{Cl}^{\text{ecuat}}-\text{Na})(\text{NO})]^-$ ^{b, d}	1985	176.1	1.150	1.775
$(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{\text{g}}$	1951 ^f	149.5	1.214	1.745
$(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{\text{g}}$	1951 ^f	153.7	1.234	1.728

a: cálculos DFT, B3LYP

b: cálculos DFT, BPW91

c: datos cristalográficos¹d: para las distancias Cl-K y Cl-Na iniciales se usaron los valores de RX de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ y $\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ respectivamente.

e: datos cristalográficos

f: experimental en pastilla de KBr

g: datos cristalográficos

Para los cálculos en vacío, el funcional BPW91 brindó una mejor correlación con los valores de frecuencia experimentales, pero en oposición, los parámetros estructurales calculados con este funcional se diferenciaron de los parámetros estructurales de RX experimentales en mayor medida que los calculados empleando el funcional B3LYP.

Se observa también que la ν_{NO} para el complejo en solución se aproxima muy bien a la experimental cuando es calculada aplicando el modelo de Onsager (dipolo) y el funcional BPW91. En tanto que aplicando el modelo PCM se obtiene para ambos

funcionales valores de frecuencia muy altos. En cuanto a los parámetros estructurales, llama la atención que según el modelo de Onsager, a las diferentes frecuencias obtenidas el nitrosilo es perfectamente lineal e idéntico.

Para evaluar la influencia de las interacciones específicas entre solvente y nitrosilo sobre la frecuencia del NO, se optimizó una estructura en la que un cloruro axial se encuentra ligado a una molécula de ácido fórmico, medio orgánico en el cual la frecuencia experimental resultó máxima y se observó que las frecuencias calculadas se incrementaron respecto de las calculadas en vacío. Aunque los valores calculados no concuerdan con los experimentales, la tendencia ascendente observada es correcta.

Un procedimiento similar se adoptó para tratar de explicar el comportamiento de los sólidos. Primero se estableció la hipótesis de que en los cristales con los contraiones potasio y sodio es la cercanía del catión a un cloruro lo que provoca un incremento en la frecuencia respecto de aquella observada en los cristales con contraiones voluminosos. Para evaluarla se optimizaron las estructuras del anión incluyendo una interacción específica entre el catión y un cloruro ecuatorial, tal como se observa en las estructuras cristalinas, y los cálculos resultaron en frecuencias incrementadas respecto de los cálculos en vacío y también, respecto del cálculo con la interacción axial del ácido fórmico. En particular, la frecuencia obtenida para la interacción con sodio empleando el funcional BPW91 es prácticamente idéntica a la experimental.

Espectroscopía RMN

Se midió el espectro de RMN- ^{15}N del $\text{K}[\text{IrCl}_5^{15}\text{NO}]$ observándose una banda a $\delta = -74.3$ ppm respecto de nitrometano, valor bastante alejado de los nitrosilos conocidos hasta el momento.¹⁷

¹⁷ Bell, L. K.; Mason, J.; Mingos, D. M. P.; Tew, D. G. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3497-3502. Mason, J.; Larkworthy, L. F.; Moore, E. A. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 913-934.

Electroquímica

Como es habitual, una de las características más interesantes y útil de conocer es el potencial de reducción del nitrosilo y la manera usual de medirlo es a través de una voltametría cíclica.

A pesar de que las unidades $\{MNO\}^x$ son bastante “deslocalizadas”, frecuentemente se emplean estructuras límite para describir su estructura electrónica en términos de su ligando NO diferentemente oxidado. Se asume que la mayoría de los complejos “nitrosilo” conocidos contienen al ligando diamagnético aceptor π nitrosonio, NO^+ , pero hay casos en los que se puede postular como ligandos al radical NO^\bullet y al anión diamagnético NO^- , isoelectrónico con el O_2 . Establecer la forma real de coordinación del NO^k requiere a menudo de una variedad de métodos físicos debido a su naturaleza “no inocente”¹⁸ según la **Ecuación 1**:



Se observó una reducción reversible de un electrón a -0.33 V vs. $Fc^{+/0}$ y ninguna reacción de oxidación (**Figura 3**).

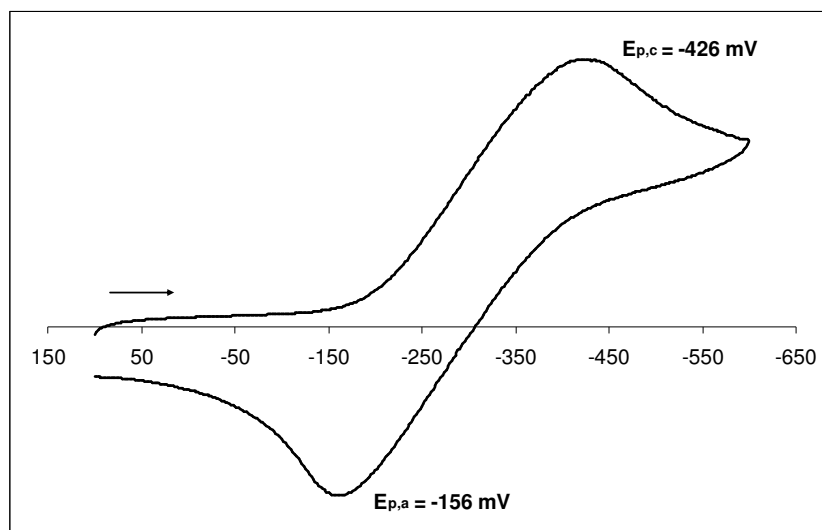


Figura 3. Voltagrama cíclico del $KIrCl_5NO$ en *n*-butironitrilo (0,1 M en Bu_4NPF_6) a $-60^\circ C$ y 100 mV/s.

¹⁸ (a) Jørgensen, C. K. *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin, **1969**; (b) Ward, M. D.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3, 275-288.

El análogo de rutenio caracterizado en la bibliografía,⁶ el $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ ($\nu_{\text{NO}} = 1843 \text{ cm}^{-1}$), presenta, en las mismas condiciones, una banda de reducción irreversible a un potencial bastante negativo de -1.92 V vs. la cupla $\text{Fc}^{+/0}$ y una banda de oxidación reversible a 1.02 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ a -40°C en un paso de un electrón. Este corrimiento catódico considerable del potencial de reducción refleja la carga más negativa y la mayor capacidad π donora del Ru^{II} vs. el Ir^{III} como se reflejó también en una frecuencia de estiramiento del NO desplazada a menores energías. Una diferencia adicional es que el complejo de rutenio libera un cloruro cuando es reducido, siendo esta disociación detectada electroquímicamente gracias a la banda de oxidación del cloruro lo que sugiere un proceso EC_{irr} . Esta llamativa diferencia entre los complejos de Ir y Ru es avalada por los cálculos por DFT.

Con una celda de similar configuración se realizó la voltametría cíclica para el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ disuelto en HClO_4 1 M , observándose una banda de reducción reversible a un potencial de 0.6 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ (0.97 V vs. Ag/AgCl). El mismo valor de potencial se obtuvo en otros medios ácidos: HCl 1M , HCl 0.1 M y CF_3COOH 1M . Este corrimiento a potencial más positivo, sinónimo de una mayor facilidad para reducir al nitrosilo, permite predecir con seguridad una mayor reactividad electrofílica en este medio (acuoso y $\text{pH} = 0$) respecto del *n*-butironitrilo. Teniendo en cuenta que el NA del agua es mayor, se podría establecer alguna relación creciente entre el número aceptor y la reactividad del compuesto en términos de su potencial de reducción. Comparando este elevado valor de $E_{\text{NO}^+/\text{NO}\cdot}$ con los de otros nitrosilos conocidos (**Figura 4**) se pueden estimar las constantes de velocidad para la reacción con oxidrilo y tiolatos. Lo que se predice es que dichas reacciones ocurrirían con control difusional dado que si se extiende la recta hasta este valor de potencial, llegaría al valor máximo de las k de velocidad.

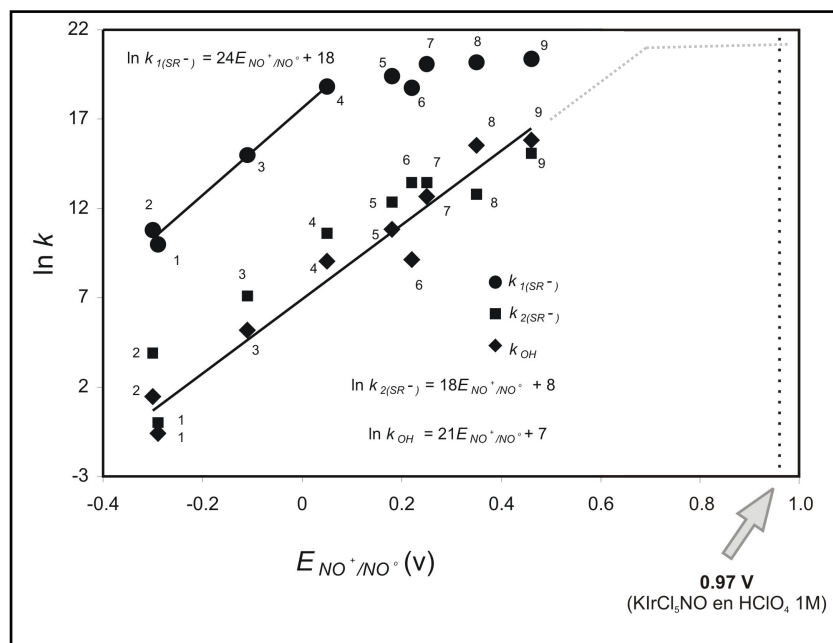


Figura 4. Relaciones lineales de energía libre (LFER) para $k_{1(RS^-)}$, $k_{2(RS^-)}$ and k_{OH^-} .¹⁹

Se determinó también el potencial de reducción del $K[IrCl_5NO]$ en diferentes solventes y a diferencia de lo que ocurría con la frecuencia IR del estiramiento del NO y el número aceptor (NA) del solvente, no se encontró correlación alguna entre el $E_{1/2}$ y el NA (**Tabla 4**, **Figura 5**).

Tabla 4. Datos espectroscópicos y electroquímicos relativos al NO de $K[IrCl_5NO]$. (ref.: Ag/AgCl)

Solvente	Número Aceptor	ν_{NO} (cm^{-1})	$E_{1/2}$ (mV)
THF	8.0	1948	-155.6
DMF	16.0	1949	-175.5
CH ₃ CN	18.9	1953	-87.5
DMSO	19.3	1951	-11.0
Metanol	41.3	1950	-155.6
Fórmico	83.6	1971	-100.2
Etanol	37.1	-	-59.4

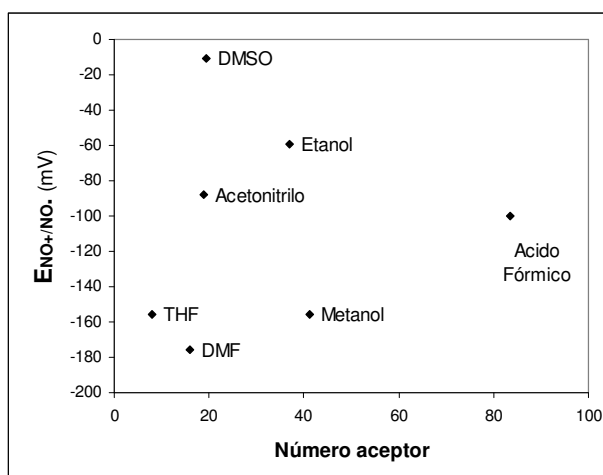


Figura 5. Gráfico del $E_{1/2}$ del NO en soluciones de $K[IrCl_5NO]$ (ca. 0.05 M) vs. el número aceptor del solvente (NA) (Escala de Gutmann).

¹⁹ Roncaroli, F.; Olabe, J. A. *Inorg. Chem.* **2005**, 44(13), 4719-4727.

Resulta muy llamativo que en todos los solventes el $E_{1/2}$ sea mucho menor que para medios acuosos ácidos. Esta observación experimental sugiere la presencia de interacciones específicas Cl^-/H^+ .

Espectroelectroquímica IR

Para establecer el lugar preciso de la transferencia electrónica reversible, es decir, para determinar si el centro de la reducción es el metal o el ligando NO, es necesario recurrir a las metodologías de espectroelectroquímica y de EPR.

La formación reversible del $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$ a partir del monoanión por reducción electrolítica a baja temperatura se produce simultáneamente con una reducción de 275 cm^{-1} en la frecuencia de estiramiento del NO desde 1952 a 1677 cm^{-1} (**Figura 6**). En estas condiciones, el monoanión no puede ser oxidado electroquímicamente.

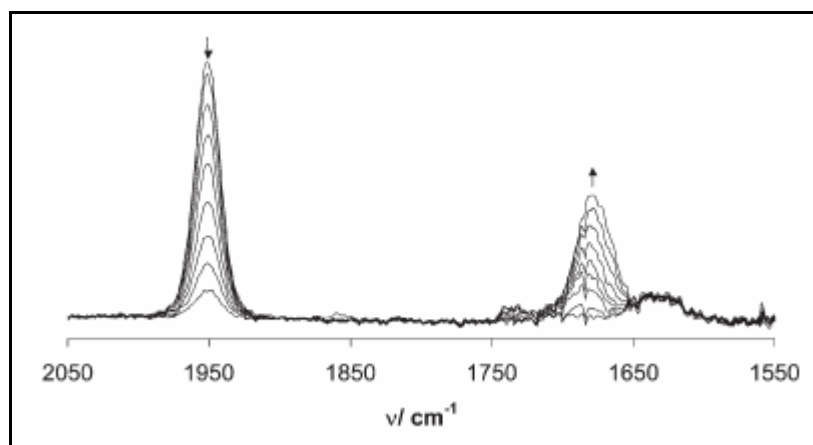


Figura 6. Espectroelectroquímica IR en la región de la frecuencia de estiramiento del NO del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ en *n*-butyronitrilo / Bu_4NPF_6 0.1 M / -40°C .

El corrimiento en el IR demuestra que el centro de la reducción es el NO.

La oxidación del análogo de rutenio se produce con un desplazamiento de la banda en sentido inverso, de 1843 a 1922 cm^{-1} . Este resultado es consistente con la oxidación ocurriendo en el centro metálico, con el consecuente debilitamiento de la habilidad π donora del metal al NO^+ y fortaleciendo la componente σ donora del NO^+ hacia el metal. Ambas contribuciones deberían aumentar ν_{NO} . Además, este corrimiento a frecuencias mayores ($\Delta\nu_{\text{exp}} = 79\text{ cm}^{-1}$) por la oxidación $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{(2-)\rightarrow(-)}$ centrada en el metal es mucho menor que el corrimiento a frecuencias menores

($\Delta\nu_{\text{exp}} = 275 \text{ cm}^{-1}$) por la reducción $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{(-)\rightarrow(2-)}$ centrada en el NO, en concordancia con los resultados del EPR descritos más adelante.

Los resultados de los cálculos para las frecuencias del complejo original y el reducido, concuerdan muy bien con los valores experimentales, tal como se muestra en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Comparación de las frecuencias de estiramiento experimentales y calculadas por G03/BPW91.

$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$		$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$		$\Delta\nu$	
exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
1953	1944	1677	1665	276	279

En resumen, el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$, una especie $\{\text{MNO}\}^7$, es predominantemente un complejo metálico d^6 de bajo espín de la forma radical NO^\cdot . En contraposición al ion $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^-$, un sistema $\{\text{MNO}\}^5$ poco habitual, que ha sido formulado como $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{NO}^+$, lo que significa que existe espín centrado en el metal. Existe una tercera alternativa, la localización del espín en un ligando auxiliar.²⁰

Espectroscopía EPR

La coordinación del radical óxido nítrico a un metal habitualmente genera señales de EPR que permiten un análisis de estructura electrónica.

Se pudo detectar un espectro de EPR a 4 K con una gran anisotropía g ($g_1 = 1.928$, $g_2 = 1.887$, $g_3 = 1.673$) y un g promedio menor a 2 ($g_{\text{av}} = 1.913$). Se determinó la constante de acoplamiento hiperfino $A_2(\text{N}^{14})$ a 3,5 mT aproximadamente.

Un parámetro geométrico interesante para la forma reducida con su torcimiento M-N-O significativo es Θ , el ángulo diedro $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{-M-N-O}$. Se pueden concebir dos orientaciones extremas: una eclipsada ($\Theta = 0^\circ$) y una escalonada ($\Theta = 45^\circ$). Mientras que los efectos puramente estéricos favorecerían la orientación escalonada, varios factores electrónicos podrían influir también en la preferencia

²⁰ Sieger, M.; Wanner, M.; Kaim, W.; Stufkens, D. J.; Snoeck, T. L.; Zalis, S. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3340-3346.

geométrica que a la vez afectará a las propiedades espectroscópicas más sensibles como el factor g a través de distintas interacciones d_M/π^*_{NO} y Cl/π^*_{NO} . En la **Tabla 6** se muestran los valores de g experimentales y calculados para las distintas conformaciones.

Tabla 6. Comparación entre los valores de g experimentales^a y calculados^b.

[IrCl₅NO]²⁻			
	Exp.	Calc. ^c	Calc. ^d
g_1	1.928	1.954	2.175
g_2	1.887	1.950	1.820
g_3	1.673	1.632	1.529
g_1-g_3	0.225	0.322	0.646
g_{av}^e	1.913	1.846	1.842

^a En *n*-butironitrilo 0.1 M en Bu₄NPF₆. ^b De cálculos con restricción de espín incluyendo acoplamiento spin-órbita (base II). ^c $\Theta = 0^\circ$. ^d $\Theta = 45^\circ$. ^e Calculado a partir de $\langle g_{av} \rangle = [(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)^{1/2}]/3$.

En la **Figura 7** se muestran los ejes principales de los componentes del tensor g para las conformaciones eclipsada y escalonada del [IrCl₅NO]²⁻. Esta figura muestra como la orientación del eje principal en relación al esqueleto de la molécula varía con el ángulo de torsión Cl_{eq}-M-N-O. Dos componentes principales caen en el plano IrNO, g_1 y g_3 para la conformación eclipsada y g_2 y g_3 para la escalonada.

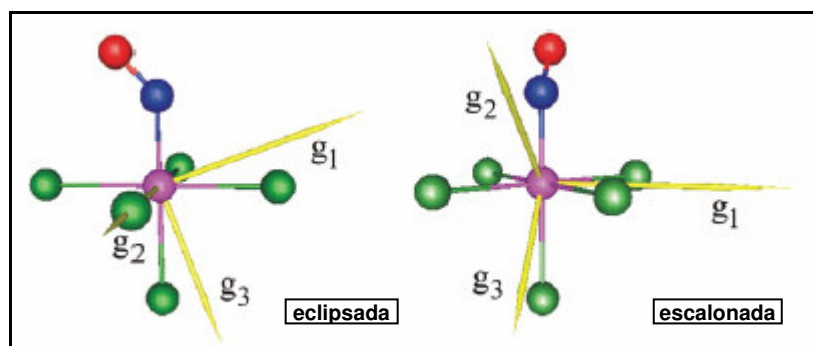


Figura 7. Dos conformaciones del complejo nitrosilo radical [IrCl₅NO]²⁻ con los ejes principales de los componentes de g .

La concordancia entre los resultados experimentales y calculados es sólo parcialmente satisfactoria. Los cálculos muestran una anisotropía g mayor que la observada experimentalmente. A pesar de que el efecto es menos pronunciado para la conformación eclipsada que para la escalonada, los valores isotrópicos

calculados se desvían más fuertemente del valor del electrón libre de 2.0023 que los datos experimentales (**Tabla 6**). Algunas razones para la discordancia entre los factores g absolutos pueden ser el desprecio del entorno (importante para aniones), y para las formas reducidas, las posibles contribuciones de varios confórmers.

La **Tabla 7** confirma que la densidad de espín calculada no está completamente localizada sobre el ligando NO en la forma reducida sino que se distribuye también sobre el metal central.

La contribución del metal es mayor en el compuesto de rutenio la que puede ser crucial para la inestabilidad química de este estado. A pesar de la mayor densidad de espín en el Cl_{ax} en el complejo de iridio reducido, este estado pudo ser bien caracterizado.

Tabla 7. Densidades de espín calculadas (estados paramagnéticos).

	[IrCl₅NO]ⁿ⁻	
	n = 0	n = 2
M	0.429	0.249
Cl _{eq} ^a	0.157	0.009
Cl _{ax}	0.001	0.088
N	-0.031	0.401
O	-0.028	0.225

Espectroscopía de difracción de rayos X

Al estudiar el compuesto del título por espectroscopía FTIR, había resultado muy llamativo el cambio tan pronunciado en la frecuencia de estiramiento de NO por el cambio de contraión. Para completar la caracterización del complejo del título se consideró pertinente un análisis de estructura para establecer la existencia de alguna relación entre el tamaño y la naturaleza del contraión con el ángulo MNO y su frecuencia de IR. A continuación se pueden observar las tres estructuras por difracción de RX obtenidas por cambio de contraión del K[IrCl₅NO]. En este último caso, la estructura cristalina se encuentra descrita en bibliografía.¹

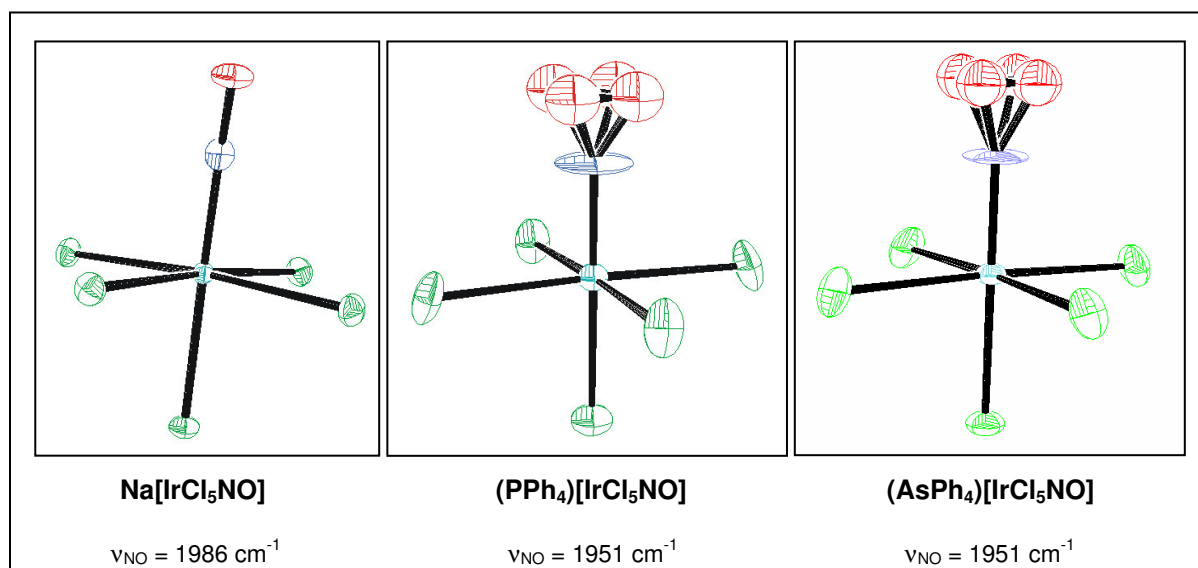


Figura 8. Estructura cristalina por RX de la porción aniónica del $\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ y $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$.^a

Mientras que la estructura de la sal de sodio se asemeja al análogo de potasio, los compuestos de fosfonio y de arsonio presentan un grupo MNO inesperadamente angular con un enlace N-O anormalmente largo. La pregunta que surge es si esta variación estructural se debe a fuerzas de empaquetamiento operando en el cristal, a efectos electrónicos, o a ambos, y como estarían operando en este caso.

Otra característica llamativa de estas estructuras cristalinas es la distribución espacial de cationes y aniones. Por un lado, el $\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, al igual que el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$,¹ presenta una estructura convencional ortorrómbica, definible indistintamente a partir del anión o del catión (**Figura 9**). Cationes y aniones se intercalan en dos direcciones pero en la tercera dirección no se intercalan y forman “columnas”. En cada columna, todos los aniones se orientan de la misma forma y en la columna más próxima, adoptan la orientación opuesta.

^a Datos de los cristales. **NaIrCl_5NO** : Cl_5IrNNaO , $M_r = 457.90$, prismas, tamaño del cristal $0.8 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$, ortorrómbico, grupo espacial Pnma , $a = 22.366(5) \text{ \AA}$, $b = 6.880(2) \text{ \AA}$, $c = 5.991(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $F(000) = 820$, $V = 921.9(3) \text{ \AA}^3$, $T = 120(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $D_c = 3.299 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 16.200 \text{ mm}^{-1}$. **$(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$** : $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_5\text{IrNOP}$, $M_r = 738.83$, prismas naranjas, tamaño del cristal $0.1 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$, tetragonal, grupo espacial P4/n , $a = b = 12.8270(2) \text{ \AA}$, $c = 7.8070(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $F(000) = 712$, $V = 1284.50(4) \text{ \AA}^3$, $T = 120(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $D_c = 1.910 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 5.798 \text{ mm}^{-1}$. **$(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$** : $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsCl}_5\text{IrNO}$, $M_r = 782.78$, prismas naranjas, tamaño del cristal $0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$, tetragonal, grupo espacial P4/n , $a = b = 12.8240(18) \text{ \AA}$, $c = 7.8830(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $F(000) = 748$, $V = 1296.4(4) \text{ \AA}^3$, $T = 120(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $D_c = 2.005 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 6.950 \text{ mm}^{-1}$.

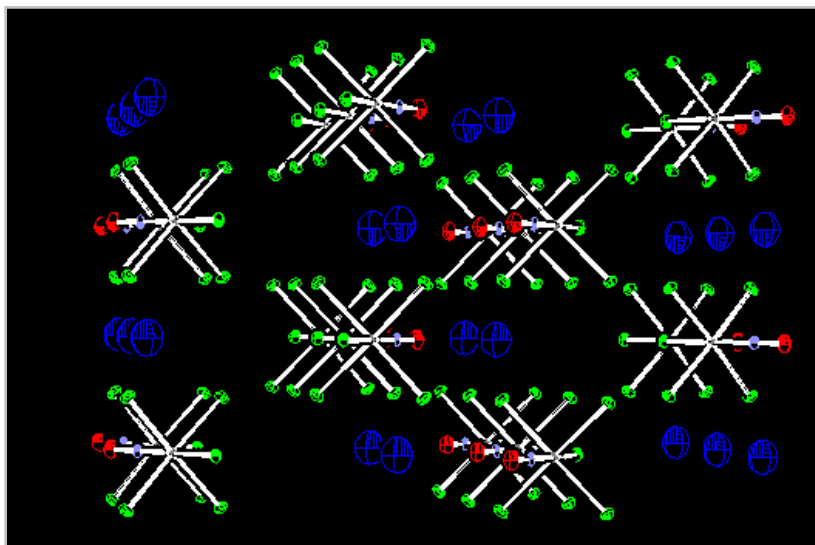


Figura 9. $\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, red determinada por el anión.

A diferencia del caso anterior, en la cristalización del $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ se observa un perfecto apilamiento de los cationes probablemente debido a una interacción tipo π - π stacking (**Figura 10**). Evidentemente, el acomodamiento de los cationes fuerza al de los aniones, los que se ubican muy ordenadamente formando columnas dentro de las cuales todos ellos se orientan de la misma forma y entre las cuales se alterna su orientación, con una apariencia de “cables”.

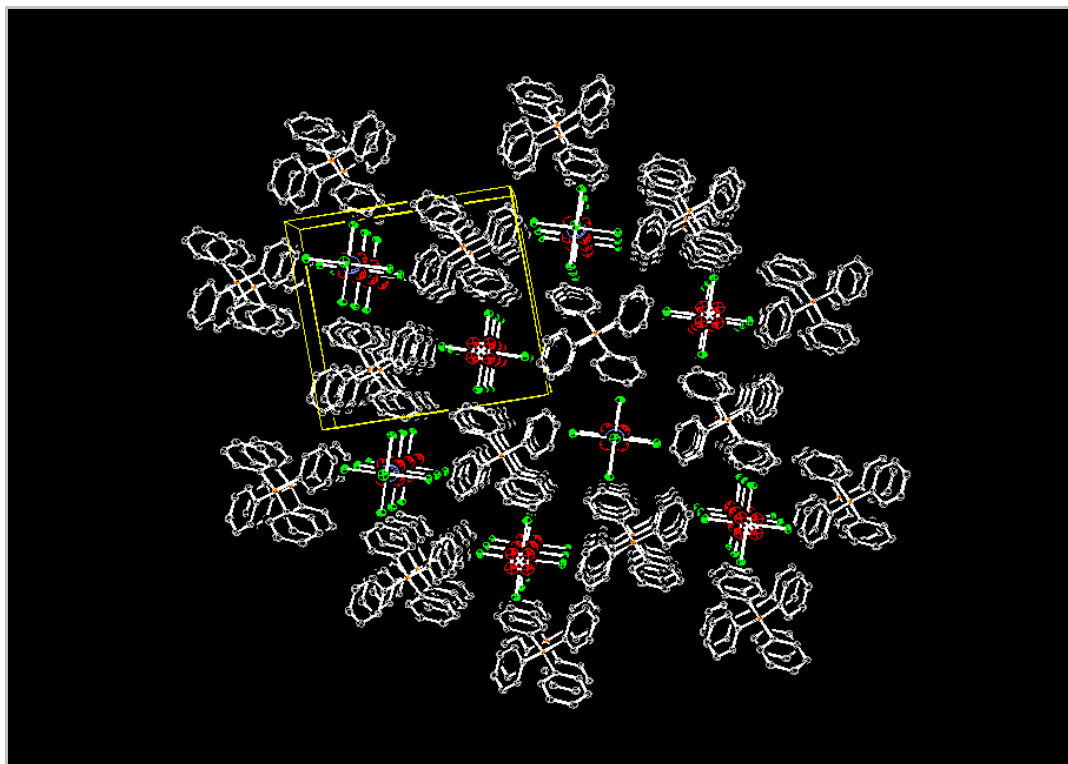


Figura 10. $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, red determinada por el catión (se han excluido los átomos de hidrógeno).

Una estructura idéntica se observó para el $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ para el cual se muestra otro punto de vista de su red (**Figura 11**).

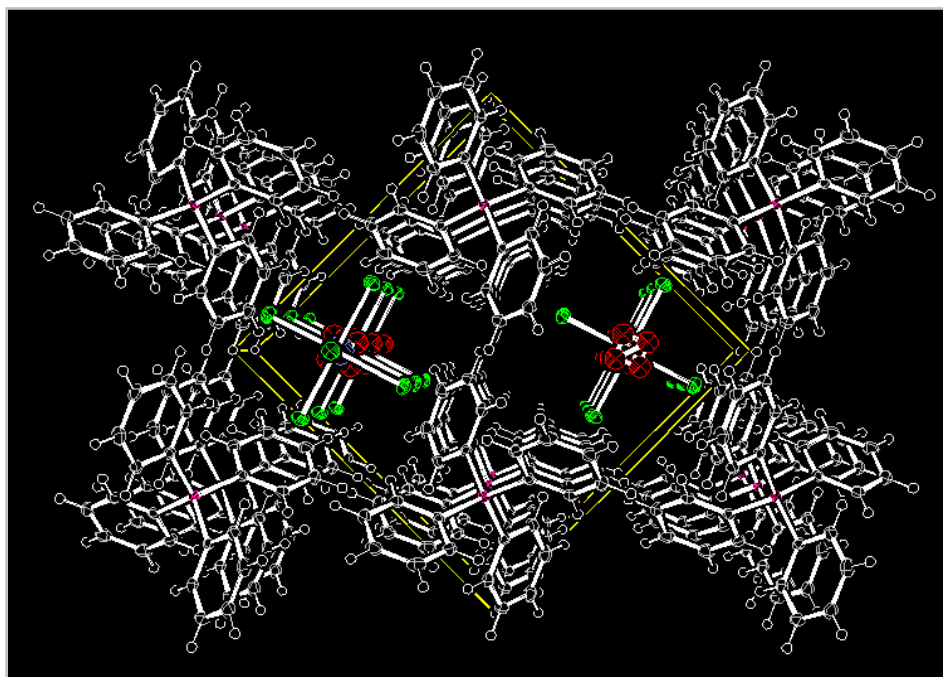


Figura 11. $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, red determinada por el catión.

Las mínimas distancias P-P (7.807 Å) y As-As (7.883 Å) en sendas estructuras son muy similares, lo que lleva a pensar que la distancia intercatiónica está determinada por el π - π stacking y sólo en escasa medida por el radio del átomo central (fósforo o arsénico).

Los parámetros estructurales relevantes se resumen en la **Tabla 8**.

Tabla 8. ν_{NO} y parámetros estructurales por RX.

Compuesto	ν_{NO} (cm^{-1})	Angulo O-N-Ir ($^{\circ}$)	Distancia N-O (Å)	Distancia Ir-N (Å)	Distancia Ir-Cl_{trans} (Å)
$\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (1)	2006	174.3	1.124	1.760	2.286
$\text{Na}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (2)	1986	173.0	1.153	1.750	2.284
$(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (3)	1951	149.5	1.214	1.745	2.263
$(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (4)	1951	153.7	1.234	1.728	2.254
$[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$	1677	138.9 ^a	1.199 ^a	1.855 ^a	2.430

^aEstructura optimizada en vacío por ADF/BP, escalonada.

A simple vista, se observan dos diferencias estructurales significativas de los compuestos con contraiones voluminosos (**3** y **4**) respecto de aquellos con contraiones de menor tamaño (**1** y **2**): un enlace N-O visiblemente alargado y un ángulo Ir-N-O muy desviado de la linealidad. Inclusivamente, estas dos características estructurales se asemejan más a las que presenta el compuesto reducido (el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$) en el cual la configuración electrónica corresponde a $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-NO}^\cdot$.

La desviación de la linealidad del grupo MNO en **3** y **4** resulta sorpresiva en relación a la frecuencia de IR observada (1951 cm^{-1}) asignable a nitrosilos lineales. Sin embargo, existe una correlación lineal entre algunos de estos parámetros estructurales (**Figura 12**).

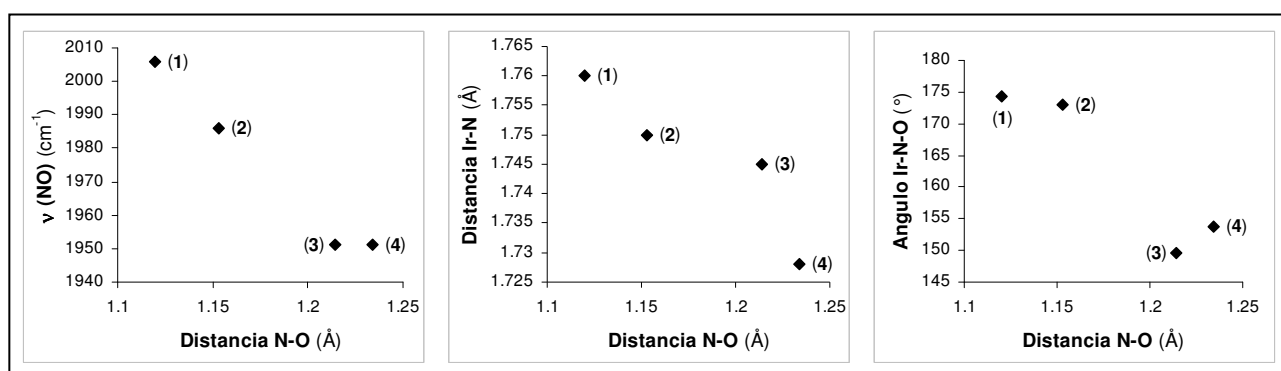


Figura 12. Correlaciones entre parámetros estructurales para los análogos de catión del pentacloronitrosiliridato.

En el gráfico de la izquierda, de ν_{NO} vs. distancia N-O, se observa que entre los primeros tres compuestos (las sales de potasio (**1**), sodio (**2**) y tetrafenilfosfonio (**3**) del pentacloronitrosiliridato) existe una buena correlación lineal, mientras que el cuarto compuesto (la sal de tetrafenilarsonio) se desvía apreciablemente de la hipotética recta. La posibilidad de que el valor 1950 cm^{-1} constituya un límite inferior para la frecuencia de estiramiento de este nitrosilo, tal como se imaginó en un primer momento, quedó descartada con la observación de una frecuencia aún menor, 1931 cm^{-1} , para el análogo de potasio en el que el catión se encuentra quelatado con éter corona 18-6. Por otra parte, teniendo en cuenta que la cavidad determinada por los iones tetrafenilfosfonio es ligeramente menor que la que determina el tetrafenilarsonio, no debería sorprender el acortamiento en la distancia

N-O en el compuesto **3** debida al confinamiento a un espacio menor que en el compuesto **4**. Sin embargo, en el gráfico siguiente que muestra la correlación entre las distancias Ir-N y N-O, se observa una buena correlación lineal entre los compuestos **1**, **2** y **4**, mientras que el **3** presenta una distancia Ir-N anómalamente alta para esa distancia N-O, o bien, una distancia N-O anómalamente alta para esa distancia Ir-N. Dado que la correlación entre los puntos para **1**, **2** y **3** en el primer gráfico no sólo es muy buena ($R^2 = 0.998$) sino que es la mejor entre todas las correlaciones posibles planteadas (entre todos los parámetros de los cuatro compuestos), se prefiere creer que la anomalía radica en el enlace Ir-N. Lo que es evidente, es que los factores estéricos por sí solos no logran justificar las características estructurales observadas en estos compuestos.

En el gráfico de la derecha, de ángulo Ir-N-O vs. distancia N-O, se observa que si bien no existe una buena correlación entre los datos, nuevamente el compuesto **3** se desvía más de la tendencia al presentar un ángulo menor al que correspondería a esa distancia N-O.

Se observa además que conjuntamente con el torcimiento del NO se acorta la distancia Ir-Cl_{trans}. Los cristales de potasio y de sodio presentan prácticamente la misma distancia Ir-Cl_{trans} (2.286 y 2.284 Å respectivamente), mientras que los de tetrafenilfosfonio y tetrafenilarsonio presentan distancias más cortas (2.263 y 2.254 Å, respectivamente).

Para estudiar el rol del solvente en la formación del cristal, se preparó (PPh₄)[IrCl₅NO] a partir de una solución acuosa ácida (HCl 1M) de K[IrCl₅NO] y una solución etanólica de PPh₄Cl y se obtuvo el compuesto con idénticas características espectroscópicas que el obtenido empleando acetonitrilo como solvente. Es decir, en este caso, la influencia del solvente es escasa y la tendencia a “apilarse” de los cationes es la fuerza impulsora que determina la estructura cristalina del compuesto. La mayor polaridad de la mezcla ácido-etanol no fue suficiente para apantallar las cargas y la interacción entre los anillos aromáticos de los cationes no se vio afectada.

Con la información espectroscópica presentada hasta el momento, no se han podido congeniar las dos características en las sales de contraiones voluminosos: una frecuencia de IR típica de un MNO lineal y una estructura angular. La primera posibilidad a descartar es que se trate de un efecto de la temperatura: el IR es adquirido a temperatura ambiente mientras que la estructura de RX es observada a 120 K. El dato necesario entonces para conciliar estas observaciones sería la frecuencia ν_{NO} a baja temperatura, esperando obtener un valor inferior a 1951 cm^{-1} correspondiente a un NO angular. Para ello se determinaron los espectros RAMAN a bajas temperaturas.

Espectroscopía RAMAN

Con el interés de saber si existe alguna influencia de la temperatura en la frecuencia vibracional del nitrosilo estudiado se determinó el espectro RAMAN a varias temperaturas para KIrCl_5NO (**1**) y $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (**4**). Los resultados obtenidos para (**1**) se resumen en la **Figura 13**.

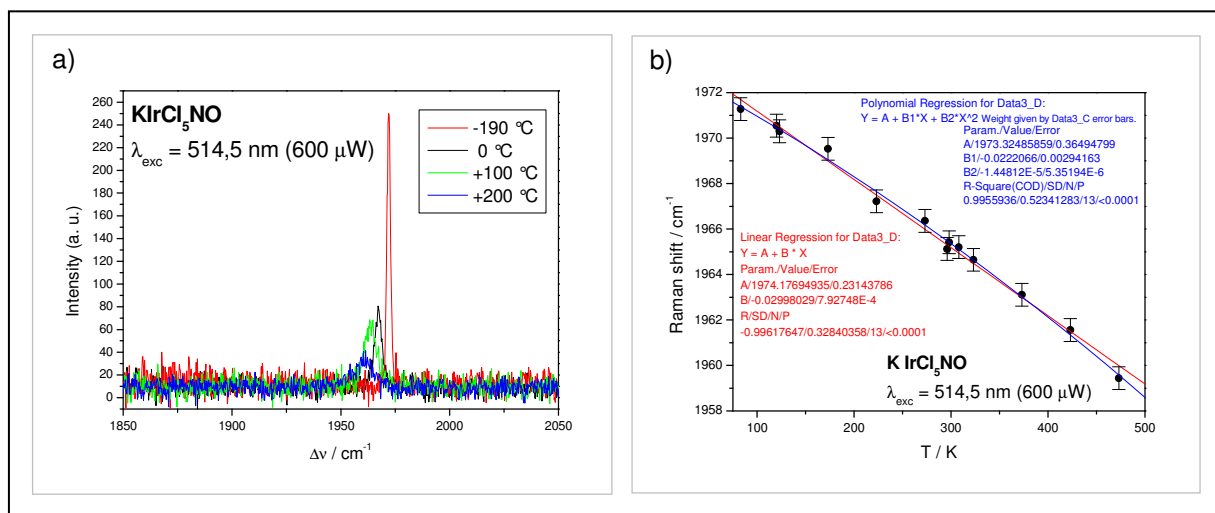


Figura 13. Espectro Raman del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ a diferentes temperaturas: a) Rango $1250\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$; b) Correlación frecuencia-temperatura.

En la **Figura 13** se observa el rango de frecuencias de interés. Al aumentar la temperatura, las bandas se corren a menores frecuencias pero en todo momento se

mantienen altas, en la zona correspondiente a nitrosilos lineales, y la magnitud del desplazamiento no supera los 10 cm^{-1} . Sin embargo, a temperatura ambiente la frecuencia observada (1965 cm^{-1}) no es la misma que en el IR (2006 cm^{-1}), de hecho, esta última no se alcanzó en el rango de temperatura medido. Los resultados obtenidos para (4), el $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, se resumen en las **Figura 14** y en la **Tabla 9**.

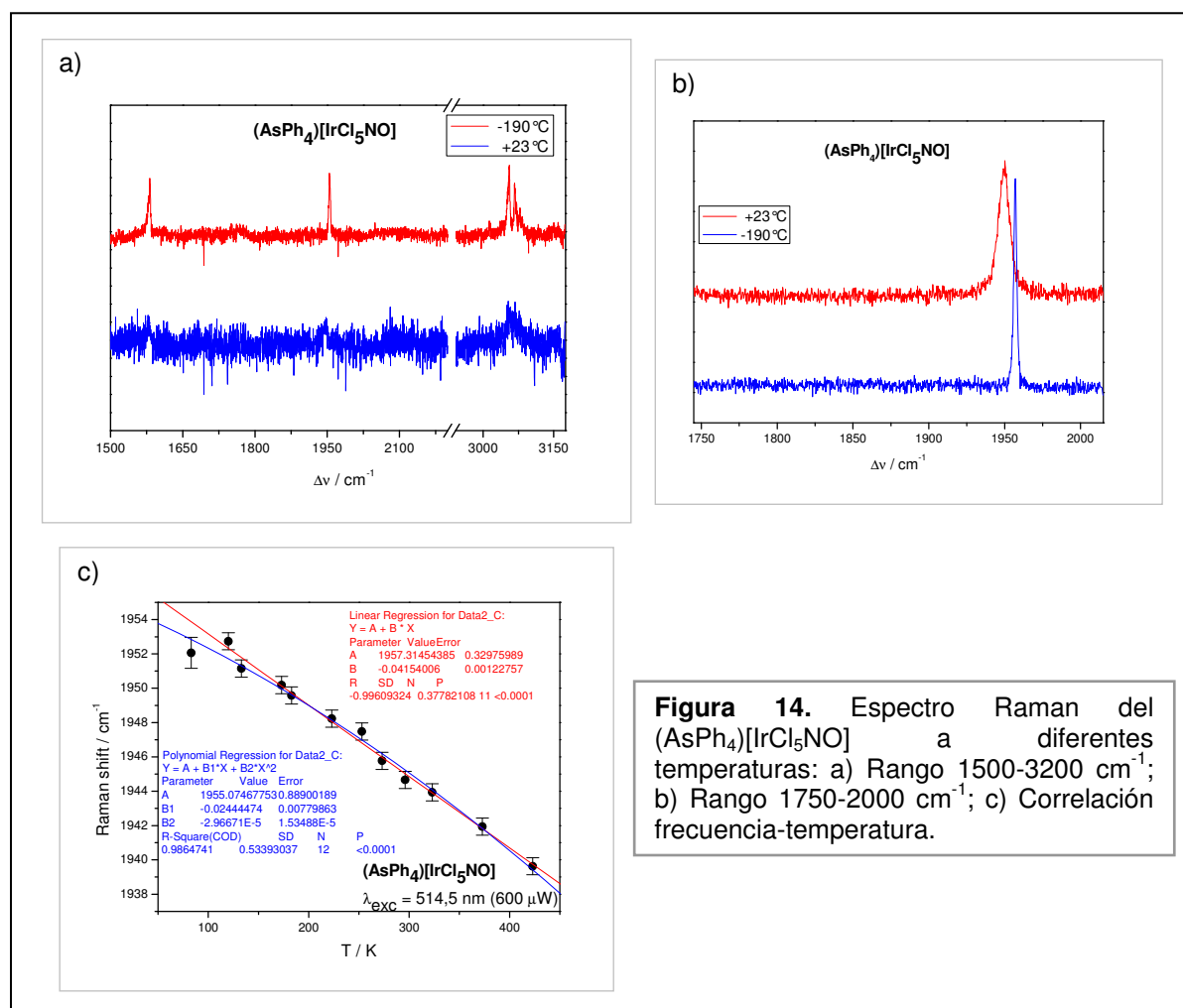


Tabla 9. Corrimientos de las bandas de Raman del (AsPh₄)[IrCl₅NO] con la temperatura.

Bandas Raman del (AsPh ₄)[IrCl ₅ NO] (cm ⁻¹)					
+23 °C	-190 °C	Δposición	+23 °C	-190 °C	Δposición
95,44	99,98	4,54	371,86	379,47	7,63
127,15	130,65	3,50	567,37	573,14	5,77
151,29	152,81	1,52	612,30	612,43	0,12
165,02	166,54	1,52	668,61	670,02	1,41
171,96	172,87	0,91	998,45	998,52	0,07
184,05	185,04	0,99	1020,58	1021,13	0,55
231,27	231,48	0,21	1080,05	1081,63	1,58
241,49	242,34	0,85	1121,69	1122,61	0,92
250,61	253,69	3,08	1159,94	1159,81	-0,13
271,84	272,72	0,89	1181,68	1183,75	2,07
315,25	318,57	3,32	1578,31	1578,75	0,44
320,07	323,20	3,13	1580,82	1581,89	1,07
325,47	328,86	3,39	1946,22	1954,92	8,70
343,21	345,24	2,03	3054,86	3055,27	0,41
353,58	356,03	2,45	3066,78	3066,91	0,13
365,02	372,05	7,03	3076,71	3077,89	1,18

Los espectros RAMAN del compuesto (**4**) muestran también un corrimiento lineal de las bandas a frecuencias menores a medida que aumenta la temperatura y en este caso tampoco hay concordancia entre la frecuencia observada a temperatura ambiente (1945 cm⁻¹) con la observada en el IR (1951 cm⁻¹) aunque aquí la diferencia es menos pronunciada y además, ésta última se alcanza en las temperatura más bajas medidas.

Cabe destacar que el espectro RAMAN obtenido computacionalmente (empleando el funcional BPW91) coincide exactamente con el de IR ($\nu_{\text{NO}} = 1946 \text{ cm}^{-1}$)

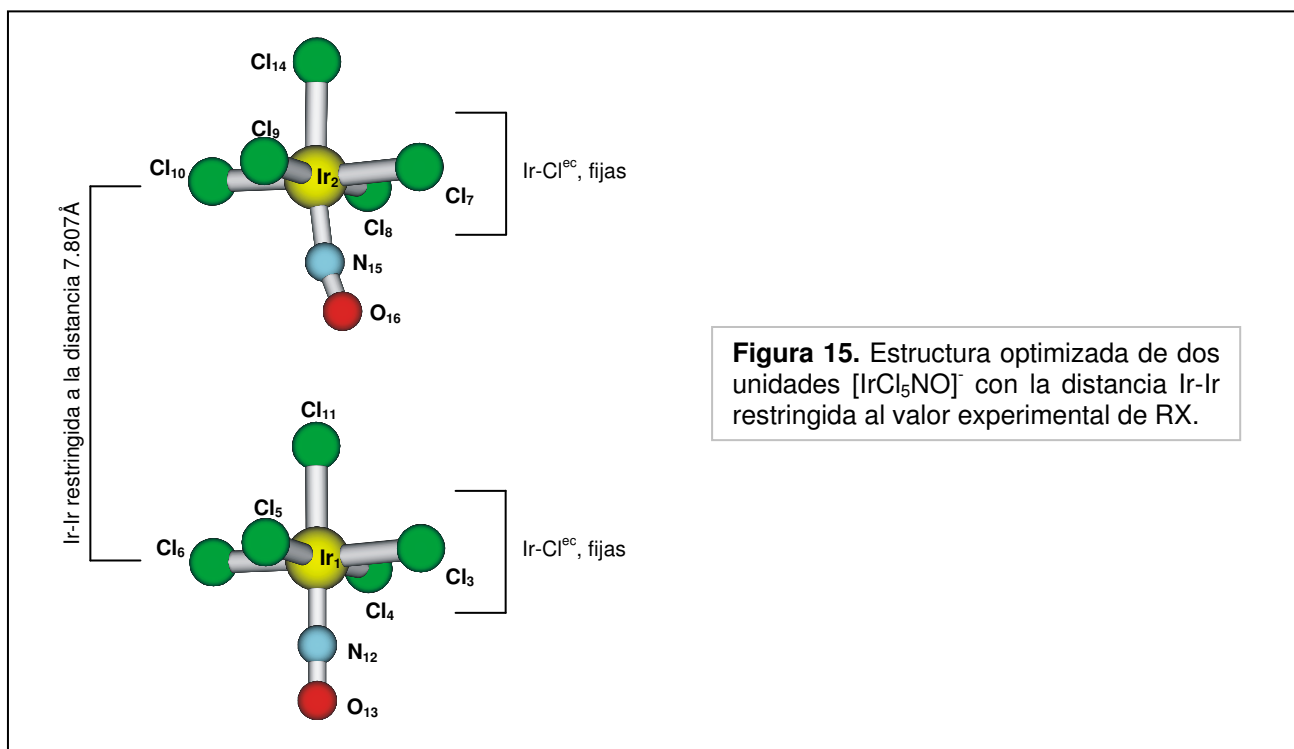
En resumen, lo que se concluye de los datos otorgados por el RAMAN en los que no se observa ninguna transición abrupta es que en el rango de temperaturas que abarca a todos los análisis espectroscópicos realizados no se verifican cambios significativos en la estructura del complejo, es decir, no tiene lugar ningún cambio de fase ni de conformación de los compuestos.

Así, para seguir buscando el origen de estas características estructurales tan llamativas (elongación del enlace N-O y torcimiento del ángulo IrNO), se estableció como vía de análisis la comparación con los diferentes cálculos realizados.

Investigación teórica del inesperado torcimiento del NO en el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$.

Se han realizado cálculos de DFT para discernir los factores responsables del inesperado ángulo Ir-N-O en este anión.

La optimización del anión aislado genera un NO completamente lineal (ángulo Ir-N-O 179°) y parámetros estructurales con una excelente correlación con los datos cristalográficos de RX del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$.¹ Fue imposible correlacionar el ángulo no lineal Ir-N-O (149°) en el $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con la optimización del anión aislado. Para comprender el origen de esta característica estructural tan inusual, se optimizó una unidad $\{[\text{IrCl}_5\text{NO}]-[\text{IrCl}_5\text{NO}]\}_2$ con la distancia Ir-Ir restringida al valor experimental de RX de la estructura cristalina, obteniendo un NO central no lineal (ángulo Ir-N-O 164.6°), como se muestra en la **Figura 15**. La diferencia de energía calculada entre el anión $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$ completamente optimizado y el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$ con el ángulo Ir-N-O restringido a 149° es de 9 kcal/mol. Este valor tan bajo muestra que el torcimiento del ángulo Ir-N-O podría ser susceptible a cambios en el entorno de la estructura.



Sin embargo, en esta estructura optimizada del dímero se ha acortado la distancia N-O (1.144 \AA). Es decir, sólo predice el cambio en el ángulo pero no el estiramiento

en 0.1 Å del NO. Esto se debe a que las fuerzas operando en el cristal de tetrafenilfosfonio o arsonio para generar un NO tan atípico, no son exclusivamente de empaquetamiento sino que debe haber también influencia de algún factor electrónico. Otras características de este dímero es que la distancia Ir-N (correspondiente al NO angular) y la distancia Ir-Cl_{trans} (del centro de la estructura) se alargan (1.775 Å y 2.31 Å, respectivamente) respecto a ambas estructuras cristalinas (la de **3** y la de **4**).

Para tratar de aproximarse más a la estructura observada por RX, se agregó al dímero de la **Figura 15** una unidad más del anión y se optimizó la estructura del trímero restringiendo algunas distancias (**Figura 16**).

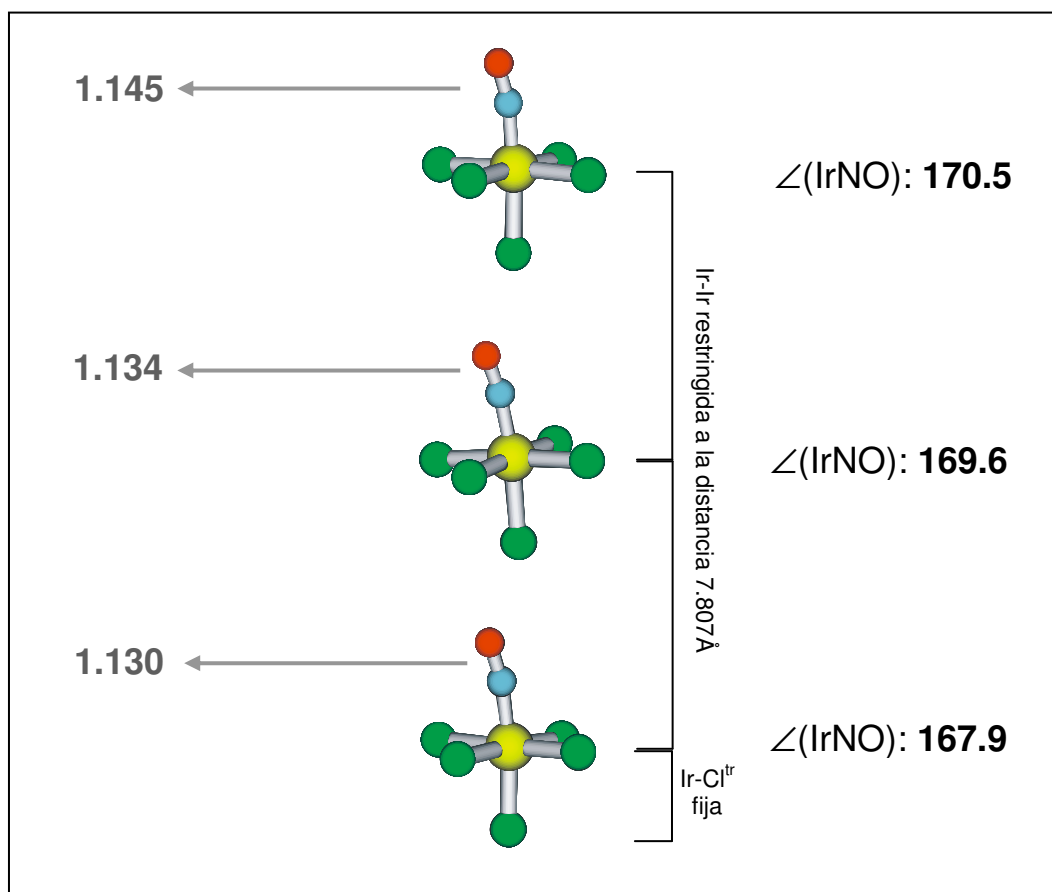


Figura 16. Estructura optimizada de dos unidades [IrCl₅NO]⁻ con la distancia Ir-Ir restringida al valor experimental de RX.

El resultado que arrojó la optimización de este trímero tampoco fue completamente satisfactorio: todos los nitrosilos se tuercen y esto es una evidencia de que existe un factor diferente al del empaquetamiento, porque el NO terminal no se tuerce por

estar confinado a un pequeño espacio sino por factores electrónicos que lo están afectando. Sin embargo, en este caso también la distancia NO está disminuida respecto de la del cristal. Además, se observa una incipiente inclinación en el eje central de la estructura del medio, tal vez para aliviar la tensión de la restricción de espacio, pero este comportamiento no se observa en absoluto en las estructuras cristalinas de **3** y **4**.

Estos cálculos correspondientes a un singulete de capa cerrada (SCS: singlet close shell; singulete con ambos espines en un único orbital situado sobre el Iridio) se aproximan sólo en algunos parámetros a los observados en la estructuras cristalinas por rayos X y no permiten explicar el notable alargamiento del enlace N-O, ya que en todos los casos este valor se mantiene cercano a 1.14 Å (vs. 1.214 Å en **3** y 1.234 Å en **4**).

Esta falta de concordancia entre los resultados de los cálculos sumada a una incipiente similitud entre la estructura de los compuestos **3** y **4** con la del $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$ fue el punto de partida para la hipótesis de que en este caso se trate de una configuración $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-NO}^\cdot$ más que $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-NO}^+$.

Ahora bien, existen dos acoplamientos posibles para los espines en $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-NO}^\cdot$: acoplamiento ferromagnético (triplete) o acoplamiento antiferromagnético (singulete de capa abierta). El primer caso se descartó ya que el compuesto **4**, al igual que el **1**, presentó comportamiento diamagnético en la balanza de Mohr y tampoco originó señal en el EPR. El segundo caso es experimentalmente elusivo, siendo la única prueba posible, un análisis por espectroscopía Mössbauer (se han enviado muestras para su análisis al laboratorio del Profesor Masuo Takeda, Departamento de Química, Toho University, Japón pero no se ha efectuado el análisis al momento de entregar este trabajo). En cuanto a la simulación, se obtuvieron los siguientes valores para los parámetros de interés que figuran en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Parámetros estructurales obtenidos por simulación.^a

	Singulete capa cerrada (SCS) ^b	Triplete (T) ^b	Singulete capa abierta (SOS) ^c	Experimental (3)
Espín total	0	1	0	-
MS	1	3	1	-
d_{N-O} (Å)	1.158	1.180	1.180	1.21
∠ Ir-N-O (°)	179.2	135.4	135.4	149.5
Energía (hartree/part)	-2535.766668	-2535.73771	-2535.744084	-
ΔE = E – E_{scs} (kcal/mol)	--	18.86	14.71	-

^a En todos los casos los cálculos se desarrollaron por DFT (vacío) empleando el LANL2DZ para el pseudo-potencial del iridio y el funcional BPW91 para el SCS y UBPW91 para el T y el SOS. ^b Optimización. ^c Cálculo de single-point (SP).

Observando las distancias N-O que predicen estos cálculos para los estados excitados T y SOS, se observa que en ambos casos la distancia N-O se asemeja mucho más a la experimental del compuesto **3** (y también del **4**) que lo que podía aproximarse la obtenida para el SCS. El ángulo IrNO también se encuentra mejor aproximado: si bien no coincide el valor, estas configuraciones predicen el torcimiento. Además, ambos estados excitados, el SOS y el T, presentan, lógicamente, energías mayores (menores en módulo) que el SCS; pero de los dos, es el SOS el más estable, con sólo 14.71 kcal/mol por encima del SCS (la diferencia sería aún menor si esta estructura se pudiera optimizar en lugar de calcular de hacer el cálculo de single-point). Si se tiene en cuenta que una energía de π - π stacking para cuatro fenilos puede alcanzar las 10 kcal/mol, no es desatinado pensar que del apilamiento de anillos en los cristales de **3** y **4** provenga la energía necesaria para la transición del estado SCS al SOS.

Para profundizar esta investigación, se desarrollaron los cálculos para el SOS con diferentes restricciones (según los valores del cristal). Los resultados se indican en la **Figura 17**.

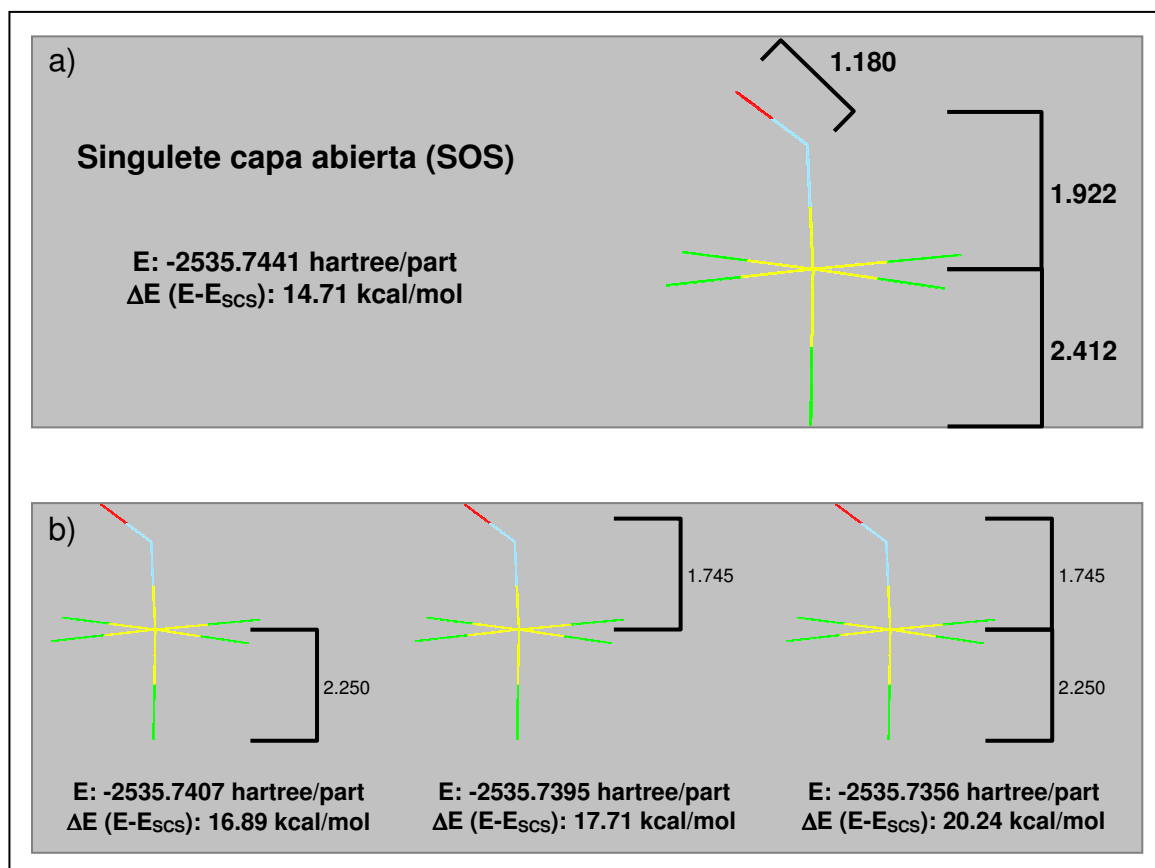


Figura 17. Cálculos (single-point) de la estructura del singlete capa abierta del $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^-$: a) sin restricciones, b) con diferentes restricciones de distancia de enlace.

Hasta el momento, no se ha podido descartar la posibilidad de que la inusual estructura observada para estos nitrosilos (**3** y **4**) se genere *in situ* en el difractor por causa de la radiación: es conocido el hecho de que algunos compuestos, especialmente con sistemas aromáticos, experimenten transferencia de carga. En este caso, dicha transferencia podría darse desde el sistema aromático del catión hacia el anión o bien, dentro del anión, del metal al ligando originando una configuración $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-NO}^\cdot$. De ser así, se debe esperar que algo similar ocurriera en el análisis de Mössbauer, análisis en el cual se aplica una radiación de mayor energía aún. Pero en este caso, sería posible diferenciar ambas transiciones, ya que la primera incrementaría la densidad electrónica sobre el metal y la segunda, por el contrario, la disminuiría.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado exhaustivamente al $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ y a sus análogos de contraión, aplicando las más diversas espectroscopías y comparando sus resultados con los arrojados por variadas técnicas de cálculo, alcanzando un grado elevado de conocimiento del compuesto.

Se ha observado sin ambigüedad que a mayor efecto atractor del solvente sobre el complejo el grupo NO incrementa su carácter electropositivo lo que se refleja en una mayor frecuencia IR de estiramiento. No se ha podido establecer una correlación entre estas características y el potencial de reducción aunque se puso en evidencia la incrementada reactividad de este compuesto frente a otros nitrosilos.

Se ha estudiado también al producto de su reducción, el $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{2-}$, un ejemplo de complejo simple paramagnético.

Se han alcanzado los límites de la investigación de las causas responsables de la estructura cristalina observada para los compuestos $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ y $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$.

Los cálculos por DFT prácticamente confirman que disminuido ángulo Ir-N-O en el $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ y en el $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ se debe mayormente a fuerzas de empaquetamiento operando en el cristal. Sin embargo, la elongación del enlace NO respecto de sus análogos de sodio y potasio parece ser consecuencia de factores electrónicos.

Como no se ha podido descartar la posibilidad de que se trate de una transición generada por la intensa energía de la radiación X en el momento del análisis de estructura cristalina, se considera que este extenso estudio de caracterización no ha finalizado y se proyectan experimentos que permitan congeniar todos los datos adquiridos hasta el momento.

Capítulo 4

Reacción de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con aminas aromáticas.

Se estudió la reacción del complejo $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con aminas aromáticas como ruta para la obtención de iones diazonio aromáticos estabilizados por coordinación. Esta reacción origina una variedad de productos según la basicidad de la amina estudiada. En algunos casos se obtuvo el esperado ion diazonio coordinado y en otros, una nitrosamina coordinada de características inusuales.

INTRODUCCION

Se ha descrito en los capítulos anteriores el mecanismo por el cual un compuesto de nitrosilo coordinado y una amina pueden reaccionar para formar un diazonio coordinado. Se ha propuesto también un mecanismo en base a los resultados obtenidos y a los datos provenientes de bibliografía. Sin embargo, para los intermediarios de dichos mecanismos, sólo se conocían análogos, pero por primera vez en este estudio se ha logrado aislar y caracterizar uno de dichos intermediarios, lo que constituye una fuerte evidencia mecanística.

De lo poco que se sabía del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, se encuentran en bibliografía algunos estudios de su reactividad frente a nucleófilos inorgánicos (H_2O , OH^- , NH_3 , N_3^-)¹, en medio acuoso en todos los casos. El resultado de estos trabajos no difiere con aquellos desarrollados para otros nitrosilos y los productos formados resultaron los esperados. Lo que no se había estudiado era su reacción en medios orgánicos, en particular, con aminas, tal como sí se ha hecho para análogos nitrosilados. En

¹ a. Bottomley, F.; Brooks, W. V. F.; Clarkson, S. G.; Tong, S.-B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 919-920. b. Bottomley, F.; Clarkson, S. G.; Tong, S.-B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2344-2346.

efecto, Meyer y sus colaboradores estudiaron la reacción del $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ con la *p*-toluidina obteniendo evidencias de la formación del diazonio.²

Las nitrosaminas primarias ($\text{RN}(\text{H})\text{N}=\text{O}$) y sus isómeros tautoméricos, los ácidos diazoicos ($\text{RN}=\text{NOH}$) son intermediarios importantes en la deaminación de las bases del ADN³ y en la formación de las sales de diazonio.⁴ Fishbein y sus colaboradores han estudiado la formación y descomposición de una amplia variedad de estos compuestos. En medio neutro o ácido, generan rápidamente las sales de diazonio inestables por pérdida de un ion hidróxido.⁵ En la mayoría de los casos se ha observado que el isómero estable de los diazoatos es el E mientras que el Z se descompone velozmente.

Por otra parte, de la reacción de complejos tipo $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) con *n*-butilamido de litio, se encontró (*E*)-*n*-butildiazoato libre como único producto proveniente del amido (Ecuación 1). No se han podido encontrar las condiciones de reacción apropiadas para aislar el complejo de diazoatos antes de que se labilice, aún en el caso del complejo de osmio, habitualmente inerte.⁶



Aún hoy, los ejemplos de complejos conteniendo nitrosaminas primarias como ligandos son escasos⁷ y en su totalidad, se trata de nitrosaminas alifáticas o bencílicas coordinadas de manera diferente a la encontrada en este estudio: presentan una configuración *trans* y se unen al metal o bien por el oxígeno o el nitrógeno adyacente al carbono o bien por el N del grupo NO valiéndose de un sitio extra de unión para incrementar su estabilidad. Algunos de estos productos pueden observarse en la **Tabla 1**. El hecho de que en todos los casos se trate del isómero

² Bowden, W. L.; Little, W. F.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4340-4345.

³ Caulfield, J.; Wishnok, J.; Tannenbaum, S. *The Journal of Biological Chemistry* **1998**, 273 (21), 12689-12695.

⁴ a. Mohrig, J. R.; Keegstra, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5492-5493. b. Berner, D.; McGarrity, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3135-3136.






⁵ a. Ho, J.; Fishbein, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6611-6621. b. Finneman, J. I.; Fishbein, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7134-7138; Finneman, J. I.; Ho, J.; Fishbein, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3016-3017.

⁶ Trápani, C.; Escola, N.; Doctorovich, F. *Organometallics* **2002**, 21(10), 2021-2023.

⁷ a. Keefer, L. K.; Wang, S.; Anjo, T.; Fanning, J. C.; Day, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2800-2806. b. Vaughan, G. A.; Chadwick, D. S.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5491-5493.

trans del diazoato se relaciona con la forma en que se preparan estos complejos: en todos los casos se obtiene el diazoato y luego es coordinado al centro metálico, y es sabido que el isómero *trans* es más estable que el *cis*, el cual se degrada instantáneamente en el medio de obtención.

Tabla 1. Datos estructurales para diazoatos cristalinos, $M(C-N^A-N^B-O)^{7a}$

	Ti(CH ₃ N ₂ O) unit							
	a	b						
diazotate confgn ref	trans	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
	this work		26	26	27	28	29	30
C-N ^A , Å	1.48 (7)	1.54 (7)	1.465 (19)	1.466 (20)	1.477 (10)	1.388 (7)	1.455 (15)	1.420 (7)
N ^A -N ^B , Å	1.24 (5)	1.15 (5)	1.288 (17)	1.278 (17)	1.246 (8)	1.330 (6)	1.296 (13)	1.327 (6)
N ^B -O, Å	1.35 (4)	1.34 (4)	1.255 (17)	1.241 (22)	1.306 (7)	1.239 (6)	1.318 (11)	1.249 (7)
shortest M...O, Å		2.52 (3)			2.650			
shortest M...N, Å		2.88 (4)			2.900			
C-N ^A -N ^B , deg	117 (4)	112 (4)	119.2 (12)	117.6 (13)	116.2 (5)	108.1 (4)	119.2 (9)	113.6 (4)
N ^A -N ^B -O, deg	111 (3)	107 (3)	115.9 (14)	118.0 (15)	119.8 (5)	117.6 (4)	118.8 (9)	113.1 (4)
C-N ^A -N ^B -O coplanar?	yes	yes	C is 0.204 Å out of NNO plane	C is 0.165 Å out of NNO plane	"Das Anion ist sehr genau eben"	M-N ^B -O, M-N ^B -N ^A , and N ^A -N ^B -O angles sum to 359.9°	"diazotate group-planar"	"essentially coplanar"

El primer ejemplo y único hasta el día de hoy de un complejo de arildiazoato, corresponde al $[Ni(\eta-C_5H_5)(PPh_3)(ON_2C_6H_4NO_2-p)]$ obtenido por reacción de *anti-p*-nitrobencendiazoato de sodio con $[Ni(\eta-C_5H_5)(PPh_3)Cl]$.⁸ En este caso, a diferencia de los que se presentarán en este capítulo, el diazoato se encuentra unido al metal por el N adyacente al anillo aromático, y no por el N del grupo NO.

En este capítulo se describe la reacción del $K[IrCl_5NO]$ con las aminas *p*-toluidina, *p*-fenilendiamina y *p*-aminopiridina.

EXPERIMENTAL

Instrumentación. Todo el trabajo se desarrolló en ausencia de oxígeno y humedad empleando procedimientos estándares de Schlenk y evitando la exposición a la luz. Se han empleado equipos mencionados en los capítulos anteriores. El espectro RMN ¹H-¹⁵N se determinó en un UltraShield Bruker DRX-500 equipado con una microprobe de 2.5mm modelo Triple-Resonance Inverse TXI probe, (¹H, ¹³C, ¹⁵N) (Departamento de química Orgánica, Instituto de Ciencias Weizmann, Rehovot, Israel) y los espectros de masa en un Micromass Q-ToF acoplado a fuentes de iones

⁸ Lator, F. J.; Desmond, T. J.; Ferguson, G. Siew, P. Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 10, 1981-1985.

ESI y APCI (Laboratorio Thomson de Espectrometría de Masa a cargo del Prof. Marcos Eberlin, Unicamp).

Reactivos. Los solventes se han acondicionado de la manera descrita anteriormente. Los reactivos se adquirieron en Aldrich. El $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ fue purificado por recristalización de acetonitrilo-tolueno. La *p*-fenilendiamina se transformó en el clorhidrato y éste se purificó por recristalización en agua caliente. Se aclaró con carbón activado, se neutralizó y secó. La *p*-toluidina y la *p*-aminopiridina no requirieron purificación.

Reacción de KIrCl_5NO con *p*-toluidina: preparación del $\text{K}(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)]$: Se agrega lentamente una solución de *p*-toluidina (5.1 mg, 0.05 mmol en 0.2 mL de acetonitrilo) a una solución del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ (7 mg, 0.016 mmol en 0.2 mL de acetonitrilo) en relación 3:1 respectivamente. El producto se separa del medio como un precipitado no cristalino naranja intenso. Luego de lavar el sólido con el mismo solvente y secar, se obtuvo un rendimiento del 98%. Cuando se desarrolla la reacción en otras proporciones amina-complejo, se observa la formación del mismo producto pero con distintos rendimientos siendo máximo para la relación 3:1. **Preparación del $(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)]$:** Se solubiliza el precipitado anterior en 0.5 mL de agua y se agrega lentamente una solución concentrada de $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$ (30 mg, 0.08 mmol en 0.15 mL de etanol). Se observa la formación de un sólido cristalino rojo. La caracterización de estos productos se llevó a cabo por espectroscopía FTIR, UV-visible, RMN, difracción de rayos X, espectrometría de masa y análisis elemental. Se determinó el análisis elemental para el primer precipitado y luego de cambiar el contraión obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 2. Resultados del Análisis Elemental

	%C	%H	%N
$\text{K}(\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)[\text{IrCl}_5(\text{NONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$			
Experimental	25.4±0.3	2.8±0.2	6.2±0.3
Calculado	25.75	2.78	6.44
$(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{NONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$			
Experimental	56.4±0.3	4.0±0.2	2.4±0.3
Calculado	55.77	4.08	2.37

Reacción de KIrCl_5NO con *p*-fenilendiamina. Se agrega una solución de *p*-fenilendiamina (0.8 mg, 0.008 mmol en 0.2 mL de THF) a una solución del KIrCl_5NO (10 mg, 0.023 mmol en 0.2 mL de acetonitrilo-THF 1:4). El producto se separa del medio como un precipitado naranja y se purifica por sonicación en acetonitrilo. La caracterización de estos productos se llevó a cabo por espectroscopía FTIR, UV-visible, RMN y espectrometría de masa.

Reacción de KIrCl_5NO con *p*-aminopiridina. Se agrega una solución de *p*-aminopiridina (3 mg, 0.032 mmol en 0.2 mL de acetonitrilo) a una solución del KIrCl_5NO (7 mg, 0.016 mmol en 0.2 mL de acetonitrilo). El producto se separa del medio como un precipitado amarillo. La caracterización de este producto se realizó principalmente por espectroscopía FTIR, RAMAN, RMN y UV-visible.

Metodología computacional. Por un lado, los cálculos de estructura electrónica en estado fundamental se realizaron sobre la base de los métodos de la Teoría funcional de la densidad (DFT) empleando el paquete de programas de Gaussian 03. Las geometrías fueron optimizadas completamente a los niveles de B3LYP con un set de bases de polarización plus doble zeta (DZPV) para los átomos de C, N, O, H y Cl, y un potencial de núcleo efectivo LANL2DZ para el Ir. El análisis de modos normales para obtener las frecuencias vibracionales se desarrolló con ese mismo funcional y con el funcional de densidad puro BPW91.^a

RESULTADOS Y DISCUSION

Reacción de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con *p*-toluidina

El precipitado naranja obtenido de la reacción en acetonitrilo es soluble en DMSO, medio en el cual es estable por varias semanas. Al agregar agua sobre el precipitado, éste se disuelve originando una solución naranja que no cambia de color por varias horas y queda un insoluble que con el tiempo vira al verde. Al

^a Ver referencias en el Capítulo 3.

agregar soluciones de $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$ en etanol o $(\text{PPh}_4)\text{Br}$ en acetonitrilo a la solución acuosa, se separa un sólido cristalino rojo debido al intercambio del contraión potasio por tetrafenilfosfonio. Este sólido puede ser recrystalizado de acetonitrilo-tolueno o acetonitrilo-agua.

La caracterización de estos productos se basó principalmente en las evidencias espectroscópicas siendo la **difracción de rayos X (Figura 1)** la prueba estructural concluyente aunque sólo al final del estudio se obtuvieron los cristales propicios para el análisis.

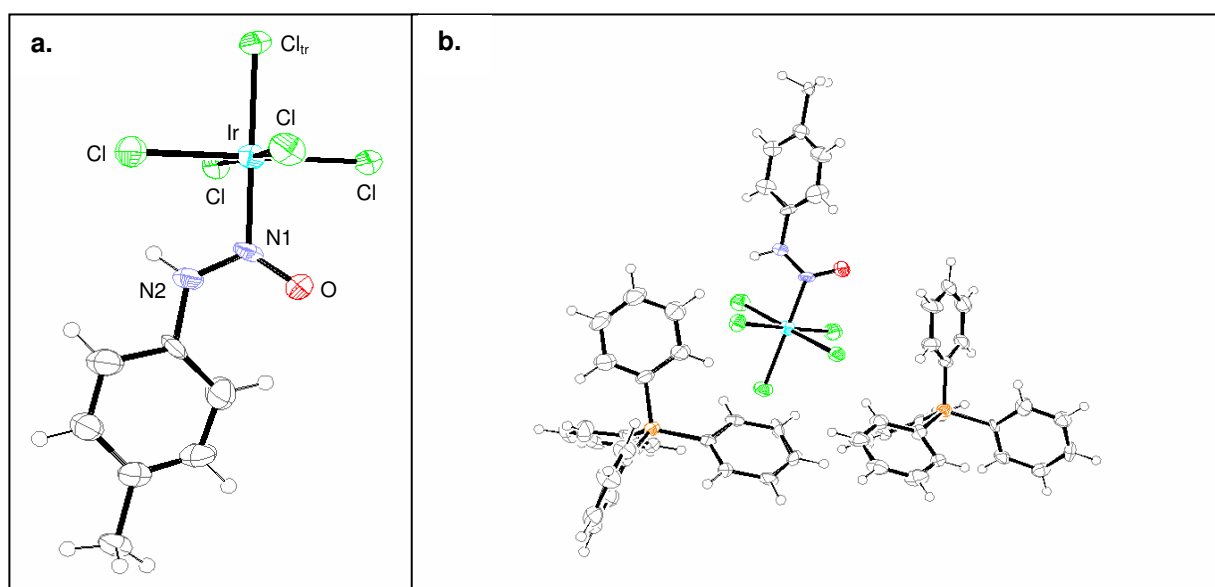


Figura 1. Estructura cristalina por RX del $(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{N-nitroso-}p\text{-toluidina})]$: **a.** Porción aniónica; **b.** Fórmula mínima. Las elipsoides termale están dibujadas al 50% de nivel.

El compuesto obtenido se trata de una nitrosamina primaria aromática coordinada.

Dos características son inusuales en este compuesto:

1. Se ha aislado exclusivamente el isómero *anti* (posición del anillo aromático respecto a la unidad IrCl_5 , en el cual el átomo de oxígeno y el anillo se encuentran *syn* entre sí).
2. El ligando se une al complejo por el átomo de nitrógeno adyacente al oxígeno.

La primer característica mencionada es llamativa porque los análogos libres estables descritos hasta el momento son los E, en los cuales el átomo de oxígeno y el anillo se encuentran *anti* entre sí. Existen síntesis específicas para un análogo u otro, pero en los casos que se obtienen mezclas equimolares, el isómero Z se degrada rápidamente en el medio. El hecho de que en la reacción estudiada se genere exclusivamente este isómero, se debe probablemente a que hay una única dirección posible en la que la amina puede acercarse a atacar nucleofílicamente al nitrosilo y es por el lado opuesto a los átomos de iridio y cloro. Por otra parte, la ubicación del anillo y la unidad IrCl₅ en *syn* produciría una notable repulsión estérica.

La segunda característica, si bien esperada, constituye una forma de coordinación de las nitrosaminas aromáticas no descrita hasta el momento: como se mostró en la introducción, este tipo de geometría se observó en un solo caso en el que el ligando es bidentado.

En la estructura cristalina por RX no se ha observado agua de cristalización a diferencia de otros análogos.

Al analizar los parámetros estructurales extraídos de la estructura cristalina y de la optimización del anión en el vacío, se observa una gran concordancia.

Tabla 3. Comparación de parámetros estructurales.

Parámetros ^a	(PPh ₄) ₂ [IrCl ₅ (<i>N</i> -nitroso- <i>p</i> -toluidina)] (cristal)	[IrCl ₅ (<i>N</i> -nitroso- <i>p</i> -toluidina)] ²⁻ (opt.)	KIrCl ₅ NO (cristal) ⁹	(PPh ₄)[IrCl ₅ NO] (cristal)
d _{N1-O}	1.225	1.226	1.124	1.214
d _{N1-N2}	1.309	1.360	-	-
d _{Ir-N1}	1.992	1.993	1.760	1.745
d _{N2-C}	1.455	1.386	-	-
d _{N2-H1}	0.880	0.880	-	-
d _{Ir-Cl_{Ir}}	2.383	2.423	2.286	2.263
d _{H-Cl} ^b	2.407	2.113	-	-
∠ _{N2N1O}	118.4	117.1	-	-
∠ _{IrN1N2}	116.7	115.3	-	-
∠ _{IrN1O}	124.9	127.7	174.3	149.5
∠ _{CN2N1}	125.3	129.4	-	-
∠ _{CN2N1O}	4.9	1.7	-	-

^a Todas las distancias en Å y los ángulos en °.

^b Distancia al Cl ecuatorial más cercano

⁹ Bottomley, F. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 23, 2538-2541.

Se observa que la distancia N-O respecto del complejo de partida, el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, se ha alargado en 0.1 Å mientras que respecto del $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ sólo se ha alargado en 0.011 Å. Dado que la estructura del nitrosilo es muy sensible al entorno tal como muestra la variación en sus propiedades espectroscópicas tanto en estado sólido como en solución, era de esperar una mayor concordancia en la estructura del producto y el nitrosilo con el contraión PPh_4^+ . La distancia Ir-N, por su parte, es apreciablemente mayor que la de ambas sales de nitrosilo (aumenta en 0.232 y 0.247 Å). En cambio estos parámetros se asemejan a los observados en la optimización del $[\text{IrCl}_5(\text{HNO})]^{2-}$, en cuyo caso la $d_{\text{N-O}}$ es de 1.225 Å y la $d_{\text{Ir-N}}$ es de 1.90 Å. También el ángulo IrNO en el nitroxilo (134.2°) se asemeja al del producto. Observando el grupo NNO respecto del conjunto de cloruros ecuatoriales, éste adopta una posición intercalada o “gauge” con un ángulo diedro IrNNO observado de 27.1° en la estructura cristalina y de 29.1° en la estructura optimizada (**Figura 2**). Sin embargo, la distancia entre el protón de la nitrosamina (NH) y el cloruro ecuatorial más cercano ($d_{\text{H-Cl}}$) es demasiado larga (2.41 Å en el cristal y 2.11 Å en la estructura optimizada) como para suponer que haya estabilización por formación de un enlace tipo puente hidrógeno.

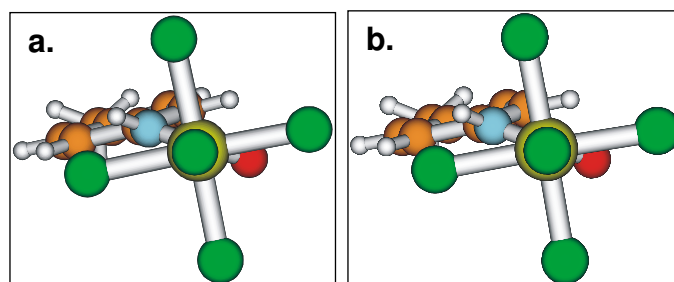


Figura 2. Porción aniónica del $(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{N-nitroso-}p\text{-toluidina})]$:
a. estructura cristalina por RX; **b.** estructura optimizada.

A pesar de que la optimización de la estructura supone un entorno de vacío para el anión, se observa una elevadísima similitud entre ésta y la observada en el cristal por difracción de rayos X.

Cuando aún no se contaba con la estructura cristalina determinada por difracción de rayos X, el **RMN- ^1H** ya había brindado fuertes evidencias estructurales. El espectro

del primer precipitado obtenido de la reacción del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con la *p*-toluidina mostró la presencia de más de un tipo de anillo aromático (**Figura 3**).

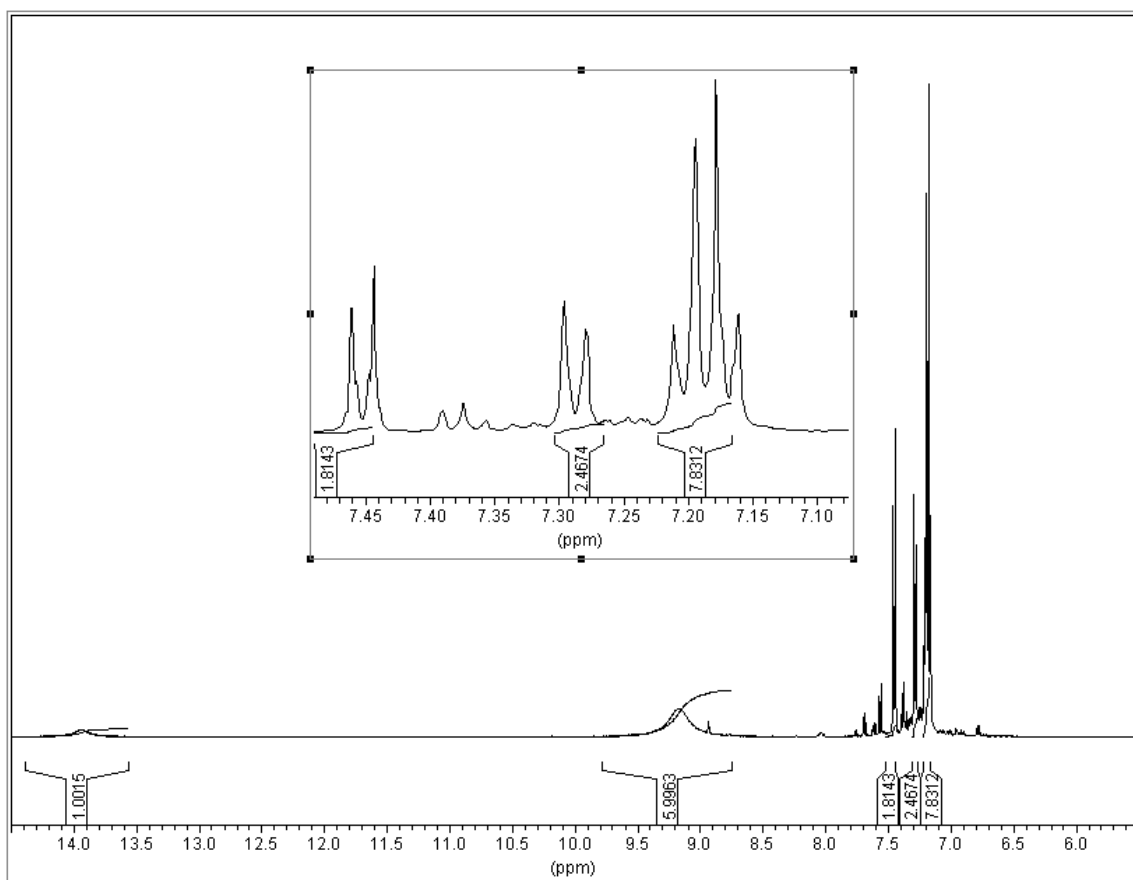


Figura 3. Espectro de RMN- H^1 del $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ en DMSO-d_6 .

Se observan en el espectro dos juegos de señales de anillo aromático *para* disustituido. Los dobletes a 7.29 y 7.45 ppm, integrando para dos protones cada uno, corresponden al anillo aromático de la amina una vez que ha reaccionado y formado el producto. Acompaña este juego de señales un singulete 2.30 ppm que integra para tres protones, correspondiente al metilo de este anillo.

En base a los espectros simulados y a las señales ya conocidas de diazonios aromáticos, se puede intuir que en este caso el producto no es un diazonio. Además, en el IR no se observa la banda característica de ese grupo, la que habitualmente aparece en la zona $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

La señal a 14.10 ppm que integra para un protón puede asignarse a un grupo ácido unido al anillo recién descrito. Dicho grupo ácido puede tratarse de un diazoico ($-N=N-OH$) o nitrosamina ($-NH-N=O$).

Se encuentra otro juego de señales que presenta la forma típica para las sales de amonio aromáticas: por un lado, dos dobletes casi superpuestos (integrando para dos protones cada uno) a 7.15 ppm (se observan casi como un cuádruplete, debido a la deformación) y un singulete ancho a 9.20 ppm que integra aproximadamente para los seis protones de los amonio. Se observa también la señal del metilo a 2.28 ppm integrando para seis protones. Este juego de señales corresponde a dos equivalentes de amina protonada que constituye el contraión en este compuesto.^a

La relación entre ambos juegos de señales es de 1:2, es decir, por cada equivalente de producto, hay dos cationes amonio. Considerando que el complejo con cinco ligandos cloruro y un ligando neutro posee dos cargas negativas, pareciera que los contraiones son dos iones amonio en lugar del potasio de partida.

Al tomar el espectro de este mismo compuesto en agua común, se observa que todas las señales permanecen inmodificadas excepto las del amonio a 9.2 ppm y la del protón a 14.1 ppm que ya no se visualizan. Esto significa que el grupo nitrosamina posee una elevada acidez.

Al recrystalizar el compuesto para cambiar los contraiones potasio o amonio por tetrafenilfosfonio, se obtiene el espectro de la **Figura 4**.

^a Estas señales son elevadamente sensibles a las condiciones de reacción (proporción de reactivos, temperatura y concentración) que determinan la velocidad con la que aparece el precipitado y depende también del lavado que se realice para purificar al producto. Se observa que la integración de este juego de señales es máxima (dos amonios) cuando la proporción amina-complejo es mayor a tres (condiciones de obtención del compuesto que originó el espectro). En proporciones menores, disminuye como consecuencia de la sustitución de los cationes amonio por potasio. Esta señal puede eliminarse agregando KPF_6 al medio de reacción. En la proporción amina-complejo de 1:2, proporción en la que se obtuvo el complejo para microanálisis, espectroscopía FTIR y UV-visible, se obtiene el compuesto con un contraión potasio y contraión amonio.

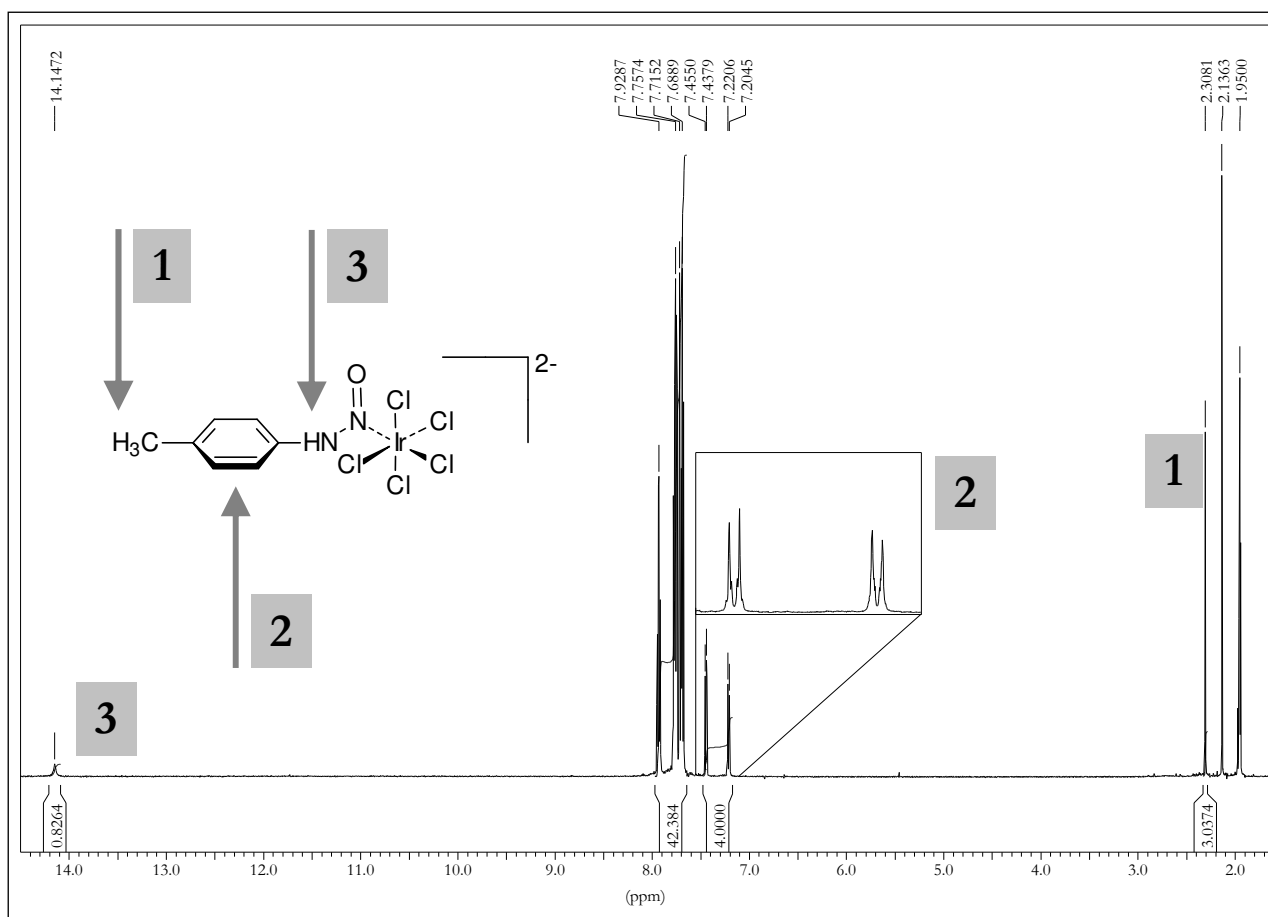
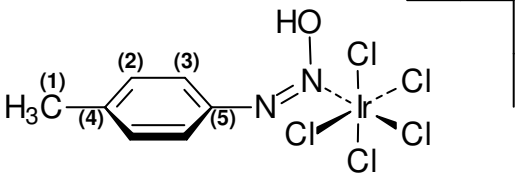


Figura 4. Espectro de RMN- ^1H del $(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ en CD_3CN .

En el espectro se observa que por cada equivalente de anillo aromático ($\delta = 7.2$ ppm (d, 2) y 7.4 ppm (d, 2)) aparece una señal correspondiente a dos equivalentes de tetrafenilfosfonio ($\delta = 7.7$ - 7.9 ppm (dd y m, int. ≈ 40)). Se puede ver también la señal de un protón a 14.1 ppm que podría ser el de un grupo nitrosamina o ácido diazoico. Correspondientemente, se observa una señal de metilo a $\delta = 2.3$ ppm (s, 3).

Para ensayar la estabilidad de este compuesto se realizaron agregados de diferentes reactivos de interés. Al agregar agua, no se observaron cambios en el espectro por varios días. Al agregar ácido clorhídrico, se observó la lenta aparición de un doblete a 8.1 ppm, indicio de la formación de diazonio y luego, la aparición de otro doblete a 8.4 debido a la formación de alcohol o cloruro probablemente coordinados. Al agregar ácido trifluoroacético, también se observa la descomposición del producto pero con mayor lentitud (un día). Los resultados del RMN- ^{13}C se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4. Señales de RMN-¹³C del (PPh₄)₂[IrCl₅(N(O)NHC₆H₄CH₃)] en CD₃CN.

	δ (ppm) Experimental ^a	δ (ppm) Simulado ^b
(1)	19.6	20.9
(2)	128.8	127.4
(3)	118.5	118.6
(4)	135.3	134.4
(5)	136.7	139.9

^a Calibración: acetonitrilo (116.57 ppm)

^b Empleando el programa ACD/HNMR (Freeware)

El espectro de **FTIR (Figura 5)** resultó difícil de interpretar dado que, además de las bandas correspondientes a vibraciones del anillo aromático, no se observan bandas puras para el stretching NNO como ocurre en el caso de las análogas alifáticas. En cambio, se observa una serie de bandas de modos compuestos. Preparando el análogo marcado en ¹⁵N se observa principalmente el corrimiento de las bandas a 1436 cm⁻¹ y 1389 cm⁻¹ en 8 y 10 cm⁻¹ respectivamente.

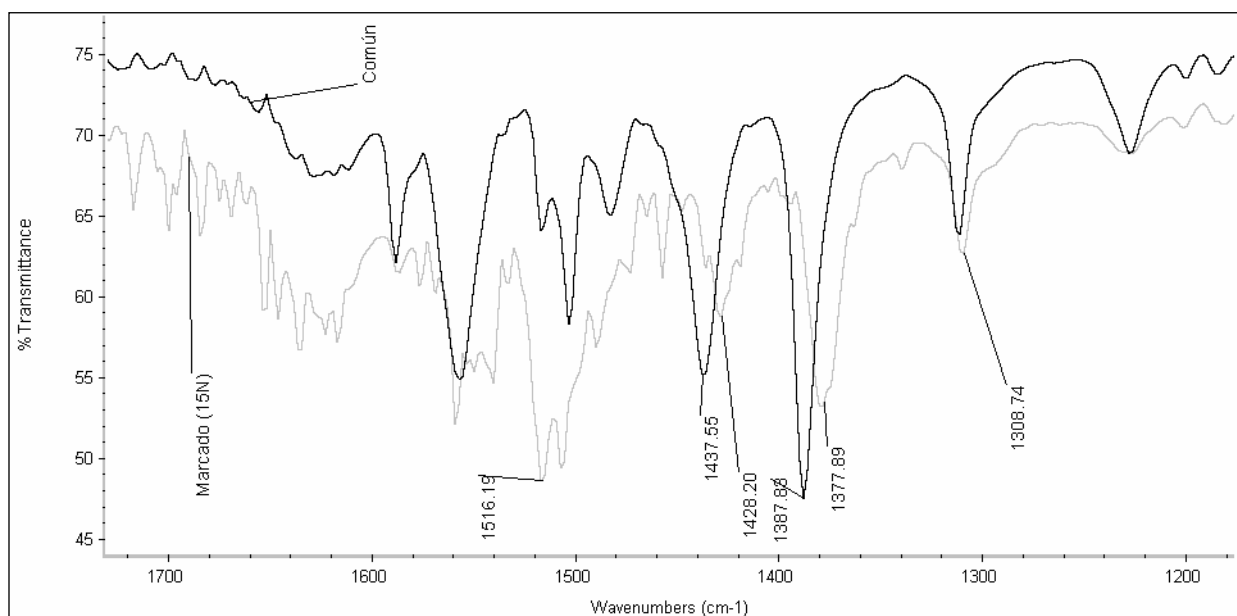


Figura 5. Espectro de FTIR del K(NH₃C₆H₄CH₃)[IrCl₅(N(O)NHC₆H₄CH₃)] (pastilla de KBr).

El espectro **UV-visible** mostró una variedad de bandas (**Figura 6**).

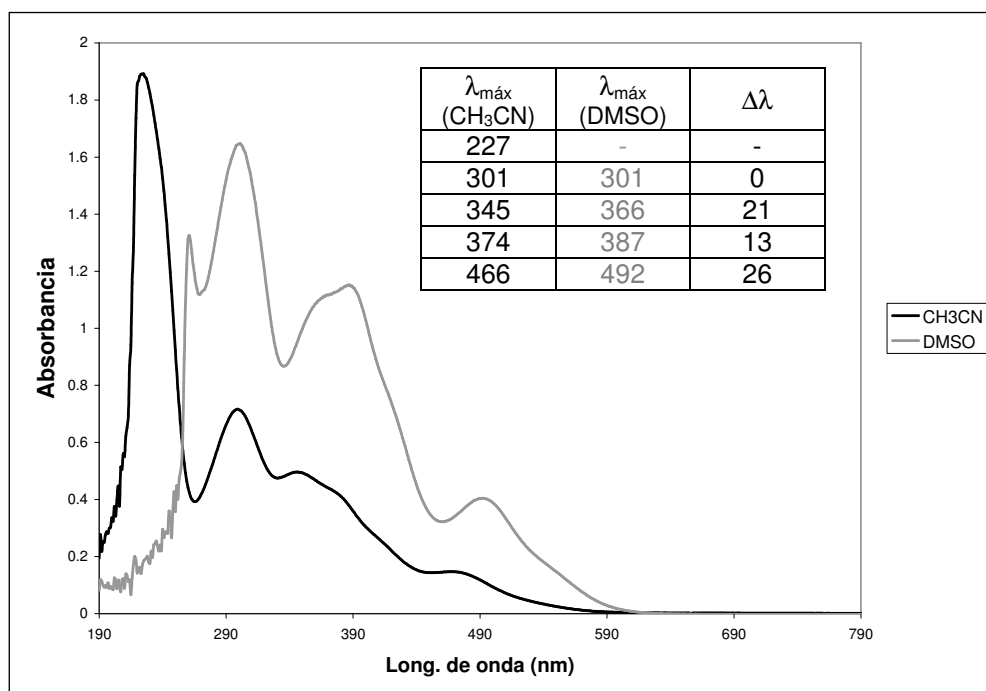


Figura 6. Espectro UV-visible del $\text{K}(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$.

Además de las bandas tabuladas en la **Figura 6**, se llegan a observar otras que aparecen como hombros de las anteriores. Se indican en la tabla los corrimientos que estas bandas experimentan al cambiar de solvente. Por analogía con otros productos, se puede asignar las bandas a transiciones tipo $^1\text{MLCT}$ excepto la de 466 nm (en acetonitrilo) que podría ser una $^3\text{MLCT}$ dada su menor absorbancia. Lamentablemente, al estudiar la cinética de reacción de formación de este producto, no se pudo extraer información útil, ya que tanto el nitrosilo de partida, el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, como el producto, son extremadamente sensibles a la luz y ambos se descomponían en el tiempo de reacción.

Se determinó la **voltametría cíclica** en una celda compuesta por un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de Ag/AgCl como referencia y un contraelectrodo de platino, para la cual se disolvió el compuesto en una solución 0.1 M de NBu_4PF_6 en acetonitrilo y se escaneó a 100 mV/s (**Figura 7**).

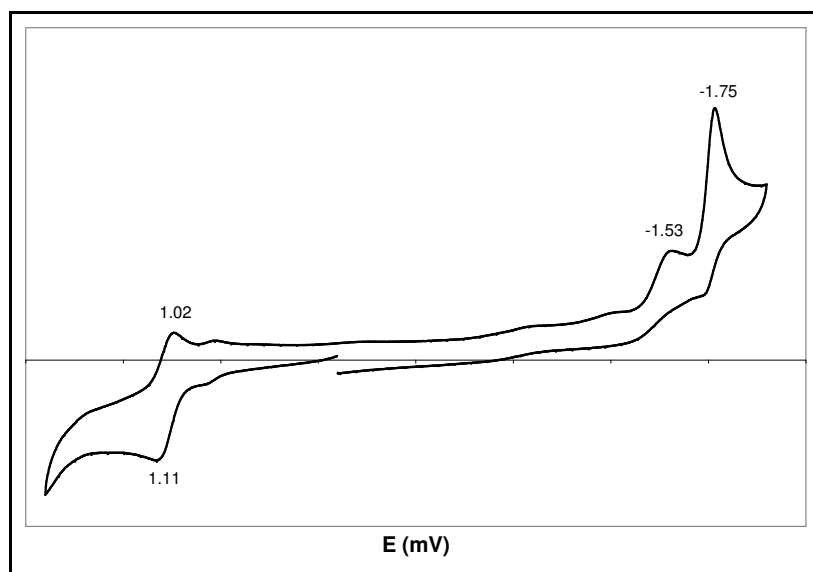


Figura 7. Voltagrama cíclico de $(\text{PPh}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{N-nitroso-}p\text{-toluidina})]$. (ref.: Ag/AgCl)

El voltagrama presenta dos bandas de reducción irreversibles a -2.03 y -2.26 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ (-1.53 y -1.75 V vs. Ag/AgCl) de uno y dos electrones respectivamente y una de oxidación reversible de un electrón a 0.56 V vs ferroceno (1.07 V vs. Ag/AgCl). La banda de reducción de dos electrones se puede asignar a la reducción de Ir^{III} a Ir^{I} . Al reducir el compuesto, el incremento de la carga negativa favorece la expulsión de un cloruro. Por este motivo resulta irreversible. La reducción en un electrón, seguramente se da sobre el grupo NNO que se volvería muy inestable, descomponiéndose irreversiblemente. La oxidación se puede asignar a $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$.

Se analizó el primer precipitado de la reacción por **espectrometría de masa por electrospray** (em-ESI, **Figura 8**) y se observó un pico correspondiente al aducto entre el anión molecular y un catión potasio de fórmula $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_5\text{IrN}_2\text{OK}$ ($m/z = 544.83$) con una resolución de 6700 y un error de 7 ppm (alta resolución). (Hay masa masa pero no veo nada importante) También se observa al diazonio con apreciable abundancia, de fórmula $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_5\text{IrN}_2$ ($m/z = 488.86$) formado probablemente en las condiciones del análisis por pérdida de hidroxilo. El pico base ($m/z = 332.83$) corresponde a la especie $[\text{IrCl}_4]^-$.

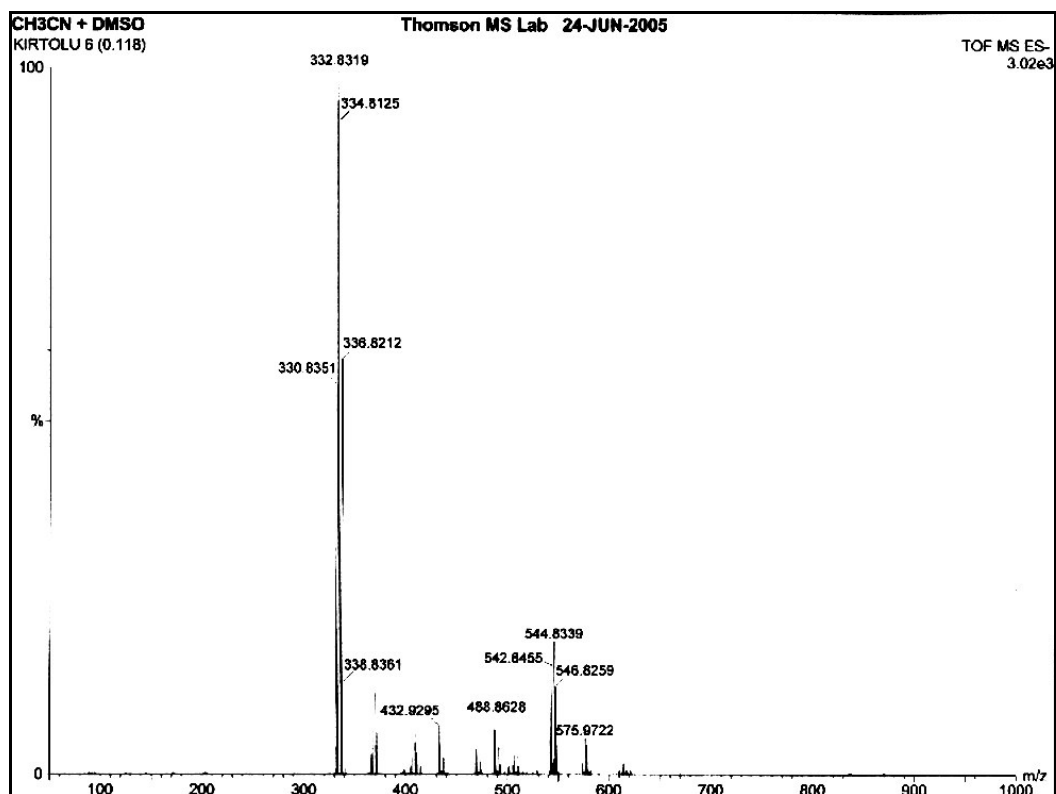


Figura 8. Espectro em-ESI del $(K(NH_3C_6H_4CH_3)[IrCl_5(N(O)NHC_6H_4CH_3)])$. (Modo negativo)

Reacción del $K[IrCl_5NO]$ con *p*-fenilendiamina

En el espectro de **RMN- 1H** del producto se observó un patrón típico para anillos aromáticos *para* disustituídos con grupos diferentes (dos dobletes), además de un singlete ancho. Las tres señales integran para dos protones.

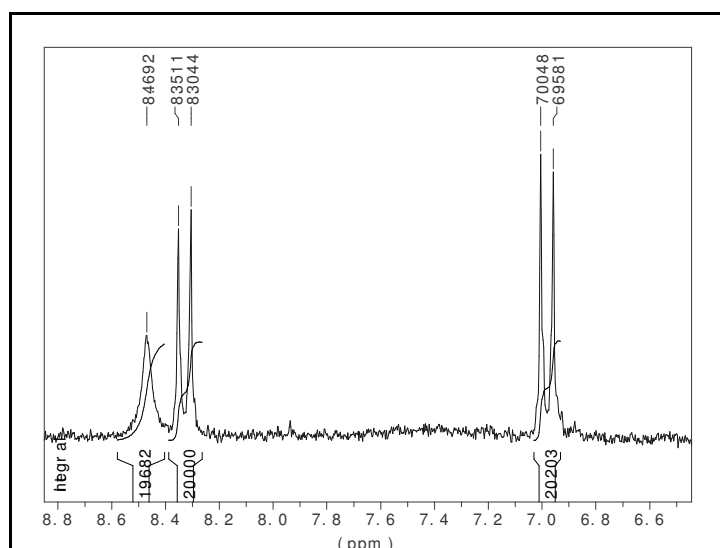


Figura 9. Espectro de RMN- 1H del $K[IrCl_5(NNC_6H_4NH_2)]$ en DMSO- d_6 .

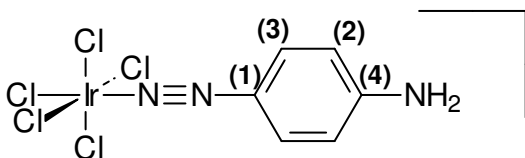
La primera conclusión que se deriva de la observación del espectro es que o bien la amina ha reaccionado por uno solo de sus extremos, o bien ha reaccionado por ambos de manera diferente generando distintos grupos funcionales. Esto sería posible ya que al reaccionar el primer amino, el segundo se vería alterado en su nucleofilicidad. Otra posibilidad es la de tener idénticos grupos funcionales en ambos extremos pero sólo uno de ellos coordinados al metal.

Por el elevado corrimiento del doblete a 8.31 ppm, se puede intuir que hay por los menos un sustituyente atractor. Comparando con espectros simulados, el corrimiento parece deberse a la presencia de un grupo diazonio ($-N\equiv N$) más que a un grupo nitrosamina ($-HN-N=O$).

Al agregar agua deuterada, deja de observarse el singulete ancho. Al agregar ácido clorhídrico o trifluoroacético las señales del anillo aromático persisten inalteradas por varios días.

Las señales en el espectro de **RMN- ^{13}C** presentan elevada coincidencia con el espectro simulado para el compuesto con un diazonio coordinado y un amino remanente (**Tabla 5**).

Tabla 5. Espectro de RMN- ^{13}C del $K[IrCl_5(NNC_6H_4NH_2)]$ en DMSO- d_6 .

	δ (ppm) Experimental ^a	δ (ppm) Simulado ^b
1	107.7	95.8
2	116.6	117.4
3	136.5	132.5
4	160.8	164.2

^a Calibración: DMSO (40.80 ppm)

^b Empleando el programa ACD/CNMR (Freeware)

En el espectro de **FTIR** (**Figura 10**) se observa una banda ancha e intensa a 2159 cm^{-1} sólo asignable a grupos CN^- , NO^+ o NN . Esta banda se corre a 2135 cm^{-1} por marcación con ^{15}N del NO del complejo de partida. No se observan otros corrimientos en la zona de la huella del sistema aromático.

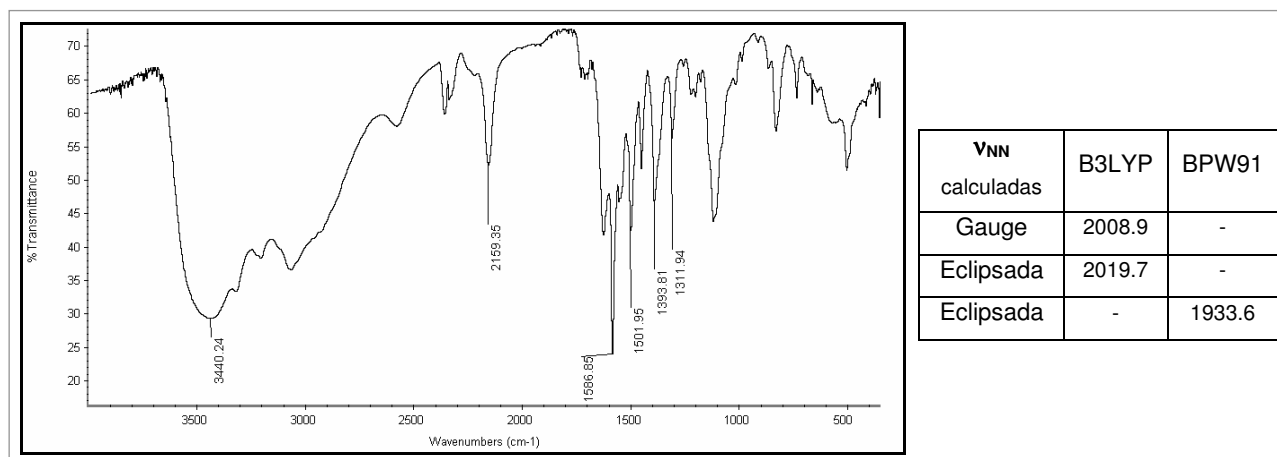


Figura 10. Espectro de FTIR del $\text{K}[\text{IrCl}_5(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$ en DMSO-d_6 (pastilla de KBr).

Como el compuesto es escasamente cristalino y muy insoluble en todos los solventes ensayados (excepto en DMSO), resultó imposible cristalizarlo. Además, el análisis elemental generó resultados ambiguos. Cabe destacar que en solución de DMSO el compuesto es estable por varias semanas, y en estado sólido, por varios meses ya que aunque se oscurece, se observa intacta la señal en el IR.

El espectro **UV-visible** mostró bandas similares al producto anterior desplazadas a mayores longitudes de onda (**Figura 11**).

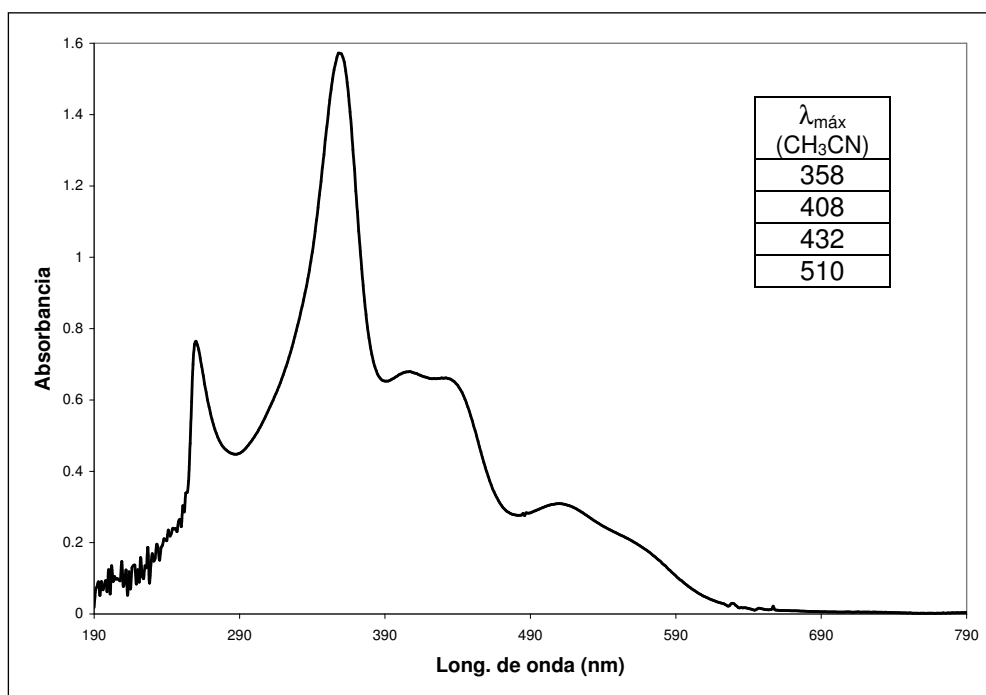


Figura 11. Espectro UV-visible del $\text{K}[\text{IrCl}_5(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$. (1.69×10^{-4} M en DMSO)

A pesar de la diferencia en el grupo funcional principal entre este compuesto que contiene un grupo diazonio y el producto de la *p*-toluidina que tiene un grupo nitrosamina, este espectro es muy similar al presentado para el $\text{K}(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$. No se determinó el espectro en otros solventes por problemas de solubilidad.

Por **em-ESI** se pudo observar el anión molecular correspondiente a la amina reaccionando por uno solo de sus extremos generando un diazonio (**Figura 12**).

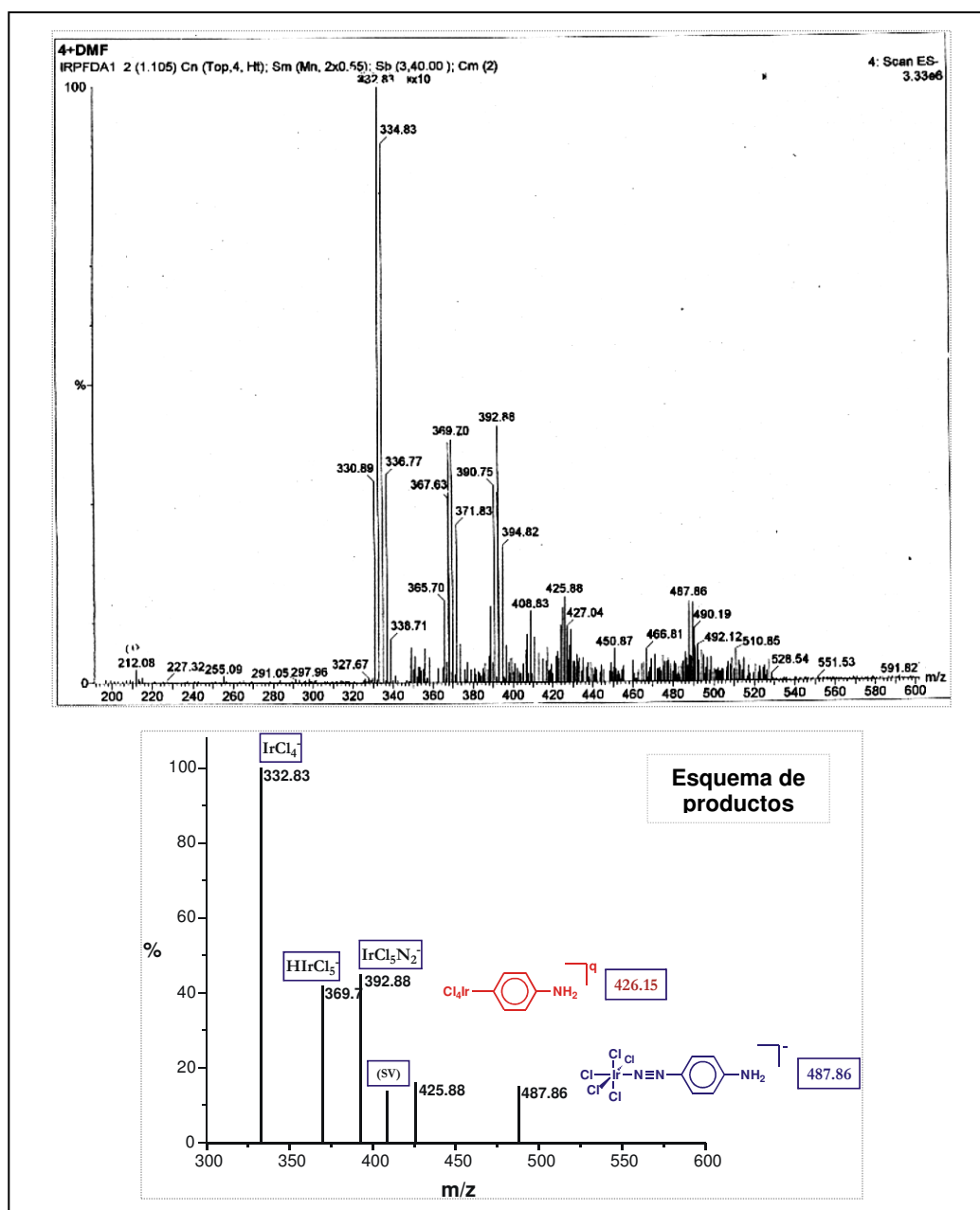


Figura 12. Espectro de em-ESI del $\text{K}[\text{IrCl}_5(\text{NNC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$ (Modo negativo).

En el espectro se puede ver también con alta abundancia el anión complejo de dinitrógeno ($m/z = 392.88$, formado en las condiciones de reacción) y el patrón típico de los complejos $[\text{IrCl}_5\text{L}]^n$. Pero resulta interesante en particular el anión de $m/z = 425.88$ ya que podría tratarse del producto de descomposición por pérdida de dinitrógeno, que originaría un compuesto como el que se muestra en rojo en el esquema de productos (**Figura 12**).

Al optimizar la estructura del $[\text{IrCl}_5(\text{NN-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)]^-$ se observó un gran torcimiento del ángulo CNN (**Figura 13**). Este efecto de la retrodonación desde el metal hacia el ligando ya se había observado para los complejos descritos en el capítulo 1. En la optimización del ligando aislado, se observa un grupo CNN perfectamente lineal.

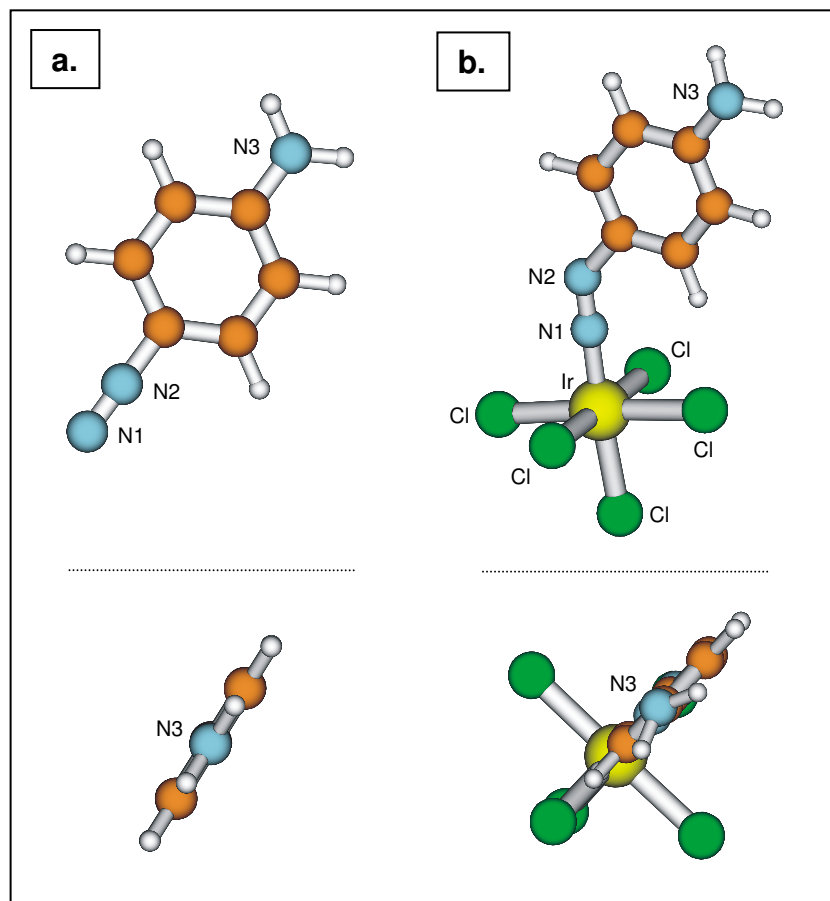


Figura 13. Estructuras optimizadas de **a.** *p*-aminobencendiazonio; **b.** $[\text{IrCl}_5(\text{NN-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]^-$.

Los parámetros estructurales más relevantes se resumen en la **Tabla 6** en la que se incluyen los compuestos estudiados en el primer capítulo.

Tabla 6. Comparación de parámetros estructurales.

Compuesto	$\angle_{\text{CN}_2\text{N}_1} (^{\circ})$	$\angle_{\text{MN}_1\text{N}_2} (^{\circ})$	$d_{\text{N}_1\text{N}_2} (\text{\AA})$	$d_{\text{N}_2\text{C}} (\text{\AA})$	$d_{\text{MN}_1} (\text{\AA})$
PhN_2^+ ⁽¹⁾	179.9	-	1.111	1.358	-
$\text{H}_2\text{N-Ph-N}_2^+$ ⁽²⁾	180.0	-	1.123	1.357	-
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{N}_2\text{Ph})]^{2+}$ ⁽¹⁾	176.9	178.7	1.152	1.36	1.855
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}_2\text{Ph})]^{2-}$ ⁽¹⁾	148.9	164.6	1.181	1.354	1.638
$[\text{IrCl}_5(\text{NN-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)]^-$ ⁽²⁾	134.7	179.6	1.166	1.408	1.806

⁽¹⁾ Optimización (DFT) descrita en el Capítulo 1.

⁽²⁾ Optimización (DFT) realizada para este Capítulo.

Además del ángulo CNN, otra característica bien diferenciada entre el diazonio libre y el coordinado que se puede observar en las estructuras inferiores de la **Figura 13**, es que el grupo amino en el primero se ubica perfectamente coplanar con ángulos de 120° y la distancia N3-C es ligeramente más corta (**Tabla 6**). Todos estos parámetros constituyen una evidencia de que el amino remanente en la molécula de diazonio libre se encuentra más como nucleófilo que el amino remanente en el diazonio coordinado. Este último, también es un nucleófilo más pobre que la amina libre, pero la retrodonación sobre el diazonio, lo vuelve menos atractor y por lo tanto, desactiva menos al anillo.

En todos los parámetros de la **Tabla 6** excepto el ángulo C-N2-N1, el anión $[\text{IrCl}_5(\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)]^-$ se asemeja más al análogo de rutenio que al de hierro, sin embargo, el compuesto de iridio es el más estable de todos mientras que el de rutenio es el más inestable. Tal vez la comparación resulta infructuosa como consecuencia de que salvo el carácter aromático del sustituyente del diazonio, no existen más similitudes entre estos tres compuestos: varía el metal, los coligandos y el sustituyente del diazonio.

Tabla 7. Comparación de parámetros estructurales (optimización por DFT).

Compuesto	d_{N3C} (Å)	\angle_{HN3H} (°)	\angle_{CN3H} (°)	ν_{NN} (cm^{-1})
$\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}-\text{NH}_2$	1.413	109.5	113	-
$\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}-\text{N}_2^+$	1.341	117.5	121	2159
$[\text{IrCl}_5(\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)]^-$	1.396	111.7	115	2020

Según la estructura optimizada para el producto obtenido, el amino remanente posee ángulos HN3H y CN3H similares en mayor medida a aquellos de la amina libre que al del diazonio libre. La distancia CN también es similar a la de la amina de partida. Sin embargo, no es lo suficientemente nucleofílico como para reaccionar con un segundo equivalente de nitrosilo. Esto significa que los cálculos no permiten predecir la falta de reactividad del segundo amino frente a un segundo equivalente de nitrosilo porque sobreestiman el grado de retrodonación al ligando. Para descartar la posibilidad de que el segundo grupo amino no reacciona debido a que el producto precipita inmediatamente al reaccionar el primero, se desarrolló la reacción en DMSO y se siguió por IR, observándose la misma y única banda a 2136.86 cm^{-1} .

Las frecuencias de IR calculadas en la optimización son consistentes con el grado de retrodonación del metal: resulta más alta para el diazonio libre que para el grupo NN en el complejo, el cual pierde carácter de triple enlace como consecuencia de la retrodonación.

Sin embargo, sabiendo que con el funcional B3LYP los valores para las frecuencias de IR obtenidos son mayores que los experimentales, el valor de 2020 cm^{-1} resulta mucho menor que el valor esperado (2159.35 cm^{-1}). Esto se debe al hecho ya mencionado de que la retrodonación en la estructura optimizada en vacío está acrecentada.

Reacción del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con *p*-aminopiridina

Tanto al disolver el precipitado naranja obtenido en la reacción de KIrCl_5NO con *p*-fenilendiamina en acetonitrilo como se ha descrito previamente, como al desarrollar la reacción en DMSO deuterado en una proporción complejo-amina de 1:2, se obtiene un espectro de **RMN- ^1H** (Figura 14) en el cual se observan dos juegos de señales. El mismo espectro se observa para la reacción en proporción 1:1 ya que la estequiometría de la reacción es 1:2 y en este caso (1:1) estaría quedando nitrosilo en exceso, quien no da señal en este espectro.

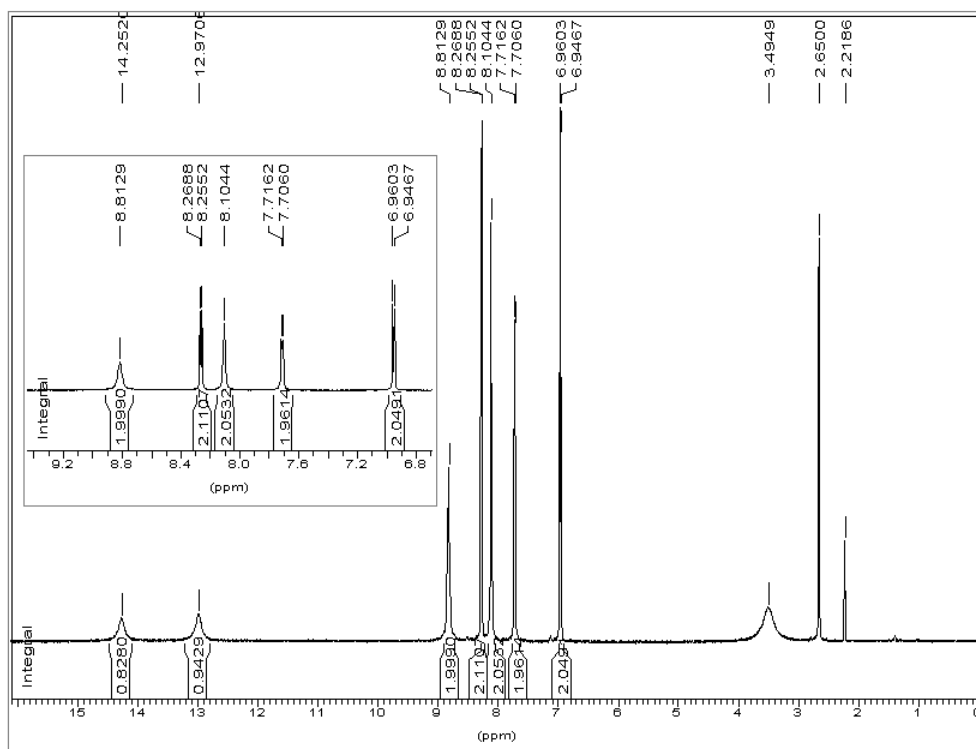


Figura 14. Espectro de RMN- ^1H del $\text{K}(\text{HNC}_5\text{H}_4\text{-NH}_2)[\text{IrCl}_5(\text{NONHC}_5\text{H}_4\text{N})]$ en DMSO-d_6 .

En el espectro se observan dos juegos de señales correspondientes a dos anillos piridínicos sustituidos en la posición *para*. El singulete ancho en 8.1 ppm (2H) y los dos singuletes 13.0 y 14.2 ppm (1H cada uno) desaparecen al agregar agua deuterada mientras que el resto de las señales permanecen inalteradas.

Uno de los juegos de señales corresponde al anillo piridínico sustituido con el grupo nitrosamina coordinado al metal (7.7 ppm, 2H; 8.8 ppm, 2H; 14.3 ppm, ~1H). El otro juego corresponde a un equivalente de la amina protonada en el N piridínico (6.9 ppm, 2H; 8.1 ppm, 2H del amino; 8.3 ppm, 2H; 13.0 ppm, 1H). La proporción entre ambos juegos de señales es sensible a la estequiometría de la reacción: si se agregan más de tres equivalentes de amina por cada uno de complejo, aumenta la proporción de piridonio quien estaría precipitando en lugar del potasio. En exceso de K^+ (agregando KPF_6 al medio de reacción) la señal del piridonio disminuye apreciablemente pero no es eliminada por completo.

Como en el caso del producto de la *p*-toluidina, en el **FTIR (Figura 15)** se observaron señales correspondientes a modos compuestos y la marcación del NO con ^{15}N no originó un corrimiento apreciable en alguna banda. Y al igual que en el caso anterior, este compuesto no pudo ser recrystalizado o caracterizado por análisis elemental.

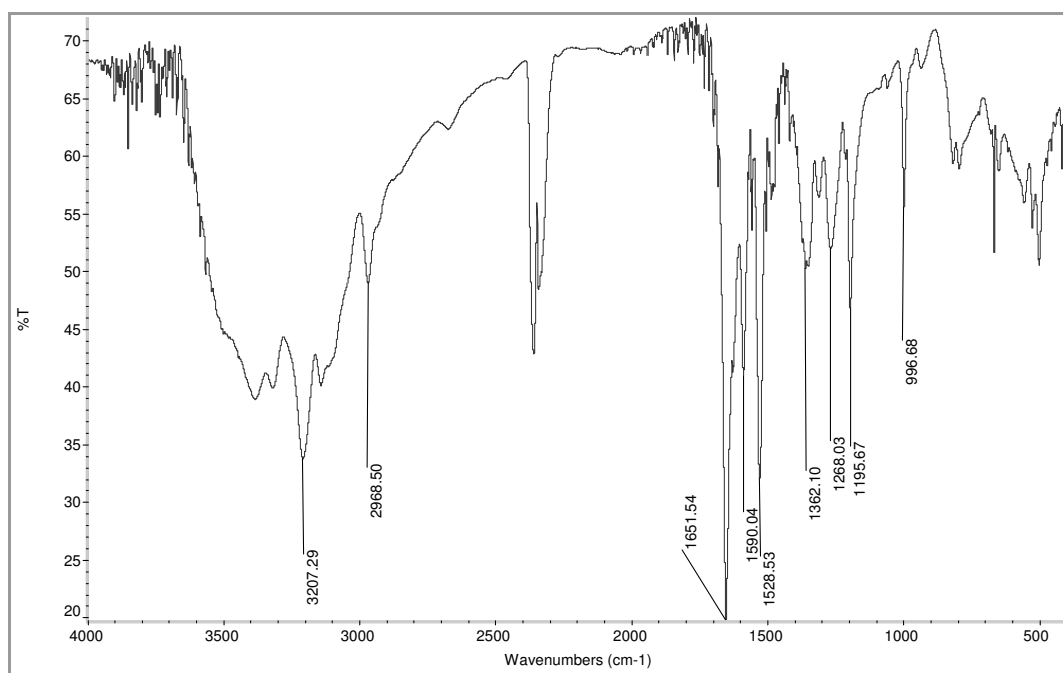


Figura 15. Espectro FTIR del $K(HNC_5H_4-NH_2)[IrCl_5(NONHC_5H_4N)]$.

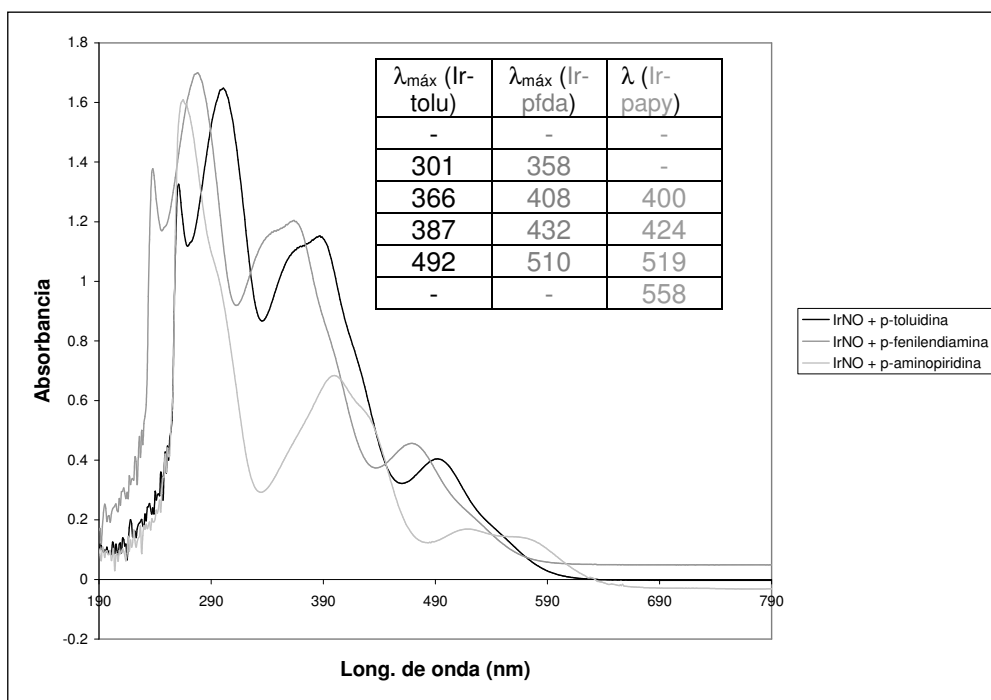


Figura 16. Espectro UV-visible del $\text{K}(\text{HNC}_5\text{H}_4\text{-NH}_2)[\text{IrCl}_5(\text{NONHC}_5\text{H}_4\text{N})]$ en $(2 \times 10^{-4} \text{ M en DMSO})$

Se superponen en la **Figura 16** los espectros UV-visible para los tres compuestos estudiados. Se observa que el espectro del producto de la *p*-aminopiridina es similar a los anteriores pero sus bandas están desplazadas a mayores longitudes de onda. No se observa una banda análoga a la de 301 nm del producto de la *p*-toluidina tal vez por desplazamiento hacia la izquierda (zona inaccesible en DMSO). Se observa también que las bandas en 400 y 424 nm en este producto están invertidas respecto del mismo par en los otros dos productos. En cuanto al último par de bandas, aquí se diferencian bien dos máximos a 519 y 558 nm mientras que en los casos anteriores se veía sólo una banda con un hombro.

Afortunadamente, por **em-ESI** se pudo observar el aducto del anión molecular con potasio de fórmula $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5\text{IrN}_3\text{OK}$ ($m/z = 531.81$). En el espectro (**Figura 17**) se observa el espectro simulado para este ión que concuerda en valores de m/z y el patrón isotópico con el pico observado en el espectro de la muestra. Se puede observar también un ion de $m/z = 549.93$ de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{IrN}_5\text{O}$ correspondiente al aducto del ion molecular con una molécula de piridina con pérdida de KCl (**Figura 18**).

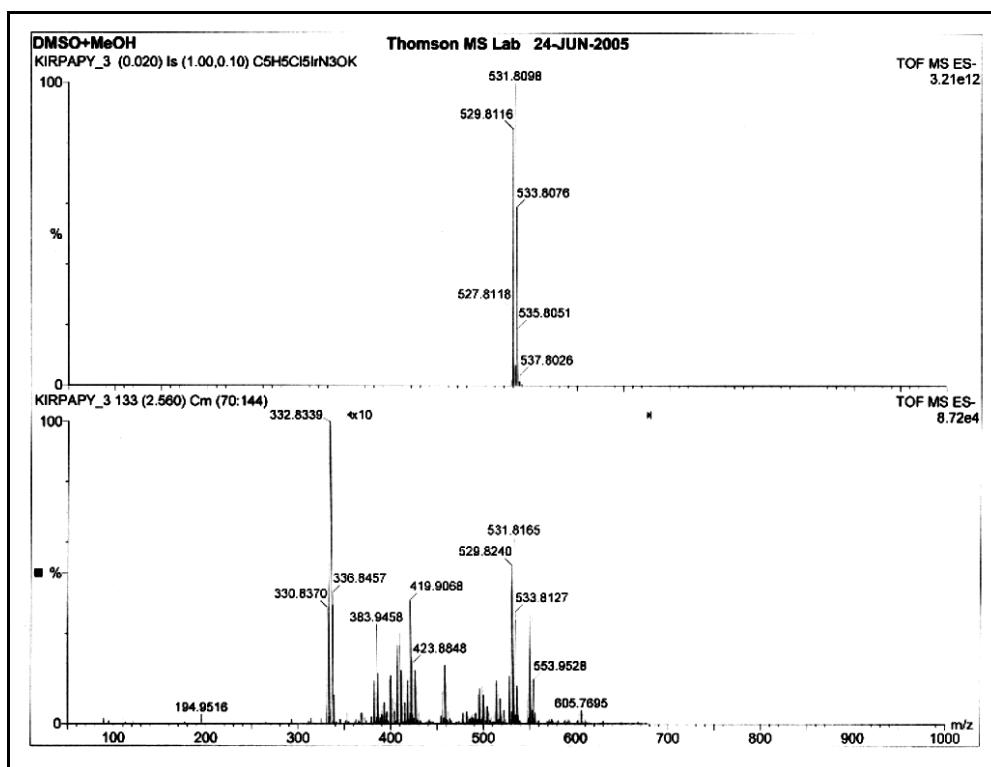


Figura 17. Espectro em-ESI del $\text{K}(\text{HNC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)[\text{IrCl}_5(\text{N}(\text{O})\text{NHC}_5\text{H}_4\text{N})]$. (Modo negativo)

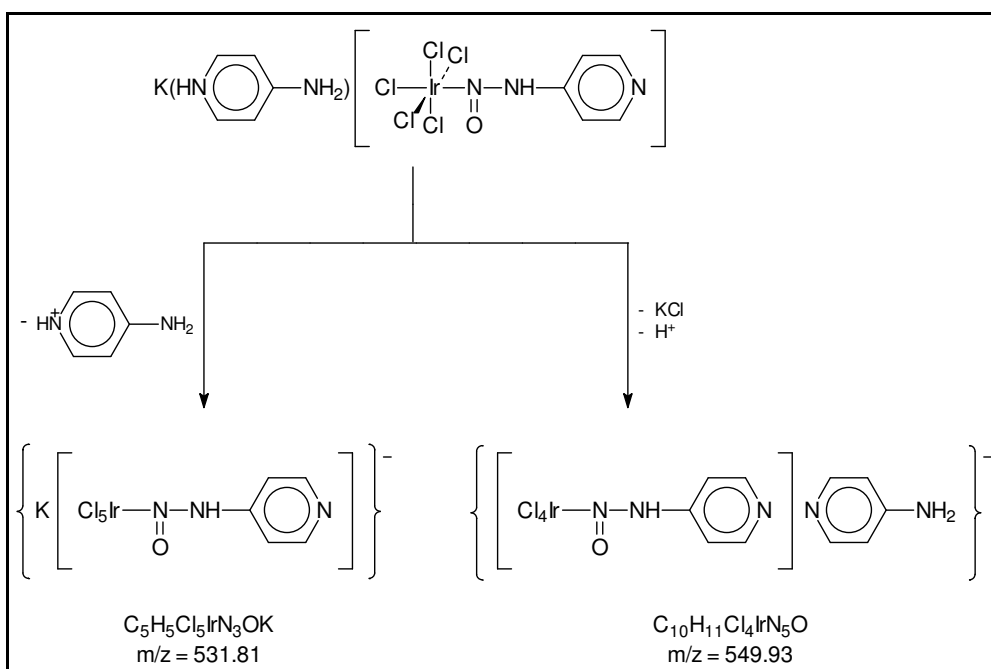


Figura 18. Esquema de productos observados en el em-ESI.

Al desarrollar el experimento MSMS para ambos iones, se observó la pérdida de NO, entre otras.

Reacción del K[IrCl₅NO] con otras aminas

- Reacción con *p*-anisidina

A diferencia de la reacción con la *p*-toluidina y a pesar de la similitud estructural que presentan, el producto resultante de esta reacción presentó una señal de diazonio en el IR, producto que a pesar de los numerosos intentos no pudo ser aislado para su caracterización.

- Reacción con bencidina, *o*-Tolidina y *o*-Dianisidina

Se deseaba preparar compuestos diméricos con puentes diazonio o diazoato, pero en todos los casos se obtuvo productos muy inestables de difícil purificación y cristalización. Según lo observado por FTIR, se forma un diazonio que al diferencia del obtenido a partir de la *p*-fenilendiamina, no es estabilizado lo suficiente por retrodonación o conjugación con los anillos aromáticos. Este hecho se atribuye a que cada anillo aromático en estas diaminas constituye un sustituyente donador para el otro anillo pero al tener la posibilidad de rotar en torno al enlace C-C que los une, se pierden las posibilidades de estabilización por conjugación a lo largo de los dos anillos. Además, el desorden estructural que surge de las diferentes posiciones relativas que pueden adoptar los anillos sustituidos (-CH₃ o -OCH₃) al rotar 180°, disminuyen las posibilidades de obtener un cristal.

- Reacción con 3,5-dimetilanilina

Se ensayó esta reacción con el objetivo de estudiar la influencia del incremento de número de sustituyentes en el anillo. En este caso, a diferencia del producto con la *p*-toluidina (análoga con un solo metilo) se obtuvo un ligando diazonio, según se pudo observar por IR, aunque su caracterización no se completó.

- Reacción con *N*-metil y *N,N*-dimetilanilina

Se observó en el espectro de RMN-¹H en ambos casos el patrón típico de un anillo aromático *para* disustituido (dos dobletes). Sabiendo además que la nitrosación clásica de estas aminas origina el compuesto *p*-nitroso se puede asumir que se trata de ese compuesto.

CONCLUSIONES

Se ha preparado y caracterizado exhaustivamente un compuesto, el (PPh₄)₂[IrCl₅(*N*-nitroso-*p*-toluidina)] que es el primero en su tipo: una nitrosamina *syn* coordinada al metal por el átomo de nitrógeno de la unidad NO. Lo que resulta novedoso en este compuesto, es su elevada estabilidad a diferencia de las nitrosaminas *syn* conocidas. Esto es posible gracias a la estabilización por retrodonación que el fragmento metálico le proporciona, sumado a la inercia a la sustitución característica de los metales de la tercera serie. Esta inercia a la sustitución explica también por qué una vez que se ha formado el producto, permanece unido por ese nitrógeno y no da el isómero de unión (nitrosamina unida por el NH) que es el caso de los análogos conocidos. Además, sería difícil imaginarse la formación del isómero *anti* en esta reacción ya que la amina sólo puede acercarse al nitrosilo desde “afuera” del complejo y sería imposible que lo hiciera desde el otro lado ya que allí se encuentran los otros ligandos.

Comparando el comportamiento de estas aminas aromáticas frente al que presentaron algunas alifáticas (2,2,2-trifluoroetilamina, *n*-butilamina y bencilamina) se puede concluir que en este caso la reactividad está modulada por el pK_b de la amina: mientras que las alifáticas originaron un grupo nitrosamina en todos los casos, las aromáticas originaron distintos productos según su grado de basicidad.

Observando el mecanismo para la diazoatación de aminas (**Figura 19**), se puede explicar este hecho de la siguiente manera: cuando la amina es altamente básica, debido por ejemplo a la presencia de un grupo donador en el anillo (tal como lo es el

amino), el intermediario ácido diazoico o su tautómero la nitrosamina, se mantiene protonado y la reacción puede evolucionar hacia la pérdida del hidroxilo (o de agua), que es un buen grupo saliente cuando está unido a un átomo de nitrógeno. Si en cambio, en el anillo no hay un grupo donador o hay un grupo atractor, el intermediario mencionado se desprotona y allí se frena la reacción. Otra forma de explicarlo es considerando que un grupo donador incrementa la carga sobre el anillo entonces la pérdida de un hidroxilo estabiliza a la molécula porque disminuye la carga negativa. Por otra parte, un grupo donador de carga hace que el par libre sobre el nitrógeno terminal del diazonio que se une al metal, sea más básico, es decir, que se una (sigma) más fuertemente al metal, y así lo estabiliza.

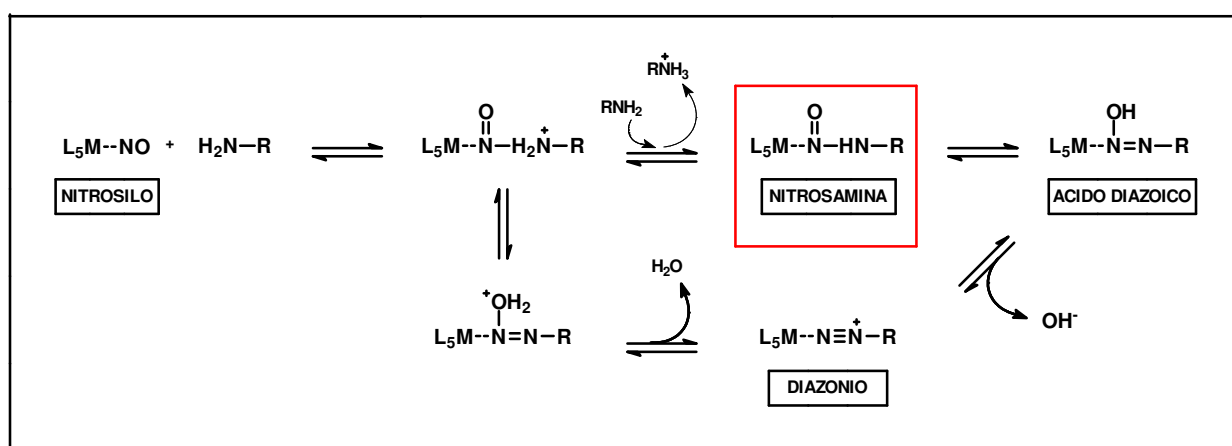


Figura 19. Mecanismo propuesto para la diazotación de aminas por complejos nitrosilados.

Aparte del complejo de nitrosamina novedoso, se preparó un complejo de diazonio inusualmente estable, el $K[IrCl_5N_2C_6H_4NH_2]$, permaneciendo inalterado por varias semanas en solución (DMSO) y por meses en estado sólido. Este constituye una buena evidencia de la estabilización por coordinación.

Además, se ha caracterizado un supuesto intermediario en la reacción de diazotación, lo que constituye una evidencia mecanística categórica, especialmente por la delgada línea que separa a dicho compuesto del diazonio, hecho que se pudo comprobar en este sistema.

Capítulo 5

Preparación de un complejo con un ligando C-nitroso.

Se preparó y caracterizó el producto de la reacción del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ con dicitropentadieno.

INTRODUCCION

La química de los compuestos nitroso orgánicos está de muchas maneras relacionada a la química del óxido nítrico (NO). Además de reaccionar con centros metálicos para formar complejos de nitrosilo,¹ el grupo “NO” o sus formas “activadas” pueden reaccionar con algunos fragmentos orgánicos para formar especies X-N=O . Los cuatro tipos de compuestos X-N=O más importantes se muestran en la **Figura 1**.

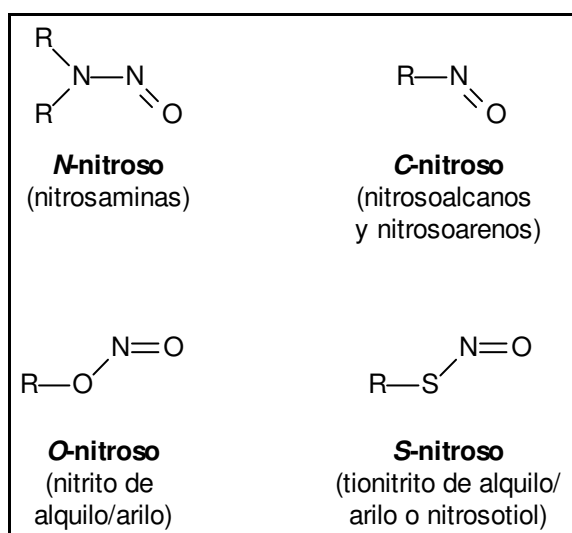


Figura 1. Clasificación de compuestos X-N=O .²

¹ Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*, **1992**. Oxford University Press.

² Lee, J.; Chen, L.; West, A. H.; Richter-Addo, G. B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1019-1065.

En el capítulo anterior se ha descrito la preparación y caracterización de complejos de nitrosaminas, detallando previamente el interés en el estudio de estos compuestos. En este capítulo el estudio se abocará al segundo tipo de compuesto de la figura: el C-nitroso.

El interés por los nitrosoalcanos ($R-N=O$; R = alquilo) y los nitrosoarenos ($Ar-NO$; Ar = arilo) se vio en los últimos años incrementado gracias al descubrimiento del rol importante de estos compuestos en variados procesos metabólicos. Algunos ejemplos de ello son la identificación del aducto hemoglobina-nitrosobenceno como producto del envenenamiento por nitrobenceno³ y el descubrimiento de que algunas drogas que contienen aminas pueden ser metabolizadas a derivados nitroso.^{2,4}

Se han reportado numerosos estudios acerca de la química fundamental de los compuestos C-nitroso en condiciones que estabilizan a la función C-NO. Una dificultad importante en esta química es que la elevada reactividad de estos compuestos impone necesariamente restricciones a los métodos empleados para su preparación, particularmente respecto del rendimiento del producto deseado. Por ejemplo, si se desea emplear una ruta de obtención que consista en oxidar algún precursor, en el mismo medio este producto podría oxidarse al derivado nitro reduciéndose el rendimiento. Similarmente, la isomerización a la correspondiente oxima ($R_2C(H)NO \leftrightarrow R_2C=NOH$) puede restringir la elección del solvente de preparación para nitrosoalcanos primarios y secundarios. También habría que considerar la posibilidad de que reaccione con los materiales de partida de su propia síntesis.

Existen sin embargo una variedad considerable de rutas sintéticas para la preparación de estos compuestos, monoméricos o diméricos, con altos rendimientos, algunas de las cuales se han empleado regularmente por más de 100 años. Dado el interés renovado en el estudio de las consecuencias biológicas y

³ a. Filehne, W. *Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol.* **1878**, 9, 329-379. b. Loeb, R. F.; Bock, A. V.; Fitz, R. *Am. J. Med. Sci.* **1921**, 161, 539-546.

⁴ a. Schenkman, J. B.; Wilson, B. J.; Cinti, D. L. *Biochem. Pharmacol.* **1972**, 21, 2373-2383. b. Franklin, M. R. *Mol. Pharmacol.* **1974**, 10, 975-985. c. Mansuy, D.; Beaune, P. Cresteil, t.; Bacot, C.; Chottard, J.-C.; Gans, P. *Eur.J. Biochem.* **1978**, 86, 573-579. d. Lee, J.; Chen, L.; West, A. H.; Richter-Addo, G. B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1019-1065.

ambientales de la formación de estos compuestos no sorprende que en las últimas dos décadas se hayan mejorado estas técnicas o desarrollado nuevas.⁵

En este capítulo se describirá la preparación de un nitrosoalcano y su caracterización fundamentalmente espectroscópica a partir de un complejo de NO y un alqueno. Los antecedentes para esta reacción se limitan a ejemplos de ataque de carbaniones a pentacianonitrosilferrato.⁶

EXPERIMENTAL

Todo el trabajo se desarrolló en ausencia de oxígeno y humedad empleando procedimientos estándares de Schlenk y los equipos descritos en capítulos anteriores. Para los cálculos, realizados por DFT, se emplearon las bases y funcionales mencionadas en el capítulo anterior.

Reactivos. Se empleó un dicitopentadieno Merck que se destiló fraccionadamente a presión reducida para eliminar el antioxidante (BHT) en el momento de emplearse.

Preparación del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$. Se disuelven 11.3 mg (0.026 mmol) de KIrCl_5NO en 0.5 mL de acetonitrilo. Se agregan 7 μL (0.052 mmol) de dicitopentadieno. La solución se torna verde oscura inmediatamente y a los pocos segundos se observa la aparición de un precipitado no cristalino del mismo color. Para aumentar el rendimiento, se puede obtener más compuesto del sobrenadante concentrándolo o precipitando con tolueno. Se recrystaliza de acetonitrilo-tolueno. No hubo diferencias significativas al preparar este compuesto en diferentes estequiometrías, empleando dicitopentadieno sin destilar y aún en ausencia de solvente, con dicitopentadieno puro.

Preparación del $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$. Se disuelve el compuesto anterior en la mínima cantidad de agua (solución roja) y se agrega una solución

⁵ Gowenlock, B. G.; Richter-Addo, G. B. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3315-3340.

⁶ a. Butler, A. R.; Glidewell, C.; Chaipanich, V.; McGinnis, J. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1986**, 7-9 y referencias incluidas. b. Wolfe, S. K.; Swinehart, J. H. *Inorg. Chem.* **1968**, 7 (9), 1855-1859.

etanólica saturada que contenga tres equivalentes de PPh_4Cl . Precipita un sólido verde oscuro cristalino que se recrystaliza por disolución en acetonitrilo a reflujo y dejando enfriar lentamente.

Tabla 1. Resultados del Análisis Elemental

$(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$	%C	%H	%N
Experimental	48.5 ^a	3.9	2.9
Calculado	47.4	3.9	3.1

^a La no coincidencia en el valor de carbono podría deberse a la presencia de una pequeña cantidad de PPh_4Cl como impureza.

Preparación del $(\text{AsPh}_4)[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$. Se disuelve el compuesto anterior en la mínima cantidad de agua (solución roja) y se agrega una solución de acetonitrilo saturada que contenga tres equivalentes de AsPh_4Cl . Precipita un sólido verde oscuro cristalino que se recrystaliza por disolución en acetonitrilo a reflujo y dejando enfriar lentamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis del producto comenzó con la determinación de espectros RMN. Al contrario de lo que se esperaba, un esquema de señales sencillos correspondientes a un anillo de cinco carbonos proveniente de la ruptura del dicitopentadieno, se observó un patrón mucho más complicado que recordaba a aquel del dicitopentadieno en el cual los 12 protones originan una señal diferente. Para ello, es conveniente tener presente el aspecto del espectro para el reactivo (**Figura 2**).



Figura 3. Espectro RMN- ^1H del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$ (DMSO-d_6).

En la zona de $\delta > 4$ ppm se observa un juego de señales que corresponde a los cuatro protones de los dos alquenos del dicitropentadieno. En esa misma zona, en el espectro del producto, se observan tres señales que integran para 1, 2 y 1 protones respectivamente. Se observa también algo de tolueno remanente de la recristalización.

En el espectro de ^{13}C del dicitropentadieno (**Figura 4**) se observa una señal por cada uno de los diez carbonos de la molécula.

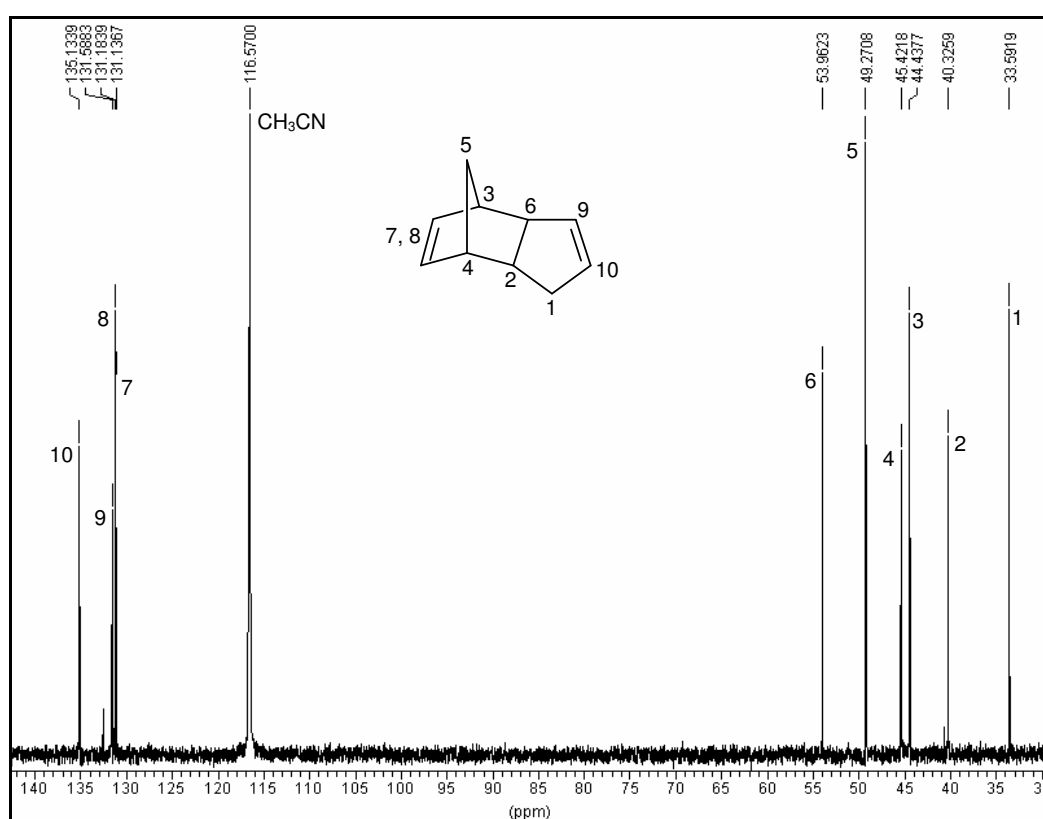


Figura 4. Espectro RMN- ^{13}C del dicitropentadieno. (CD₃CN)

Al determinar el espectro del producto de la reacción, se observa por lo menos el doble de señales (**Figura 5**).

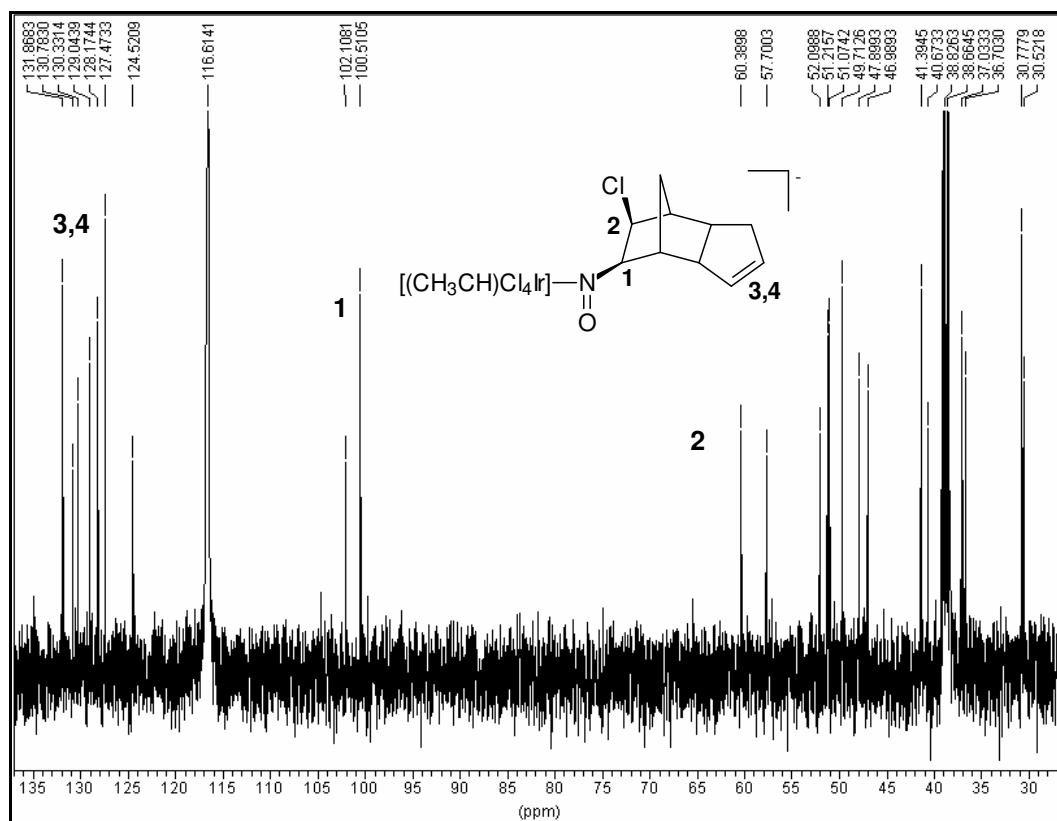


Figura 5. Espectro RMN- ^{13}C del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{11})]$ (CD_3CN).

Este complicado espectro en realidad, tiene la apariencia de corresponder a una mezcla de dos isómeros estructurales. Probablemente se trate de los isómeros *syn* y *anti* que el grupo nitroso puede presentar en solución ya que este comportamiento se observa habitualmente en las nitrosaminas y compuestos *C*-nitroso.

Para simplificar el problema, se determinaron los espectros DEPT135 (**Figura 6**) y DEPT 90. Así se pudieron identificar las señales correspondientes a dos metilenos (a su vez duplicados por la isomería) que se encuentran en la molécula de partida. Las restantes señales corresponderían a grupos metino, tal como lo indica el DEPT90. La información relevante que se desprende es que el anillo no ha reaccionado por la posición alílica adyacente a uno de sus doble enlaces y tampoco ha reaccionado por el metileno puente, sino que lo ha hecho por uno de sus alquenos. Volviendo al espectro de ^{13}C , restando las señales del tolueno remanente de la cristalización (124.52, 127.43 y 128.17 ppm) se observan en esa zona cuatro señales (129.04, 130.33, 130.78 y 131.87 ppm) correspondientes a cuatro C de alquenos, dos por cada isómero. Entonces uno de los dos alquenos de partida permanece intacto en la reacción mientras que el otro sufre una adición electrofílica.

El C que se adiciona al NO pasa a ser un C tipo sp^3 muy desplazado a mayores δ y a él podría corresponder la señal a 100 ppm. A otro C del alqueno se le adiciona un cloruro proveniente del complejo proveniente de la posición *trans* al NO. Por simulación se observa que la señal de ^{13}C para un C sustituido con un cloro aparece cercana a las 66 ppm y este producto presenta una señal cercana a 60 ppm. En el espectro RMN-HetCor se observó que la señal a 100 ppm correlaciona con la de mayor corrimiento en el RMN- ^1H (7.7 ppm, dd, 1H) lo que confirma que esta señal corresponde al C unido al NO. La del CH unido al cloro, sería la de 60 ppm en el RMN- ^{13}C y 4.35 ppm (dd, 1H) en el RMN- ^1H , según lo indica el mismo bidimensional. Las señales que quedan en la zona e integran para dos protones corresponden al alqueno remanente en la molécula.

Entonces, otra posibilidad para explicar la duplicación de señales mencionada anteriormente para el caso del espectro de RMN- ^{13}C sería la formación de un par de diastereoisómeros, dado que se generan dos centros quirales por la adición del nitrosilo y el cloruro a los C del doble enlace.

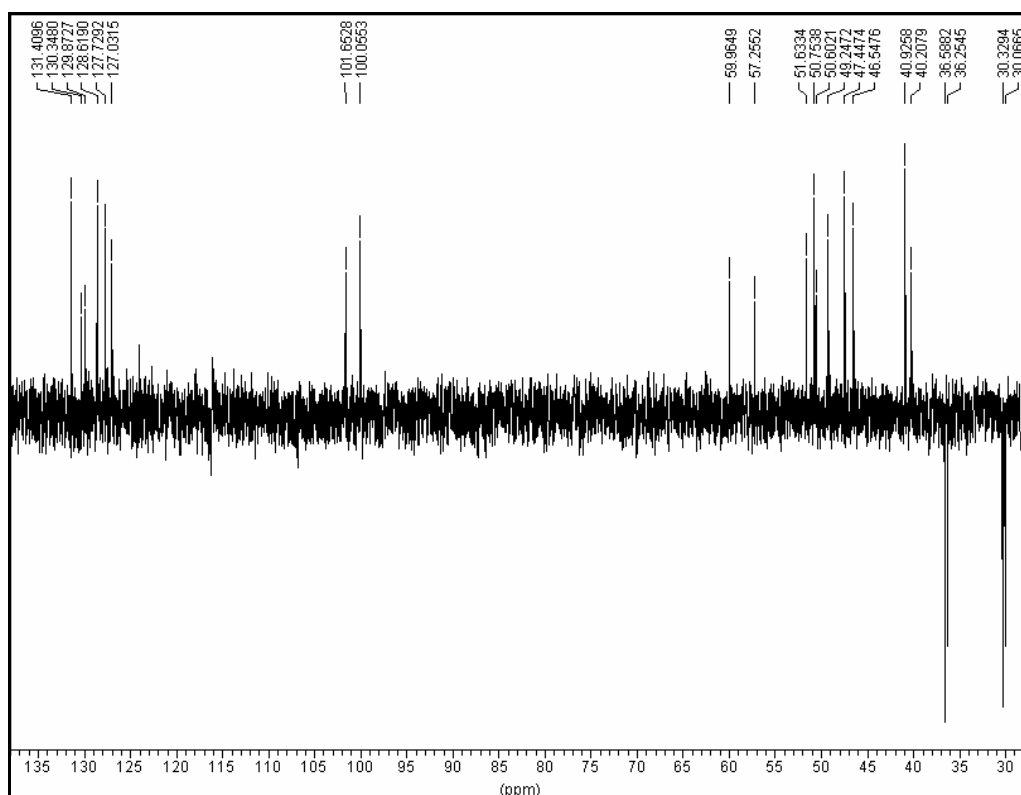


Figura 6. Espectro DEPT135 del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$.

En el espectro **FTIR** del producto de potasio se observó una banda intensa a 1520 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del NO (**Figura 7**). Al observar el espectro del análogo marcado con ^{15}N , la misma banda se visualizó a 1494 cm^{-1} .

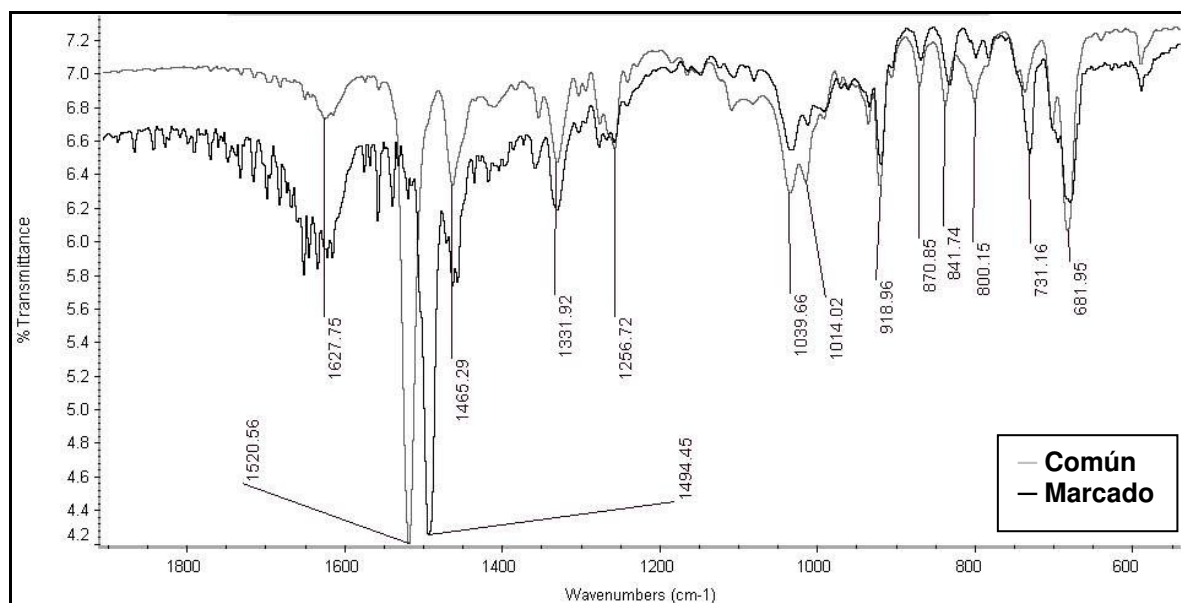


Figura 7. Espectro del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$ y su análogo marcado. (Pastilla de KBr)

Al observar el espectro UV-visible del compuesto (verde) en diferentes solventes, se observó un marcado corrimiento batocrómico: la solución acuosa es roja mientras que en acetonitrilo es verde (**Figura 8**).

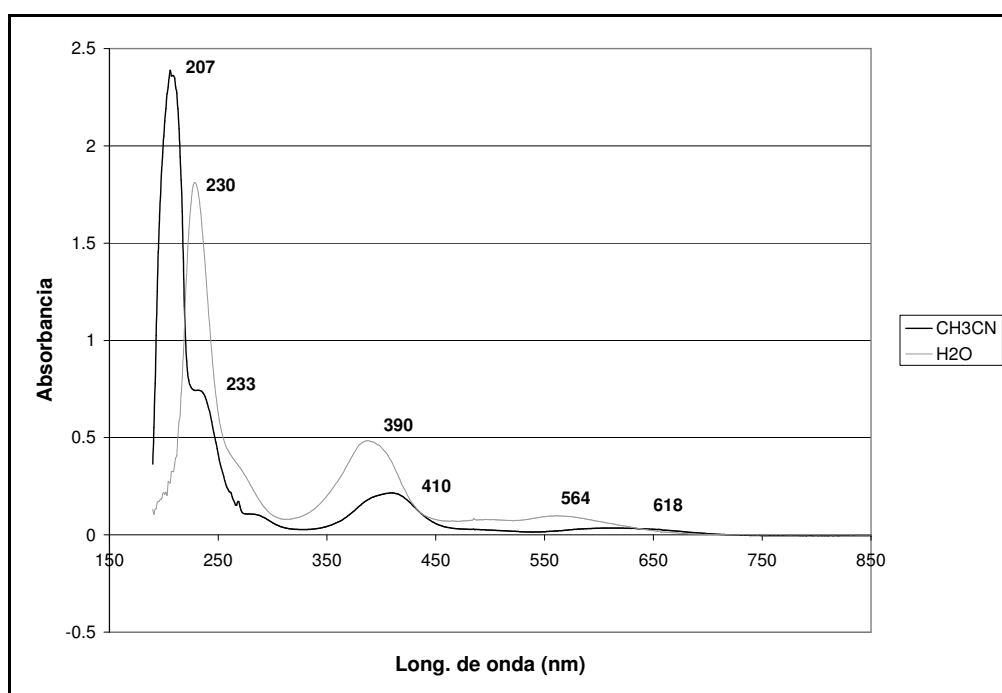


Figura 8. Espectro UV-visible del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$.

En el espectro en agua se observa un corrimiento de las bandas $^1\text{MLCT}$ ($n_o \rightarrow \pi^*$) a 410 nm y $^3\text{MLCT}$ ($n_N \rightarrow \pi^*$, prohibida) a 618 nm hacia longitudes de onda menores en 20 y 54 nm, respectivamente al pasar de acetonitrilo a agua. También se corre pero en dirección opuesta la banda que el ligando presenta en el UV ($\pi \rightarrow \pi^*$).

En el espectro de masa de alta resolución se observó el anión molecular sin el acetonitrilo coordinado, $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN}]^-$, de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{IrNO}$ ($m/z = 531.89$)

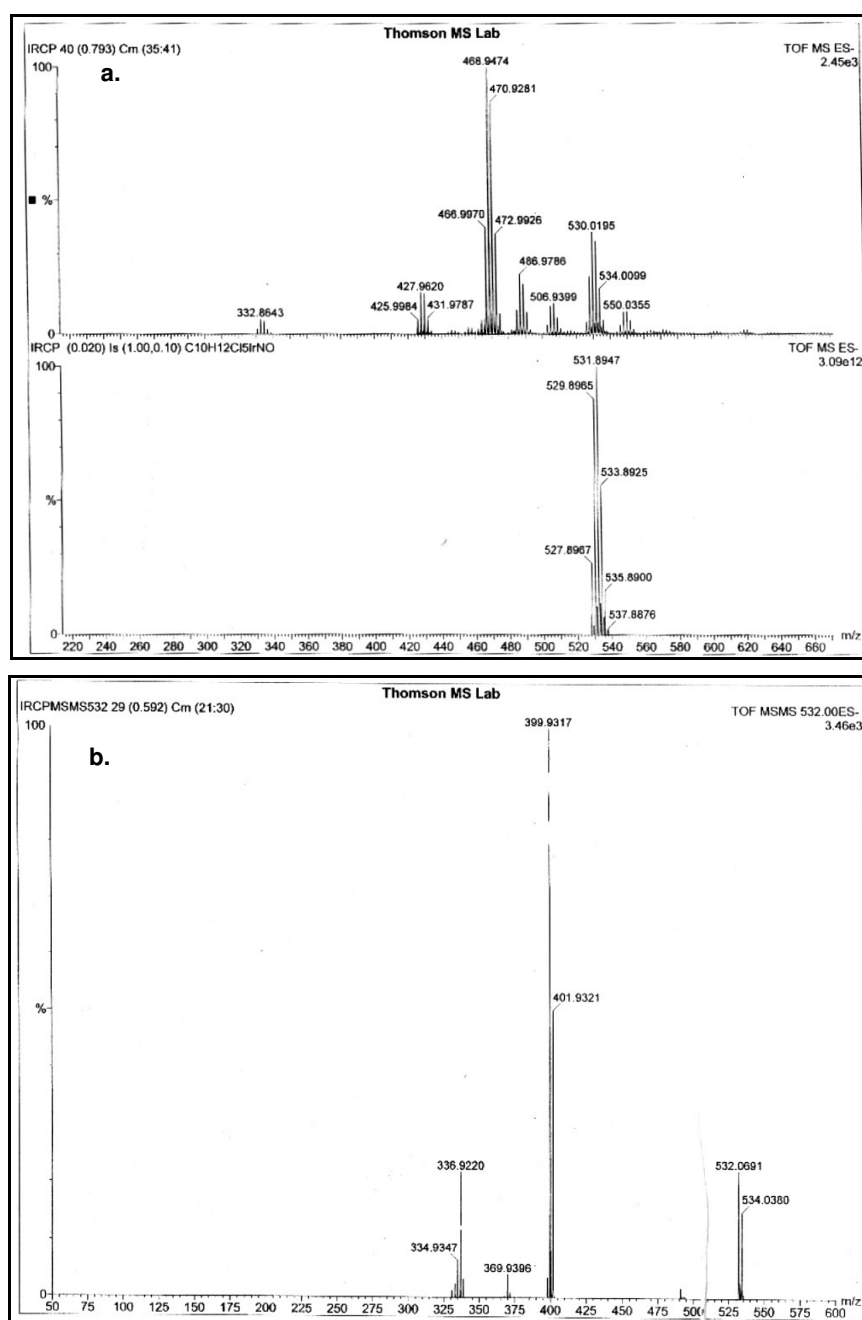


Figura 9. Espectro ms-ESI del $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{NCCH}_3)(\text{N}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl})]$. (Modo negativo)

En el espectro principal se observa también con apreciable intensidad un ion de $m/z = 506.94$ que correspondería al ion $[M - Cl - NO + CH_3CN + H]^+$, de fórmula $C_{12}H_{16}Cl_4IrN$ formado por la pérdida de NO, además de otras partículas.

En el espectro masa-masa del ion molecular se observó la pérdida del fragmento carbonado que da lugar al anión $[IrCl_5NO]^-$ de $m/z = 399.93$ (**Figura 9.a y b**) por ruptura del enlace C-N.

Al cristalizar el compuesto, como es de esperar, sólo se observa uno de los isómeros. Al momento de la entrega de este trabajo, no se había terminado de refinar la estructura, pero ya conociendo las posiciones relativas de los átomos y algunas distancias aproximadas se esquematizó el compuesto (**Figura 10**).

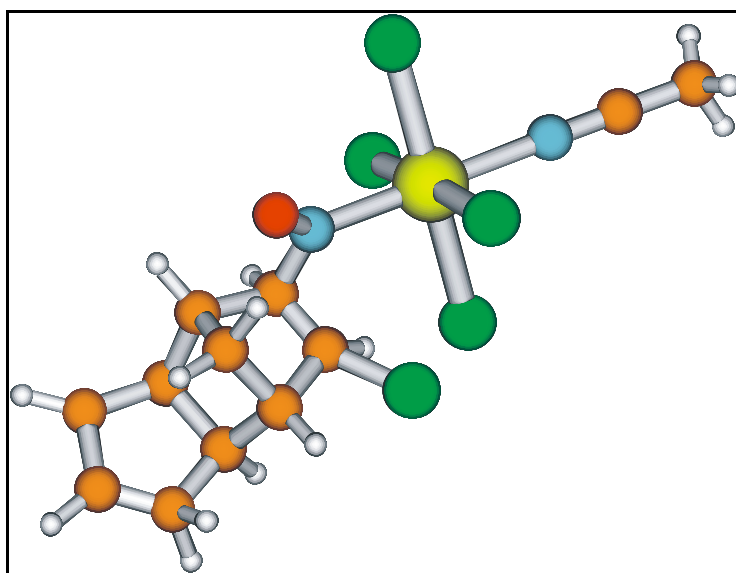
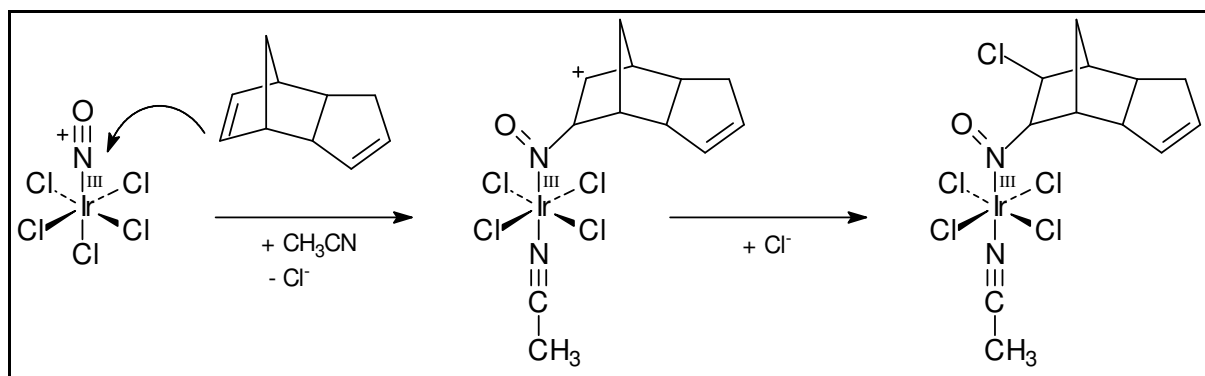


Figura 10. Posible estructura del $[IrCl_4(NCCH_3)(N(O)C_{10}H_{12}Cl)]^-$.

Probablemente el compuesto se formó por adición electrofílica del nitrosilo al doble enlace del dicitopentadieno: entraría el nitrosilo coordinado en una posición y, una vez activado el alqueno, que adoptaría una carga positiva, entraría fácilmente el nucleófilo en la otra posición, en este caso un cloruro, proveniente de la misma u otra molécula de complejo (**Esquema 1**).

Esquema 1. Mecanismo propuesto para la reacción de adición electrofílica.



CONCLUSIONES

En esta oportunidad, se ha obtenido un compuesto novedoso ya que se trata de un C-nitroso altamente estabilizado por coordinación. Sin duda, fue la elevada electrofiliidad de este nitrosilo, el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ quien hizo posible la reacción.

Además, se verificó una vez más la gran utilidad del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ para obtener evidencias mecanísticas en procesos complicados de estudiar por la inestabilidad de sus productos.

Hay que destacar las implicancias sintéticas que esta reacción puede tener. Por un lado, abre la posibilidad de sustituir alquenos poco reactivos aprovechando la elevada activación que la reacción con este nitrosilo le proporciona; es decir, tal vez el nucleófilo que entra en la segunda posición pueda ser elegido con más libertad que en una adición electrofílica clásica.

CONCLUSIONES

Es preciso repasar los objetivos planteados al inicio del trabajo para poder evaluar si se han cumplido o no:

- estudiar la reacción de diazotación de aminas con nitrosilos coordinados,
- obtener evidencias mecanísticas y, en el mejor de los casos,
- aislar productos y caracterizarlos.

En los capítulos 1, 2 y 4 se ha estudiado, experimental y computacionalmente, la reacción de tres diferentes nitrosilos con variadas aminas y se han comparado los resultados con los obtenidos para otros nitrosilos y aminas. Las evidencias mecanísticas se han obtenido de dos formas:

1. a partir de la caracterización de los productos de descomposición del diazonio (Capítulo 1) y
2. a partir de la caracterización de productos en los que un intermediario de la diazotación (nitrosamina o ácido diazoico) se encuentra estabilizado por coordinación (Capítulo 4).

Los productos originados por los nitrosilos de hierro y de rutenio, el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{2+}$, son muy lábiles, de manera que se descomponen en el medio de reacción inmediatamente después de su formación. Es por eso que en estos casos, la evidencia mecanística se obtuvo caracterizando los productos de descomposición del diazonio formado teniendo en cuenta la proporción entre los que han sufrido reordenamiento y los que no como medida de la estabilización por coordinación al metal. Así, se pudo concluir que, dada la menor proporción de productos de reordenamiento originados por el nitrosilo de hierro, es este complejo quien mejor estabiliza al diazonio. Por otro lado, al estudiar la reactividad del $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{NO}]^{3+}$ con aminas aromáticas se obtuvieron productos de una estabilidad ligeramente mayor a los anteriores lo que permitió caracterizarlos en gran medida. Este hecho se debe a una pequeña diferencia en el complejo (se

eliminó un cloruro lábil) y, por supuesto, a que las aminas aromáticas generan diazonios más estables que las alifáticas.

Por el contrario, los productos originados a partir del nitrosilo de iridio son lo suficientemente estables como para ser aislados, purificados y caracterizados por distintas técnicas. Estos productos resultaron novedosos por su estabilidad exacerbada y su peculiar estructura. De alguna manera, aislar estos productos es como haber detenido la reacción de diazotación en un punto intermedio. En uno de los casos se llegó a formar el diazonio y resultó muy estable aún en solución. También, se pudo establecer una relación entre la basicidad de las aminas y la naturaleza del producto obtenido, concluyendo que siendo éstas más básicas, el producto formado es diazonio porque se favorece la pérdida de hidroxilo en el intermediario ácido diazoico.

De manera más general, se puede decir también que se ha comprobado la utilidad de estos complejos de NO como nitrosantes en medios no acuosos.

Sobre la marcha han ido surgiendo naturalmente otros objetivos que afortunadamente pudieron también cumplirse:

- caracterización de un nuevo nitrosilo y
- obtención y caracterización de un producto de su reacción con un alqueno.

El primero de ellos se refiere al estudio completo del $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ que se desarrolló en el Capítulo 3. El interés surgió dado el incipiente estado de caracterización en el que se encontraba y porque existía un gran interés en estudiar su reactividad frente a las aminas. El enfoque en este estudio no se diferenció del que suele adoptarse cuando se enfrenta la caracterización de un nuevo nitrosilo y se aplicaron las variadas técnicas espectroscópicas y electroquímicas que habitualmente se emplean para esta tarea. Sin embargo, dada una incongruencia que se presentó entre la estructura cristalina por rayos X del $(\text{PPh}_4)[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ que mostraba un NO angular y una frecuencia de estiramiento del NO (1951 cm^{-1}) típica de un NO lineal, se emprendió la tarea de una caracterización mucho más profunda que a pesar de llevarse adelante de manera exhaustiva no llegó aún a su punto final. Dicha

caracterización comprendió un análisis extenso tanto experimentalmente como computacionalmente.

Por otra parte, la reactividad de este nitrosilo resultó tan elevada que no sólo se estudió su comportamiento frente a aminas sino también, frente a otros compuestos. En el caso de la reacción con dicitlopentadieno, se pudo caracterizar satisfactoriamente al producto obtenido, que resultó ser un compuesto tipo *C*-nitroso muy estabilizado por coordinación al iridio.

Todos estos estudios tienen un hilo conductor ya que se relacionan directamente con la química del NO y podrían establecerse paralelismos con lo que sucede entre estos compuestos orgánicos (aminas) y el NO fisiológico.

En el ámbito más personal, trabajar en este tema fue muy enriquecedor ya que se requirieron conocimientos de diferentes áreas de la química (inorgánica, orgánica y organometálica) y habilidades técnicas diversas. Las rutas sintéticas y las técnicas de análisis aplicadas fueron muy variadas y si bien requiere tiempo aprenderlas, el resultado es una elevada capacitación.

Además, parte del aprendizaje radicó en incrementar la capacidad para resolver problemas. Si bien se invirtió un tiempo excesivo en algunos temas que no originaron resultados unívocos, durante ese tiempo se adquirió la capacidad de encontrar alternativas para resolver los problemas más variados.

Dada la rigurosidad técnica que los temas estudiados requieren en cuanto a la calidad de los reactivos empleados y la limpieza del material, y dado que gran parte del material empleado es de uso común resultó fundamental desarrollar el sentido de la cooperación. Se ha aprendido a trabajar en equipo teniendo en cuenta que la mala práctica personal puede perjudicar el trabajo de los compañeros y que la calidad de los resultados de cada uno depende en cierta proporción del desempeño del entorno. Se asume así un compromiso muy grande con las tareas comunes que hacen posible el trabajo de investigación de todos los integrantes del laboratorio.

Considero un privilegio haber tenido la oportunidad de realizar la tesis en un lugar que cuenta con medios materiales por demás suficientes y en un entorno humano inmejorable. He recibido demasiado a nivel académico y personal y me pregunto si he podido retribuirlo en alguna medida, entendiendo que esta retrodonación al país por tanto recibido no sólo pasa por el aporte a la ciencia a través de las publicaciones, sino de cuidar y mejorar la estructura para que los que vienen atrás gocen del mismo privilegio.