



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Estudios sistemáticos de propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de rutenio y hierro

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Lic. Julián Perdoménico

Director de tesis: Dr. Leonardo D. Slep

Consejero de estudios: Dr. Pablo Alborés

Lugar de trabajo: INQUIMAE/DQIAQF

Fecha de presentación: Buenos Aires, 23/12/2024

Estudios sistemáticos de propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de rutenio y hierro

RESUMEN

En esta tesis doctoral se presenta la síntesis y caracterización de nitrosilos $\{\text{RuNO}\}^6$ y $\{\text{FeNO}\}^7$ (en la nomenclatura de Enemark y Feltham) a partir de los cuales se exploran los distintos estados de oxidación y conjugados ácido-base accesibles mediante la determinación de los diagramas de Pourbaix (potencial-pH) de cada familia de especies. La recopilación de la información estructural, termodinámica y espectroscópica correspondiente a cada compuesto permitió racionalizar la influencia de los coligandos y del reemplazo del metal central en estos aspectos de forma comparativa. De esta manera, mediante el diseño de ligandos L^3 , L^2 y L^5 adecuados fue posible modificar la estructura electrónica del fragmento $\{\text{MNO}\}$ en cada caso y evaluar el impacto de estos cambios en las distintas propiedades mencionadas, como así también en la reactividad del nitrosilo coordinado.

Utilizando métodos estándar de caracterización en química inorgánica como técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IR, RMN, DRX, EPR, Mössbauer), de electroquímica (CV, SWV, EEQ) y analíticas (análisis elemental) se comprobó la identidad de los compuestos manipulados, mientras que las técnicas de simulación computacional (DFT) complementaron la información experimental. De esta forma, se contribuyó sustancialmente a la química de nitrosilos y sus especies asociadas, desde un enfoque principalmente bioinorgánico.

Palabras clave: química de coordinación, nitrosilo, azanona, rutenio, hierro.

Systematic studies of redox and acid-base properties of ruthenium and iron nitrosyls

ABSTRACT

The syntheses and characterizations of $\{\text{RuNO}\}^6$ and $\{\text{FeNO}\}^7$ nitrosyls are presented in this thesis. By determining the Pourbaix (potential-pH) diagrams of each family of species, the different accessible oxidation states and acid-base conjugates are explored. The compilation of the structural, thermodynamic, and spectroscopic information corresponding to each compound allowed us to rationalize the influence of the coligands and the replacement of the metal center in these aspects in a comparative manner. Thus, by designing suitable L^3 , L^2 and L^5 ligands it was possible to modify the electronic structure of the $\{\text{MNO}\}$ fragment in each case and to evaluate the impact of these changes on the mentioned properties, as well as on the reactivity of the coordinated nitrosyl.

Using standard methods of characterization in inorganic chemistry such as spectroscopic (UV-Vis, IR, NMR, XRD, EPR, Mössbauer), electrochemical (CV, SWV, EEQ) and analytical (elemental analysis) techniques, the identity of the manipulated compounds was verified, while computational simulation techniques (DFT) complemented the experimental information. In this way, a substantial contribution was made to the chemistry of nitrosyls and their associated species, from a mainly bioinorganic approach.

Keywords: coordination chemistry, nitrosyl, azanone, ruthenium, iron.

A mis queridos padres

"Not all those who wander are lost."

J. R. R. Tolkien

*"The real voyage of discovery consists not in seeking new landscapes,
but in having new eyes."*

Marcel Proust

Índice general

1. Introducción 1

- 1 El óxido nítrico ($\text{NO}\cdot$) 1
- 2 El descubrimiento del NO como gasotransmisor y sus múltiples roles biológicos 1
- 3 Química del NO 2
 - 1 El NO y sus pares redox/ácido-base 2
 - 2 Estructura y espectroscopía de NO y especies relacionadas 6
 - 3 Química en fase gaseosa del NO y aspectos medioambientales 6
 - 4 Obtención de NO 8
- 4 La participación del NO en procesos bioquímicos 9
 - 1 Biosíntesis del NO: la enzima NO sintasa (NOS) 9
 - 2 Las principales vías de acción del NO en sistemas biológicos 10
 - 3 El ciclo del nitrógeno y las enzimas participantes: el rol del NO como intermediario redox 12
- 5 Química de coordinación de NO 13
 - 1 La unión de NO a complejos metálicos 13
 - 2 La especiación de NO coordinado: construcción de diagramas de Pourbaix (potencial-pH) 17
- 6 Los roles fisiológicos de NO y HNO, y la relevancia del estudio de la acidez de HNO coordinado 18
- 7 Objetivos principales y estructura de la tesis 20

2. Correlaciones empíricas entre la acidez de HNO coordinado y potenciales de reducción 23

- 1 Introducción, antecedentes y objetivos 23
- 2 Extensión a compuestos similares: caracterización y construcciones de diagramas de Pourbaix 29
 - 1 *cis*- $[\text{Ru}(\text{cyclampy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ 29
 - 1 Caracterización básica 29
 - 2 Caracterización de especies mediante EEQ complementada con DFT y determinación de la acidez de HNO coordinado 29
 - 2 $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ 42
 - 1 Caracterización básica y cálculos de DFT 42
 - 2 Equilibrio y reactividad del sistema $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})]^{3+}$ / $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO}_2)]^+$. Descripción de la estructura electrónica de $[\text{5-NO}_2]^+$ 52
 - 3 Caracterización de especies mediante EEQ complementada con DFT y determinación de la acidez de HNO coordinado 57
- 3 Construcción de los diagramas de Pourbaix 68
- 4 Conclusiones parciales 71

3. Síntesis, caracterización y reactividad de especies $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)]^+$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})]^{3+}$ 73

- 1 Presentación de la familia de especies estudiada. Antecedentes y objetivos 73
- 2 Síntesis, caracterización y reactividad de nitrocomplejos $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4)$ 74

- 1 Descripción general de las vías sintéticas empleadas **74**
- 2 Caracterización estructural y cálculos de DFT **76**
- 3 Espectroscopía vibracional y cálculos de DFT **84**
- 4 Espectroscopía RMN **88**
- 5 Espectroscopía electrónica y cálculos de DFT **101**
- 3 Síntesis, caracterización y reactividad de nitrosilos $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3$ **106**
 - 1 Descripción general de las vías sintéticas empleadas **106**
 - 2 Caracterización estructural y cálculos de DFT **106**
 - 3 Espectroscopía vibracional y cálculos de DFT **117**
 - 4 Espectroscopía RMN **119**
 - 5 Espectroscopía electrónica y cálculos de DFT **131**
 - 6 Reactividad de NO coordinado: adición nucleofílica de OH^- **136**
 - 1 Estudios termodinámicos. Determinaciones de K_{eq} **136**
 - 2 Estudios cinéticos. Determinaciones de k_{OH} , k_1 y parámetros de activación **139**
 - 3 La influencia de los co-ligandos en la reactividad: comparaciones generales y relaciones lineales de energía libre (LFERs) **143**
 - 7 Caracterización electroquímica de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})]^{3+}$ **146**
 - 1 Caracterización por voltametría cíclica / de onda cuadrada **146**
 - 2 Espectroelectroquímica IR en ACN y cálculos de DFT **149**
 - 3 Espectroelectroquímica UV-vis en agua y cálculos de DFT **150**
 - 8 Construcción de diagramas de Pourbaix. Correlaciones entre el pK_a de HNO coordinado y los potenciales de reducción E°_{67} y E°_{78} **170**
- 4 Conclusiones parciales **173**
- 4. Estimación de parámetros termodinámicos mediante cálculos de DFT 175**
 - 1 Introducción y objetivos **175**
 - 2 Estimaciones de potenciales redox en base a correlaciones empíricas **176**
 - 3 Estimaciones de potenciales redox en base a métodos de estructura electrónica **179**
 - 1 Descripción de la metodología **179**
 - 2 Predicciones de potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ en agua **181**
 - 3 Predicciones de potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ en agua **183**
 - 4 Predicciones de potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7/8}$ en acetonitrilo **184**
 - 5 Conclusiones parciales sobre la estimación de potenciales redox **186**
 - 4 Estimaciones de constantes de equilibrio ácido-base a partir de métodos de estructura electrónica **187**
 - 5 Conclusiones parciales **189**
- 5. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de hierro $\{\text{FeNO}\}^7$ 191**
 - 1 Introducción, antecedentes y objetivos **191**
 - 2 Síntesis y caracterización de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ / $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{dMeOpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ **195**
 - 1 Descripción general del método sintético **195**
 - 2 Caracterización estructural de $[\text{10-NO}]^{2+}$ **197**
 - 3 Espectrometría de masa mediante ionización por *electrospray* (ESI-MS) **199**

- 4 Espectroscopía Mößbauer **202**
 - 1 Introducción y conceptos básicos **202**
 - 2 Aspectos prácticos **204**
 - 3 Las interacciones hiperfinas, el desplazamiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar **205**
 - 1 Desplazamiento isomérico (δ) **205**
 - 2 Desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) **208**
 - 4 Espectros Mößbauer de campo nulo de $[9\text{-NO}]^{2+}$ y $[10\text{-NO}]^{2+}$ **208**
- 5 Espectroscopía de EPR **211**
- 6 Espectroscopía vibracional (IR-ATR) **217**
- 7 Espectroscopía electrónica **219**
- 8 Caracterización electroquímica en ACN **225**
- 9 Exploraciones por EEQ en agua **230**
- 10 Construcción de diagramas de Pourbaix **234**
- 3 Comparaciones hierro vs. rutenio y correlaciones pK_a vs. E° **237**
- 4 Fotólisis de nitrosilos de hierro **239**
- 5 Conclusiones parciales **246**

6. Conclusiones generales 247

7. Sección experimental 249

- 1 Reactivos y solventes empleados **249**
- 2 Síntesis orgánica: precursores y ligandos **249**
 - 1 Síntesis de trispirazolilmetano (tpm) **249**
 - 2 Síntesis de 2,2'-bipirimidina (bpym) **251**
 - 1 Síntesis de 2-iodopirimidina **251**
 - 2 Preparación y activación de Cu en polvo **251**
 - 3 Acoplamiento de Ullman **251**
- 3 Síntesis de 1-metil-1,4,7-triazaciclonoanano ($\text{Me}[9]\text{aneN}_3$) **253**
 - 1 Síntesis de 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4,10}]decano **253**
 - 2 Síntesis de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ **255**
- 4 Síntesis de 2-(clorometil)pirazina **261**
 - 1 Síntesis de ácido 2-pirazincarboxílico **262**
 - 2 Síntesis de pirazin-2-carboxilato de etilo **262**
 - 3 Síntesis de 2-(hidroximetil)pirazina **264**
 - 4 Síntesis de 2-(clorometil)pirazina **266**
- 5 Síntesis de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina **269**
 - 1 Síntesis A **269**
 - 1 Síntesis de N-óxido 2-metilpiridina **269**
 - 2 Síntesis de 2-metil-4-nitropiridina N-óxido **270**
 - 3 Síntesis de 2-metil-4-metoxipiridina N-óxido **270**
 - 4 Síntesis de metil(4-metoxipiridin-2-il) acetato, (4-metoxipiridin-2-il)metanol y 2-(clorometil)-4-metoxipiridina **271**
 - 2 Síntesis B **272**
- 6 Síntesis de 1-metil-4,7-bis(pirazin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclonoanano (L^5pz) **276**

- 7 Síntesis de 1,4-bis(4-metoxipiridin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano (L⁵MeOpy) **280**
 - 1 Síntesis en medio acuoso **280**
 - 2 Síntesis en medio orgánico **283**
- 8 Síntesis de 1,4-bis((3,4-dimetoxipiridin-2-il)metil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano (L⁵dMeOpy) **287**
- 3 Síntesis de complejos **294**
 - 1 *cis*-Ru(dmsO)₄Cl₂ **294**
 - 2 Ru(tpm)Cl₃ **294**
 - 3 [Ru(tpm)(bpy)(NO₂)](ClO₄) {[6-NO₂](ClO₄)} **295**
 - 4 [Ru(tpm)(bpy)(NO)](ClO₄)₃ {[6-NO](ClO₄)₃} **295**
 - 5 [Ru(tpm)(MeObpy)(NO₂)](ClO₄) {[7-NO₂](ClO₄)} **296**
 - 6 [Ru(tpm)(MeObpy)(NO)](ClO₄)₃ {[7-NO](ClO₄)₃} **297**
 - 7 [Ru(tpm)(bpym)(NO₂)](ClO₄) {[8-NO₂](ClO₄)} **297**
 - 8 [Ru(tpm)(bpym)(NO)](ClO₄)₃ {[8-NO](ClO₄)₃} **298**
 - 9 [Fe(L⁵py)(NO)](BF₄)₂ {[9-NO](BF₄)₂} **299**
 - 10 [Fe(L⁵pz)(ACN)](BF₄)₂ (intento de síntesis de [Fe(L⁵pz)(NO)](BF₄)₂) **299**
 - 11 [Fe(L⁵MeOpy)(NO)](BF₄)₂ {[10-NO](BF₄)₂} / [Fe(L⁵MeOpy)(NO)](PF₆)₂ {[10-NO](PF₆)₂} **303**
 - 12 [Fe(L⁵dMeOpy)(NO)](PF₆)₂ {[11-NO](BF₄)₂} **304**
- 4 Instrumentación y métodos generales **305**
 - 1 Análisis elemental **305**
 - 2 Espectroscopía de RMN **305**
 - 3 Espectroscopía vibracional (FT-IR, ATR) **305**
 - 4 Espectroscopía electrónica (UV-vis) **305**
 - 5 Espectroscopía EPR (banda X) **305**
 - 6 Espectroscopía Mößbauer de campo nulo **306**
 - 7 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (impacto electrónico), GC-MS (EI) **306**
 - 8 Espectrometría de masa por ionización por *electrospray* (ESI-MS) **306**
 - 9 Difracción de Rayos X de monocristal, resolución y refinamiento de estructuras **306**
 - 10 Experimentos de electroquímica (CV/SWV) y espectroelectroquímica (EEQ) **307**
 - 11 Experimentos de determinación de constantes de equilibrio **310**
 - 12 Experimentos de determinación de constantes cinéticas **311**
 - 13 Experimentos de fotólisis y determinación de rendimientos cuánticos de procesos fotoquímicos **312**
 - 14 Cálculos de simulación computacional **313**

Apéndice 1. Incorporación de moléculas de agua explícitas en cálculos de DFT **315**

Referencias **319**

Agradecimientos **331**

Acrónimos de compuestos

Ligandos y precursores

NO ⁺	nitrosonio
NO•	óxido nítrico
NO ⁻	anión nitroxilo
HNO	nitroxilo o azanona
NO ⁿ⁺	nitrosilo
[9]aneN ₃	1,4,7-triazaciclononano
Me[9]aneN ₃	1-metil-1,4,7-triazaciclononano
Me ₃ [9]aneN ₃ (tmtacn)	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano
bpy	2,2'-bipiridina
bpym	2,2'-bipirimidina
phen	1,10-fenantrolina
MeObpy	4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina
L ⁵ py	1-metil-4,7-bis(piridin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano
cyclampy	1-(piridin-2-ilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
tpm	trispirazolilmetano
tpb	hidrotrispirazolilborato
L ⁵ pz	1-metil-4,7-bis(pirazin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano
L ⁵ MeOpy	1,4-bis(4-metoxipiridin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano
L ⁵ dMeOpy	1,4-bis((3,4-dimetoxipiridin-2-il)metil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano

Solventes

ACN	acetonitrilo
DCM	diclorometano
THF	tetrahidrofurano
DMF	dimetilformamida
MeOH	metanol
EtOH	etanol
Et ₂ O	dietil éter
dmsO	dimetilsulfóxido

Compuestos de coordinación

[1-NO]ⁿ⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpy)(NO)] ⁿ⁺
[1-NO₂]⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpy)(NO ₂)] ⁺
[1-HNO]²⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpy)(HNO)] ²⁺
[2-NO]ⁿ⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(MeObpy)(NO)] ⁿ⁺
[2-NO₂]⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(MeObpy)(NO ₂)] ⁺
[2-HNO]²⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(MeObpy)(HNO)] ²⁺
[3-NO]ⁿ⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpym)(NO)] ⁿ⁺
[3-NO₂]⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpym)(NO ₂)] ⁺
[3-HNO]²⁺	[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpym)(HNO)] ²⁺
[4-NO]ⁿ⁺	[Ru(cyclampy)(NO)] ⁿ⁺
[4-NO₂]⁺	[Ru(cyclampy)(NO ₂)] ⁺
[4-HNO]²⁺	[Ru(cyclampy)(HNO)] ²⁺
[5-NO]ⁿ⁺	[Ru(L ⁵ py)(NO)] ⁿ⁺
[5-NO₂]⁺	[Ru(L ⁵ py)(NO ₂)] ⁺
[5-HNO]²⁺	[Ru(L ⁵ py)(HNO)] ²⁺
[6-NO]ⁿ⁺	[Ru(tpm)(bpy)(NO)] ⁿ⁺
[6-NO₂]⁺	[Ru(tpm)(bpy)(NO ₂)] ⁺
[6-HNO]²⁺	[Ru(tpm)(bpy)(HNO)] ²⁺
[7-NO]ⁿ⁺	[Ru(tpm)(MeObpy)(NO)] ⁿ⁺
[7-NO₂]⁺	[Ru(tpm)(MeObpy)(NO ₂)] ⁺
[7-HNO]²⁺	[Ru(tpm)(MeObpy)(HNO)] ²⁺
[8-NO]ⁿ⁺	[Ru(tpm)(bpym)(NO)] ⁿ⁺
[8-NO₂]⁺	[Ru(tpm)(bpym)(NO ₂)] ⁺
[8-HNO]²⁺	[Ru(tpm)(bpym)(HNO)] ²⁺
[9-NO]ⁿ⁺	[Fe(L ⁵ py)(NO)] ⁿ⁺
[9-NO₂]⁺	[Fe(L ⁵ py)(NO ₂)] ⁺
[9-HNO]²⁺	[Fe(L ⁵ py)(HNO)] ²⁺
[10-NO]ⁿ⁺	[Fe(L ⁵ MeOpy)(NO)] ⁿ⁺
[10-NO₂]⁺	[Fe(L ⁵ MeOpy)(NO ₂)] ⁺
[10-HNO]²⁺	[Fe(L ⁵ MeOpy)(HNO)] ²⁺
[11-NO]ⁿ⁺	[Fe(L ⁵ dMeOpy)(NO)] ⁿ⁺
[11-NO₂]⁺	[Fe(L ⁵ dMeOpy)(NO ₂)] ⁺
[11-HNO]²⁺	[Fe(L ⁵ dMeOpy)(HNO)] ²⁺

Abreviaturas

NT: neurotransmisor
OM: orbital molecular
GEI: gases de efecto invernadero
PDB: *Protein Data Bank*
cGMP: guanosina-3',5'-monofosfato cíclico
GTP: guanosina-5'-trifosfato
HOMO: orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO: orbital molecular desocupado de menor energía
SOMO: orbital molecular ocupado por un solo electrón
ENH: electrodo normal de hidrógeno
DFT: teoría del funcional de densidad
PCM: modelo del continuo polarizable
MLCT: transferencia de carga del metal al ligando
LMCT: transferencia de carga del ligando al metal
EDDM: mapa de diferencia de densidad electrónica
sh: hombro [transición]
SCF: campo autoconsistente
COT: transformación de orbitales correspondientes
IR: espectroscopía infrarroja
RMN: espectroscopía de resonancia magnética nuclear
DEPT: mejoramiento sin distorsión por transferencia de polarización
COSY: espectroscopía de correlaciones
HSQC: coherencia cuántica heteronuclear simple
HMQC: coherencia cuántica heteronuclear múltiple
NOESY: espectroscopía de efecto nuclear Overhauser
EPR: espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica
ESI-MS: espectrometría de masa mediante ionización por *electrospray*
GC-MS: cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masa
DRX: difracción de rayos X
ATR: reflectancia total atenuada
CV: voltametría cíclica
SWV: voltametría de onda cuadrada (*square wave voltammetry*)
EEQ: espectroelectroquímica
ATC: corrección automática de temperatura
PCET: transferencia electrónica acoplada a un protón (*proton-coupled electron transfer*)
EPT: transferencia electrón-protón [concertada] (*electron-proton transfer*)
ET-PT: transferencia de protón [seguida de] transferencia de electrón (*electron transfer-proton transfer*)

CSD: *Cambridge Structural Database*
IC: intervalo de confianza
LFER: relación lineal de energía libre
EF: estado fundamental
EE: estado excitado
ZPE: energía de punto cero (*zero point energy*)
SEP: superficie de energía potencial
LED: diodo emisor de luz (*light emitting diode*)
PDT: terapia fotodinámica (*photodynamic therapy*)
sGC: guanilato ciclasa soluble en agua
NOS: NO sintasa
ANAMMOX: oxidación anaeróbica de amonio (*anaerobic ammonium oxidation*)
AMO: amonio monooxigenasa
HAO: hidroxilamina óxido-reductasa
NAR: nitrato reductasa
NIR: nitrito reductasa
ccNIR: citocromo c nitrito reductasa
NOR: NO reductasa
SOD: superóxido dismutasa
Hb: hemoglobina
Mb: mioglobina

Índice de figuras

Figura 1.1. Diagrama esquemático de orbitales moleculares del NO. Adaptado de Ref. ²⁵	2
Figura 1.2. Estructura de guanilato ciclasa soluble (sGC) humana en estado no ligado.	11
Figura 1.3. Representación esquemática del SOMO en el fragmento {FeNO} porfirínico y su carácter antienlazante respecto del enlace Fe-His.	11
Figura 1.4. Representación esquemática del ciclo del nitrógeno bacteriano.	12
Figura 1.5. Representación esquemática del solapamiento de orbitales del enlace M-NO. Contribuciones σ (izquierda) y π (derecha).	14
Figura 1.6. Representación esquemática de la variación del ángulo MNO con el estado de oxidación de $n = 6$ a $n = 8$	15
Figura 1.7. Diagrama potencial-pH (diagrama de Pourbaix) de $[1\text{-NO}]^{n+}$	18
Figura 2.1. Diagramas de Pourbaix superpuestos de los complejos $[1\text{-NO}]^{n+}$ (azul), $[2\text{-NO}]^{n+}$ (verde) y $[3\text{-NO}]^{n+}$ (rojo), construidos utilizando los parámetros termodinámicos de la Tabla 2.1.	25
Figura 2.2. Diagrama potencial-pH para $[1\text{-NO}]^{n+}$, con curvas medidas en líneas sólidas y curvas no accesibles experimentalmente en líneas punteadas.	25
Figura 2.3. Acidez de HNO coordinado vs. E_{67° para $[1\text{-NO}]^{n+}$, $[2\text{-NO}]^{n+}$ y $[3\text{-NO}]^{n+}$	28
Figura 2.4. Espectroelectroquímica reductiva de $[4\text{-NO}]^{3+}$ por un electrón a pH = 2,03 ($c_0 = 9,02 \times 10^{-5}$ M).	30
Figura 2.5. Estructuras optimizadas (DFT, agua, PCM) de $[4\text{-NO}]^{3+}$ y $[4\text{-NO}]^{2+}$ utilizando dos moléculas de H_2O explícita en cada caso para tener en cuenta las interacciones mediante enlace de H.	30
Figura 2.6. Espectros UV-vis de $[4\text{-NO}]^{3+}$ (izquierda) y $[4\text{-NO}]^{2+}$ (derecha) deconvolucionados por análisis global de la espectroelectroquímica de la Figura 2.4, superpuestos con las transiciones predichas por TD-DFT (barras verdes).	32
Figura 2.7. Diagrama de OM frontera para $[4\text{-NO}]^{3+}$ calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP.	32
Figura 2.8. SOMO de $[4\text{-NO}]^{2+}$ calculado a partir de una transformación de orbitales correspondientes (COT).	33
Figura 2.9. Diagrama de OM frontera para $[4\text{-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales α en panel izquierdo y spin orbitales β en panel derecho) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.	34
Figura 2.10. Dependencia potencial-pH para la reducción por $1 e^-$ de $[4\text{-NO}]^{2+}$. Los círculos representan los potenciales de pico de los experimentos SWV, mientras que los cuadrados son potenciales ajustados a partir de Nernst de experimentos de espectroelectroquímica ($I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K). Parámetros del ajuste no lineal de la Ecuación 2.11 (en azul): $E_{78}^\circ = -0,79 \pm 0,02$ V y $pK_a = 13,4 \pm 0,5$	37
Figura 2.11. Exploración catódica en UV-vis de una solución de $[4\text{-NO}]^{2+}$ a pH = 10,45 (izquierda, $c_0 = 1,03 \times 10^{-4}$ M) y a pH = 12,33 (derecha, $c_0 = 1,20 \times 10^{-4}$ M). Condiciones: $T = 298$ K, $I = 1,0$ M (NaCl).	38
Figura 2.12. Espectros UV-vis mostrando la interconversión ácido-base $[4\text{-HNO}]^{2+}/[4\text{-NO}]^+$. Condiciones: $T = 298$ K, $I = 1,0$ M (NaCl). La solución electrogenerada contenía un 25 % de $[4\text{-NO}]^{2+}$ (reducción a pH = 10,45, $c_0 = 1,03 \times 10^{-4}$ M).	38

Figura 2.13. Espectros UV-vis de $[4\text{-HNO}]^{2+}$ (izquierda) y $[4\text{-NO}]^+$ (derecha) deconvolucionados por análisis global de la titulación espectrofotométrica de la Figura 2.12, superpuestos con las transiciones predichas por TD-DFT (barras verdes).	39
Figura 2.14. Estructuras optimizadas (DFT, agua, PCM) de $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $[4\text{-NO}]^+$ utilizando tres moléculas de H_2O explícita en cada caso para tener en cuenta las interacciones mediante enlace de H. La numeración es análoga a la de la Figura 2.5.	39
Figura 2.15. Diagrama de OMs frontera para $[4\text{-HNO}]^{2+}$ (panel izquierdo) y $[4\text{-NO}]^+$ (panel derecho) calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.	40
Figura 2.16. Espectro RMN- ^{13}C de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ (CD_3CN , 126 MHz, banda ancha, ^1H desacoplado).	44
Figura 2.17. Espectro RMN- ^{13}C de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ en CD_3CN (126 MHz, DEPT).	44
Figura 2.18. Espectro RMN- ^1H de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ en CD_3CN (500 MHz).	45
Figura 2.19. Espectro RMN HSQC (^1H , ^{13}C) de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ en CD_3CN (500 MHz, 126 MHz).	46
Figura 2.20. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ en CD_3CN (500 MHz).	47
Figura 2.21. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ en CD_3CN (500 MHz).	47
Figura 2.22. Patrones isotópicos experimentales y simulados para las señales listadas en la Tabla 2.11.	48
Figura 2.23. Estructuras optimizadas (DFT) en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP y esquemas de numeración para las diferentes especies $[5\text{-NO}]^{n+}$.	49
Figura 2.24. Diagramas de OMs frontera para $[5\text{-NO}]^{3+}$ (panel izquierdo) y $[5\text{-NO}_2]^+$ (panel derecho) calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.	50
Figura 2.25. Espectro UV-vis de $[5\text{-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{pH} = 2,0$, $I = 1\text{ M NaCl}$, $T = 298\text{ K}$), superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas).	51
Figura 2.26. Espectro UV-vis de $[5\text{-NO}_2]^+$ en agua deconvolucionado a partir de los espectros de la Figura 2.27, superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas).	52
Figura 2.27. Espectros UV-vis de mezclas $[5\text{-NO}]^{3+}/[5\text{-NO}_2]^+$ en medio acuoso. En colores se muestran los espectros con al menos 99,9% de la especie mayoritaria. Condiciones: $c_0 = 7,5 \times 10^{-5}\text{ M}$, $I = 1,0\text{ M (NaCl)}$, $T = 298\text{ K}$. Recuadro: perfil de concentraciones vs. pH.	54
Figura 2.28. Paneles A, B y C: cambios espectrales y perfiles de concentración ajustados correspondientes a la conversión $[5\text{-NO}]^{3+} \rightarrow [5\text{-NO}_2]^+$ a $\text{pH} = 7,52$; $7,20$ y $6,91$ respectivamente ($c_0 = 7,92 \times 10^{-5}\text{ M}$; $8,53 \times 10^{-5}\text{ M}$ y $8,34 \times 10^{-5}\text{ M}$ respectivamente). Panel D: Variación de la constante de pseudo-primer orden k_{obs} con $[\text{OH}^-]$ y ajuste no lineal de la Ecuación 2.23, con $k_{\text{OH}} = (4,2 \pm 0,4) \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $K_{\text{eq}} = (6,4 \pm 1,4) \times 10^{13}\text{ M}^{-2}$, $R^2 = 0,9929$. Condiciones: $I = 1,0\text{ M (NaCl)}$, $T = 298\text{ K}$.	56
Figura 2.29. Gráficos de Eyring de las medidas de k_1 a temperatura variable y $\text{pH} = 8,38$, buffer $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ $0,1\text{ M}$, $I = 1,0\text{ M (NaCl)}$. Ecuación ajustada (línea roja): $\ln(k_1/T) = -\Delta H^\ddagger/RT + \ln(\kappa k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$, parámetros hallados: $\Delta H^\ddagger = (82 \pm 1)\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = (92 \pm 1)\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.	57
Figura 2.30. Voltametría cíclica de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ en agua ($\text{HCl } 0,1\text{ M}$, $I = 1,0\text{ M NaCl}$, $T = 298\text{ K}$) mostrando solamente el proceso $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$. Velocidad de barrido: 100 mV s^{-1} . $E^\circ_{67} = 0,101\text{ V vs. Ag/AgCl/NaCl } 3\text{M}$.	58
Figura 2.31. Orbitales SOMO calculados a partir de una transformación de orbitales correspondientes (COT) en ACN (PCM).	59

Figura 2.32. Diagrama de OMs frontera para $[5\text{-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales α en panel izquierdo y spin orbitales β en panel derecho) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.	59
Figura 2.33. Espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[5\text{-NO}]^{3+}$ en medio acuoso (izquierda) y en ACN (derecha). Izquierda: $c_0 = 9,8 \times 10^{-5}$ M, pH = 5,53, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,2 M, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,104$ V. Derecha: $c_0 = 4,0 \times 10^{-5}$ M, $I = 0,2$ M Bu_4NPF_6 , $T = 233$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,448$ V.	60
Figura 2.34. Espectro electrónico de $[5\text{-NO}]^{2+}$ en agua deconvolucionado a partir de los espectros de la Figura 2.33, superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas), agua (PCM), B3LYP/def2TZVP.	60
Figura 2.35. Exploración catódica en UV-vis de una solución de $[5\text{-NO}]^{2+}$ en ACN ($c_0 = 1,6 \times 10^{-5}$ M, $I = 0,1$ M Bu_4NPF_6 , $T = 243$ K). Recuadro: espectro de $[5\text{-NO}]^+$ superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas), ACN (PCM), B3LYP/def2TZVP.	62
Figura 2.36. Diagrama de OMs frontera para $[5\text{-NO}]^+$ calculado mediante DFT en ACN (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP.	63
Figura 2.37. Voltagramas a 100 mV s^{-1} de soluciones de $[5\text{-NO}]^{2+}$ a diferente pH.	65
Figura 2.38. Izquierda: Dependencia potencial-pH para reducción por $1e^-$ de $[5\text{-NO}]^{2+}$. Ajuste no lineal de los datos a la Ecuación 2.11 (curva azul): $E_{78}^\circ = -0,67 \pm 0,01$ V y $\text{pK}_a = 11,0 \pm 0,3$. Derecha: experimentos SWV en diferentes buffers de pH.	65
Figura 2.39. Exploración catódica por espectroelectroquímica de una solución de $[5\text{-NO}]^{2+}$ ($c_0 = 1,06 \times 10^{-4}$ M) a pH = 5,11 ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,2 M, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K). Recuadro: espectro de $[5\text{-HNO}]^{2+}$ superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas), agua (PCM), B3LYP/def2TZVP.	66
Figura 2.40. Diagramas de OMs frontera para $[5\text{-HNO}]^{2+}$ (panel izquierdo) y $[5\text{-NO}]^+$ (panel derecho) calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.	67
Figura 2.41. Diagramas de Pourbaix superpuestos de $[1\text{-NO}]^{n+}$, $[2\text{-NO}]^{n+}$, $[3\text{-NO}]^{n+}$ (Figura 2.1), $[4\text{-NO}]^{n+}$ (negro) y $[5\text{-NO}]^{n+}$ (anaranjado), construidos utilizando los parámetros termodinámicos mostrados en la Tabla 2.21.	69
Figura 2.42. Izquierda: correlaciones entre pK_{eq} y los potenciales de reducción de las cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (círculos) y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (cuadrados) de $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3M). Parámetros de los ajustes lineales: $\text{pK}_{\text{eq}} = -30,2 \pm 0,7 E_{670} - (10,0 \pm 0,2)$, $R^2 = 0,9990$ (línea anaranjada) y $\text{pK}_{\text{eq}} = -34,5 \pm 1,4 E_{780} - (35,5 \pm 0,8)$, $R^2 = 0,9967$ (línea azul). Derecha: dispersión de valores pK_{eq} vs. los mismos potenciales de reducción, de $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[5\text{-NO}]^{n+}$	70
Figura 2.43. Correlaciones entre el pK_a de HNO coordinado y los potenciales de reducción de las cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (círculos) y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (cuadrados) ($I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3M). Parámetros de los ajustes lineales: $\text{pK}_a \text{ HNO} = -(14,7 \pm 0,5) E_{670} + (12,7 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9951$ (línea verde) y $\text{pK}_a \text{ HNO} = -(14,8 \pm 0,2) E_{780} + (1,3 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9991$ (línea púrpura).	71
Figura 3.1. Fotografía de monocristales de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ tomada a través de una lupa.	76

Figura 3.2. Izquierda: estructura del catión $[6\text{-NO}_2]^+$ y del anión ClO_4^- en $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad). Derecha: celda unidad de la estructura cristalina de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$.	76
Figura 3.3. Contactos cercanos en la estructura cristalina de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,15 Å.	78
Figura 3.4. Vistas del ordenamiento periódico en el cristal a lo largo del eje b. Izquierda: repetición de cuatro celdas unidad en perspectiva. Abajo: bloque de 2×2×2 celdas unidad (el plano coincide con el plano de la hoja).	78
Figura 3.5. Acercamiento de la región interplanar entre dos ligandos bpy mostrando las distancias entre centroides (esferas verdes) y la distancia entre un átomo de H y el centroide cercano.	79
Figura 3.6. Diagrama de dispersión para los parámetros: ángulo entre vectores ($^\circ$) (vector que une ambos centroides y vector normal a un anillo) vs. distancia entre centroides (Å) para un conjunto de 718 estructuras conteniendo el fragmento metal-quinolina (restricción aplicada: distancia intermolecular entre grupos entre 3,0 y 5,0 Å). Tomado de C. Janiak, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> , 2000, 3885-3896.	79
Figura 3.7. Izquierda: unidad asimétrica en $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Elipsoides de desplazamiento con probabilidad 50%. Derecha: celda unidad de la estructura cristalina de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.	80
Figura 3.8. Izquierda: contactos cercanos en la estructura cristalina de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,15 Å. Derecha: distancias entre centroides (esferas verdes) de los anillos aromáticos de ligandos MeObpy.	80
Figura 3.9. Izquierda: unidad asimétrica en $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elipsoides de desplazamiento con probabilidad 50%. Derecha: celda unidad de la estructura cristalina de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	81
Figura 3.10. Contactos cercanos en la estructura cristalina de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,2 Å. Los centroides de los anillos aromáticos se muestran en amarillo.	81
Figura 3.11. Gráficos de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad) de los complejos $[7\text{-NO}_2]^+$, $[6\text{-NO}_2]^+$ y $[8\text{-NO}_2]^+$ (de izquierda a derecha).	82
Figura 3.12. Estructuras optimizadas por DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM) de los complejos $[7\text{-NO}_2]^+$, $[6\text{-NO}_2]^+$ y $[8\text{-NO}_2]^+$ (de izquierda a derecha).	83
Figura 3.13. Histogramas para las distancias Ru-N ₁ y N ₁ -O ₁ + N ₁ -O ₂ y el ángulo O ₁ -N ₁ -O ₂ de los 86 compuestos con el fragmento {RuNO ₂ } publicados a noviembre 2018, más los tres nitrocomplejos del presente trabajo.	84
Figura 3.14. Espectros IR (pastilla de KBr) de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (arriba, azul), $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ (centro, verde) y $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (abajo, rojo).	85
Figura 3.15. Notación de modos vibracionales básicos de un sistema AB ₂ .	86
Figura 3.16. Espectro RMN- ¹ H de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD ₃ CN (500 MHz).	89
Figura 3.17. Espectro RMN- ¹³ C de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD ₃ CN (126 MHz).	90
Figura 3.18. Espectro RMN HSQC (¹ H, ¹³ C) de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD ₃ CN (500 MHz, 126 MHz).	91
Figura 3.19. Espectro RMN NOESY (¹ H, ¹ H) de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD ₃ CN (500 MHz).	92
Figura 3.20. Estructura de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.	92
Figura 3.21. Espectro RMN COSY (¹ H, ¹ H) de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD ₃ CN (500 MHz).	93
Figura 3.22. Espectro RMN- ¹ H de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	93

Figura 3.23. Espectro RMN- ¹³ C de [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O en CD ₃ CN (126 MHz).	95
Figura 3.24. Espectro RMN HSQC (¹ H, ¹³ C) de [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz, 126 MHz).	95
Figura 3.25. Espectro RMN COSY (¹ H, ¹ H) de [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz).	96
Figura 3.26. Espectro RMN NOESY (¹ H, ¹ H) de [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz).	96
Figura 3.27. Estructura de [7-NO ₂] ⁺ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.	97
Figura 3.28. Espectro RMN- ¹ H de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz).	98
Figura 3.29. Espectro RMN- ¹³ C de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O en CD ₃ CN (126 MHz).	99
Figura 3.30. Espectro RMN COSY (¹ H, ¹ H) de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz).	99
Figura 3.31. Espectro RMN HSQC (¹ H, ¹³ C) de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz, 126 MHz).	100
Figura 3.32. Espectro RMN NOESY (¹ H, ¹ H) de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O en CD ₃ CN (500 MHz).	100
Figura 3.33. Estructura de [8-NO ₂] ⁺ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.	101
Figura 3.34. Espectros UV-vis de [6-NO ₂] ⁺ (verde), [7-NO ₂] ⁺ (azul) y [8-NO ₂] ⁺ (rojo) en H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻ (ac) 0,1 M, I = 1,0 M (NaCl).	101
Figura 3.35. Diagrama comparativo de OMs frontera de los nitrocomplejos calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la resultante del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para los tres casos. Los OM ocupados se representan en azul y los desocupados en anaranjado.	102
Figura 3.36. Espectro de [6-NO ₂] ⁺ en H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻ (ac) 0,1 M, I = 1,0 M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	103
Figura 3.37. Espectro de [7-NO ₂] ⁺ en H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻ (ac) 0,1 M, I = 1,0 M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	104
Figura 3.38. Espectro de [8-NO ₂] ⁺ en H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻ (ac) 0,1 M, I = 1,0 M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	105
Figura 3.39. Izquierda: unidad asimétrica de la estructura de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad). Derecha: celda unidad de la estructura de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN.	108
Figura 3.40. Izquierda: contactos cercanos en la estructura cristalina de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,20 Å (las posiciones desordenadas de los contraiones fueron omitidas para mayor claridad). Derecha: vista del ordenamiento periódico en el cristal de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN a lo largo del eje a, bloque de 2×2×2 celdas unidad (el plano bc coincide con el plano de la hoja).	108
Figura 3.41. Izquierda: vista del ordenamiento periódico en el cristal de [7-NO](ClO ₄) ₃ ·3CH ₃ CN a lo largo del eje a, bloque de 2×2×2 celdas unidad (el plano bc coincide con el plano de la hoja). Derecha: celda unidad.	108
Figura 3.42. Izquierda: estructura de [7-NO](ClO ₄) ₃ ·3CH ₃ CN en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad). Derecha: contactos cercanos considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,25 Å.	109
Figura 3.43. Celda unidad del cristal de [8-NO](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O.	109
Figura 3.44. Unidad asimétrica de la estructura de [8-NO](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad).	109

Figura 3.45. Izquierda: contactos cercanos en $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,10 Å. Derecha: contacto entre el átomo de N del nitrosonio y un grupo oxo del perclorato vecino en $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 2,920 Å.	110
Figura 3.46. Gráficos de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad) de los complejos $[7\text{-NO}]^{3+}$, $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[8\text{-NO}]^{3+}$ (de izquierda a derecha).	110
Figura 3.47. Estructuras optimizadas por DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM) de los complejos $[7\text{-NO}]^{3+}$, $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[8\text{-NO}]^{3+}$ (de izquierda a derecha).	111
Figura 3.48. Correlación entre θ_{RuNO} y $d_{\text{Ru-N2}}$ en las geometrías calculadas mediante DFT. Ecuación de la recta: $y = -(113 \pm 2) \text{ Å}^{-1} x + (415 \pm 3)$; $R^2 = 0,9996$	112
Figura 3.49. Correlación entre θ_{RuNO} y $d_{\text{Ru-N2}}$ en las estructuras cristalinas. Ecuación de la recta: $y = (234 \pm 4) \text{ Å}^{-1} x - (308 \pm 7)$; $R^2 = 0,9995$	113
Figura 3.50. Histogramas correspondientes a las distancias Ru-N ₁ y N ₁ -O ₁ y el ángulo Ru-N ₁ -O ₁ en distintas poblaciones de compuestos con el fragmento {RuNO}. Paneles lado izquierdo: todos los compuestos {RuNO} ⁶ hexacoordinados publicados a noviembre 2018 junto a los tres nitrosilos bajo estudio ($N = 622$). En los histogramas de distancia se muestran las curvas lorentzianas ajustadas a las distribuciones. Paneles lado derecho: población restringida tal que todas las posiciones de coordinación se encuentren ocupadas por un átomo de N ($N = 54$). En todos los paneles se indica el intervalo donde se encuentra $[6\text{-NO}]^{3+}$, $[7\text{-NO}]^{3+}$ u $[8\text{-NO}]^{3+}$	114
Figura 3.51. Histogramas del ángulo O ₁ -N ₁ ...OCIO ₃ y la distancia N ₁ ...OCIO ₃ de compuestos {RuNO} ⁶ publicados a noviembre 2018 que exhiban al menos un contacto cercano entre N ₁ y un oxo de ClO ₄ ⁻ , más los tres nitrosilos del presente trabajo.	116
Figura 3.52. Espectros IR (pastilla de KBr) de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (arriba), $[7\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (centro) y $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (abajo).	117
Figura 3.53. Espectro RMN- ¹ H de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	121
Figura 3.54. Espectro RMN- ¹³ C de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ en CD ₃ CN (126 MHz).	121
Figura 3.55. Espectro RMN COSY (¹ H, ¹ H) de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	122
Figura 3.56. Espectro RMN HSQC (¹ H, ¹³ C) de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ en CD ₃ CN (500 MHz, 126 MHz).	123
Figura 3.57. Espectro RMN NOESY (¹ H, ¹ H) de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	123
Figura 3.58. Estructura de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.	124
Figura 3.59. Espectro RMN- ¹ H de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en D ₂ O (500 MHz).	125
Figura 3.60. Espectro RMN- ¹³ C de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en D ₂ O (126 MHz).	126
Figura 3.61. Espectro RMN COSY (¹ H, ¹ H) de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en D ₂ O (500 MHz).	126
Figura 3.62. Espectro RMN NOESY (¹ H, ¹ H) de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en D ₂ O (500 MHz).	127
Figura 3.63. Estructura de $[7\text{-NO}]^{3+}$ mostrando la distancia H-H (en Å) correspondiente a la señal diagnóstica del espectro NOESY.	127
Figura 3.64. Espectro RMN- ¹ H de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	128
Figura 3.65. Espectro RMN- ¹³ C de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en CD ₃ CN (126 MHz).	129
Figura 3.66. Espectro RMN COSY (¹ H, ¹ H) de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	129
Figura 3.67. Espectro RMN HSQC (¹ H, ¹³ C) de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en CD ₃ CN (500 MHz, 126 MHz).	130
Figura 3.68. Espectro RMN NOESY (¹ H, ¹ H) de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en CD ₃ CN (500 MHz).	130
Figura 3.69. Estructura de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.	131

Figura 3.70. Espectros UV-vis de $[6\text{-NO}]^{3+}$ (verde), $[7\text{-NO}]^{3+}$ (azul) y $[8\text{-NO}]^{3+}$ (rojo) en agua ($[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[7\text{-NO}]^{3+}$ en HCl 0,01 M, $I = 1$ M, NaCl y $[8\text{-NO}]^{3+}$ en HCl 1,25 M).....	131
Figura 3.71. Diagrama comparativo de OM frontera de los nitrosilos calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la resultante del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para los tres casos. Los OM ocupados se representan en azul y los desocupados en anaranjado.	132
Figura 3.72. Espectro de $[6\text{-NO}]^{3+}$ en HCl (ac) 0,01 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).....	133
Figura 3.73. Espectro de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en HCl (ac) 0,01 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).....	134
Figura 3.74. Espectro de $[8\text{-NO}]^{3+}$ en HCl (ac) 1,25 M superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	135
Figura 3.75. Espectros UV-vis de mezclas $[6\text{-NO}]^{3+}/[6\text{-NO}_2]^+$ (arriba), $[7\text{-NO}]^{3+}/[7\text{-NO}_2]^+$ (centro) y $[8\text{-NO}]^{3+}/[8\text{-NO}_2]^+$ (abajo) en medio acuoso. En colores se muestran los espectros puros deconvolucionados por análisis global de los espectros en gris. Condiciones: $c_0 = 3,6 \times 10^{-5}$ M (arriba), $2,6 \times 10^{-5}$ M (centro), $4,2 \times 10^{-5}$ M (abajo), $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K. Recuadros: grado de disociación vs. pH.	137
Figura 3.76. Correlación entre pK_{eq} y E°_{67} para los sistemas $[6\text{-NO}]^{3+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $pK_{eq} = -25 \pm 1 V - 1 E670 - (14,4 \pm 0,4)$, $R^2 = 0,9963$ (línea anaranjada).	138
Figura 3.77. Correlación entre pK_{eq} y E°_{67} para los sistemas $[1\text{-NO}]^{3+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+}$ y $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{phen})(\text{NO})]^{3+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $pK_{eq} = -31 \pm 4 V - 1 E670 - (11 \pm 1)$, $R^2 = 0,8924$ (línea negra).....	138
Figura 3.78. Cambios espectrales correspondientes a la conversión $[7\text{-NO}]^{3+} \rightarrow [7\text{-NO}_2]^+$ (izquierda, pH = 6,00, $c_0 = 4,4 \times 10^{-5}$ M) y $[8\text{-NO}]^{3+} \rightarrow [8\text{-NO}_2]^+$ (derecha, pH = 3,40, $c_0 = 3,1 \times 10^{-5}$ M). Recuadros: perfiles de concentración en función del tiempo, ajustados mediante la deconvolución de los espectros mezcla a partir de los espectros puros de cada especie. Condiciones: $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K.....	139
Figura 3.79. Dependencia de las constantes de pseudo-primero orden (k_{obs}) con $[\text{OH}^-]$ y ajustes no lineales de la Ecuación 2.23 en rojo (bpym), verde (bpy) y azul (MeObpy); los parámetros ajustados se muestran en la Tabla 3.28. Condiciones: $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K.	140
Figura 3.80. Gráficos de Eyring para $[6\text{-NO}]^{3+}$ (arriba, verde), $[7\text{-NO}]^{3+}$ (arriba, azul), $[8\text{-NO}]^{3+}$ (abajo, rojo), y $[3\text{-NO}]^{3+}$ (abajo, anaranjado).	141
Figura 3.81. Izquierda: Correlación entre ΔH^\ddagger y E°_{67} para los sistemas $[6\text{-NO}]^{3+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $\Delta H^\ddagger = -152 \pm 13 V - 1 \text{kJ} \cdot \text{mol} - 1 E670 - 138 \pm 4 \text{kJ} \cdot \text{mol} - 1$, $R^2 = 0,9856$ (línea verde). Derecha: Correlación entre ΔH^\ddagger y E°_{67} para los sistemas $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{phen})(\text{NO})]^{3+}$, $[2\text{-NO}]^{3+}$ y $[3\text{-NO}]^{3+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $\Delta H^\ddagger = -86 \pm 2 V - 1 \text{kJ} \cdot \text{mol} - 1 E670 - 115 \pm 1 \text{kJ} \cdot \text{mol} - 1$, $R^2 = 0,9992$ (línea azul).	142
Figura 3.82. Dependencia de las constantes de pseudo-primero orden (k_{obs}) con $[\text{OH}^-]$ y ajustes no lineales de la Ecuación 2.23 en rojo ($[8\text{-NO}]^{3+}$), verde ($[6\text{-NO}]^{3+}$), azul ($[7\text{-NO}]^{3+}$) y negro ($[5\text{-NO}]^{3+}$); los parámetros ajustados se muestran en la Tabla 3.31 . Condiciones: $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K.	144

Figura 3.83. LFERs de $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 para la serie de complejos listada. ⁷¹ Ecuaciones de los ajustes lineales: A: $\ln k_1 = (20,2 \pm 0,7) V^{-1} + 7,0 \pm 0,2$, $R^2 = 0,9851$; B: $\ln k_1 = (21 \pm 3) V^{-1} + 2,5 \pm 0,5$, $R^2 = 0,9422$.	145
Figura 3.84. LFER de $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 para la serie A más los compuestos $[1-NO]^{3+}$ a $[3-NO]^{3+}$, $[Ru(Me_3[9]aneN_3)(phen)(NO)]^{3+}$ y $[5-NO]^{3+}$ a $[8-NO]^{3+}$. Ecuación del ajuste lineal: $\ln k_1 = (20,5 \pm 1,1) V^{-1} + 6,8 \pm 0,3$, $R^2 = 0,9453$.	145
Figura 3.85. LFERs de $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 para las series A y B ⁷¹ (negro y anaranjado), los compuestos $[1-NO]^{3+}$ a $[3-NO]^{3+}$, $[Ru(Me_3[9]aneN_3)(phen)(NO)]^{3+}$ y $[5-NO]^{3+}$ (azul, serie C) y los compuestos $[6-NO]^{3+}$ a $[8-NO]^{3+}$ (rojo, serie D). Ecuaciones de los nuevos ajustes lineales: C: $\ln k_1 = (24 \pm 4) V^{-1} + 4,3 \pm 0,8$, $R^2 = 0,9075$; D: $\ln k_1 = (33 \pm 6) V^{-1} + 5 \pm 2$, $R^2 = 0,9418$.	146
Figura 3.86. Estructuras optimizadas por DFT (modelos de espacio lleno) de $[6-NO]^{3+}$ (izquierda), $[5-NO]^{3+}$ (centro) y $[1-NO]^{3+}$ (derecha) en agua (PCM), al nivel de teoría B3LYP/def2TZVP.	146
Figura 3.87. Izquierda: voltametría cíclica de $[8-NO]^{3+}$ en ACN ($I = 0,1$ M TBAPF ₆ , $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s ⁻¹), $E_{67}^0 = 0,744$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M. Derecha: voltametría de onda cuadrada (mismas condiciones), $E_{67}^0 = 0,721$ V y $E_{78}^0 = -0,103$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M.	147
Figura 3.88. Voltametría cíclica de $[8-NO]^{3+}$ en agua (HCl 1,5 M, $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s ⁻¹), $E_{67}^0 = 0,452$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M.	147
Figura 3.89. Voltametría cíclica de $[7-NO]^{3+}$ en ACN ($I = 0,1$ M TBAPF ₆ , $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s ⁻¹), $E_{67}^0 = 0,452$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M.	148
Figura 3.90. Izquierda: voltametría cíclica de $[7-NO]^{3+}$ en agua (HCl 0,1 M, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, velocidad de barrido: 25 mV s ⁻¹), $E_{67}^0 = 0,223$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M. Derecha: a 100 mV s ⁻¹ mostrando el pico catódico de la 2da reducción.	148
Figura 3.91. Exploración catódica por espectroelectroquímica IR de una solución de $[8-NO]^{3+}$ en ACN ($c_0 = 0,01$ M, $I = 0,1$ M Bu ₄ NPF ₆ , $T = 298$ K).	149
Figura 3.92. Espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[6-NO]^{3+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 1,8 \times 10^{-5}$ M, pH = 1,28, HClO ₄ 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^0 = 0,306$ V.	150
Figura 3.93. Espectro UV-Vis de $[6-NO]^{2+}$ en HClO ₄ 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	151
Figura 3.94. Espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[6-NO]^{2+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 1,8 \times 10^{-5}$ M, pH = 1,28, HClO ₄ 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{7/HNO}^0$ (pH = 1,28) = $0,057$ V.	151
Figura 3.95. Espectro UV-Vis de $[6-HNO]^{2+}$ en HClO ₄ 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado a partir del experimento de la Figura 3.94 superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	152
Figura 3.96. Exploración catódica hasta espectro constante, a pH = 12,32 (NaOH 0,02 M), de una mezcla de $[6-NO]^{2+}$ y $[6-NO]^+$ (inicialmente, antes del ajuste de pH, ca. 9:1 de $[6-NO]^{2+}$ y $[6-HNO]^{2+}$ a pH = 1,07, HCl 0,1 M), $I = 1,0$ M (NaCl), $c_0 = 4,3 \times 10^{-5}$ M. Como el espectro inicial de esta figura representa una mezcla de $[6-NO]^{2+}/[6-NO]^+$, no se ve igual al espectro de $[6-NO]^{2+}$ hallado anteriormente.	152
Figura 3.97. Espectro UV-Vis de $[6-NO]^+$ en NaOH 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl), superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	153

Figura 3.98. Arriba: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[7-NO]^{3+}$ en medio acuoso. Abajo: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[7-NO]^{2+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 2,7 \times 10^{-5}$ M, pH = 1,78, HCl 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,229$ V, $E_{7/HNO}^\circ$ (pH = 1,78) = 0,049 V.....	154
Figura 3.99. Espectro UV-Vis de $[7-NO]^{2+}$ en HCl 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	154
Figura 3.100. Espectro UV-Vis de $[7-HNO]^{2+}$ en HCl 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	155
Figura 3.101. Exploración catódica hasta espectro constante, a pH = 12,02 (NaOH 0,01 M), de una mezcla de $[7-NO]^{2+}$ y $[7-NO]^+$ (inicialmente ca. 94% $[7-NO]^{2+}$ y 6% $[7-HNO]^{2+}$ a pH = 2,00, HCl 0,01 M), $I = 1,0$ M (NaCl), $c_0 = 3,0 \times 10^{-5}$ M.....	155
Figura 3.102. Espectro UV-Vis de $[7-NO]^+$ en NaOH 0,01 M, $I = 1,0$ M (NaCl) obtenido a partir del experimento de la Figura 3.101 , superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	156
Figura 3.103. Arriba: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[8-NO]^{3+}$ en medio acuoso. Abajo: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[8-NO]^{2+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 2,3 \times 10^{-5}$ M, $HClO_4$ 2 M, $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,415$ V, $E_{7/HNO}^\circ = 0,273$ V.....	156
Figura 3.104. Espectro UV-Vis de $[8-NO]^{2+}$ en $HClO_4$ 2 M deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	157
Figura 3.105. Espectro UV-Vis de $[8-HNO]^{2+}$ en $HClO_4$ 2 M deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP). ..	157
Figura 3.106. Exploración catódica hasta espectro constante, a pH = 12,43 (NaOH 0,027 M), de una mezcla de $[8-NO]^{2+}$ y $[8-NO]^+$ (inicialmente en HCl 1,0 M), $I = 1,0$ M, $c_0 = 3,4 \times 10^{-5}$ M.....	158
Figura 3.107. Espectro UV-Vis de $[8-NO]^+$ en NaOH 0,027 M (pH = 12,43), $I = 1,0$ M, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	158
Figura 3.108. Espectros UV-vis de $[6-NO]^{2+}$ (verde), $[7-NO]^{2+}$ (azul) y $[8-NO]^{2+}$ (rojo) en agua (ver condiciones en figuras anteriores).....	159
Figura 3.109. Diagrama de OMs frontera para $[6-NO]^{2+}$, $[7-NO]^{2+}$ y $[8-NO]^{2+}$ (spin-orbitales α) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.	161
Figura 3.110. Diagrama de OMs frontera para $[6-NO]^{2+}$, $[7-NO]^{2+}$ y $[8-NO]^{2+}$ (spin-orbitales β) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.	162
Figura 3.111. Espectros UV-vis de $[6-HNO]^{2+}$ (verde), $[7-HNO]^{2+}$ (azul) y $[8-HNO]^{2+}$ (rojo) en agua (ver condiciones en figuras anteriores).	163
Figura 3.112. Diagrama de OMs frontera para $[6-HNO]^{2+}$, $[7-HNO]^{2+}$ y $[8-HNO]^{2+}$ calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.	165

Figura 3.113. Espectros UV-vis de $[6\text{-NO}]^+$ (verde), $[7\text{-NO}]^+$ (azul) y $[8\text{-NO}]^+$ (rojo) en agua (ver condiciones en figuras anteriores).....	165
Figura 3.114. Diagrama de OMs frontera para $[6\text{-NO}]^+$, $[7\text{-NO}]^+$ y $[8\text{-NO}]^+$ calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.	168
Figura 3.115. Dependencia potencial-pH para la reducción por $1e^-$ de $[6\text{-NO}]^{2+}$ ($I = 1,0\text{ M NaCl}$, $T = 298\text{ K}$). Parámetros del ajuste no lineal de la Ecuación 2.11 (en azul): $E^\circ_{78} = -0,37 \pm 0,02\text{ V}$ y $pK_a = 8,3 \pm 0,5$	171
Figura 3.116. Dependencia potencial-pH para la reducción por $1e^-$ de $[7\text{-NO}]^{2+}$ ($I = 1,0\text{ M NaCl}$, $T = 298\text{ K}$). Parámetros del ajuste no lineal de la Ecuación 2.11 (en azul): $E^\circ_{78} = -0,45 \pm 0,05\text{ V}$ y $pK_a = 9,2 \pm 1,0$	171
Figura 3.117. Diagramas de Pourbaix superpuestos de $[1\text{-NO}]^{n+}$ (negro), $[6\text{-NO}]^{n+}$ (verde) y $[7\text{-NO}]^{n+}$ (azul).	172
Figura 3.118. Correlaciones entre el pK_a de HNO coordinado y los potenciales de reducción de las cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (círculos) y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (cuadrados) sumando las nuevas especies $[6\text{-NO}]^{n+}$ y $[7\text{-NO}]^{n+}$ a las de la Figura 2.43 ($I = 1,0\text{ M NaCl}$, $T = 298\text{ K}$, E vs. $\text{Ag/AgCl/NaCl } 3\text{ M}$). Parámetros de los ajustes lineales: $pK_a\text{ HNO} = -(14,7 \pm 0,4) E_{670} + (12,7 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9956$ (línea verde) y $pK_a\text{ HNO} = -(14,8 \pm 0,2) E_{780} + (1,3 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9991$ (línea púrpura) [en este caso se mantuvo la correlación anterior excluyendo los nuevos puntos identificados en rojo].	173
Figura 4.1. Correlación entre valores de E° experimentales y EL . Parámetros del modelo: $SL = 0,94 \pm 0,08\text{ V}$; $IL = -0,52 \pm 0,05\text{ V}$; $R^2 = 0,9377$	177
Figura 4.2. Correlación entre valores de E° experimentales y EL . Parámetros del modelo: $SL = 0,74 \pm 0,04\text{ V}$; $IL = -0,57 \pm 0,03\text{ V}$; $R^2 = 0,9034$	179
Figura 4.3. Ciclo termodinámico empleado en la predicción de potenciales redox.	180
Figura 4.4. Esquema que representa la metodología de cálculo de potenciales redox.	180
Figura 4.5. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto para $[1\text{-NO}]^{3+/2+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+/2+}$ (cuadrados: LanL2dz, triángulos: LanL2dz+6-31G**, círculos: def2TZVP).	182
Figura 4.6. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto, a nivel B3LYP/LanL2dz (azul: especies de Tabla 4.5, rojo: $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$, negro: $[4\text{-NO}]^{n+}$ a $[8\text{-NO}]^{n+}$).	183
Figura 4.7. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto para $[1\text{-NO}]^{3+/2+/+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+/2+/+}$ (cuadrados: LanL2dz, triángulos: LanL2dz+6-31G**, círculos: def2TZVP). Valores de E° en agua vs. $\text{Ag/AgCl (NaCl } 3\text{ M)}$. Se incluyen valores correspondientes a cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$	184
Figura 4.8. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto para los compuestos de las tablas anteriores (cuadrados: LanL2dz, triángulos: LanL2dz+6-31G**, círculos: def2TZVP). Valores de E° en ACN vs. ENH, en V. Se incluyen valores correspondientes a cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$	186
Figura 4.9. Esquema que representa la metodología de cálculo de potenciales redox.	187
Figura 4.10. Comparación entre constantes de equilibrio experimentales y calculadas en base a la metodología descrita en el texto a nivel B3LYP/LanL2dz. Se incluyen valores tanto de K_{eq} como de K_a	188

Figura 4.11. Diagramas de Pourbaix para $[\text{Ru}(\text{tmtacn})(\text{MeObpy})\text{NO}]^{n+}$ ($[\text{2-NO}]^{n+}$). Las líneas azules se construyeron en base a información experimental, mientras que las rojas resultan de la aproximación teórica descripta en esta sección.	189
Figura 4.12. Correlación entre pK_a de HNO predicho ($\text{LanL2dz} + 6\text{-31G}^{**}$) y E°_{67} experimental para las especies $[\text{1-NO}]^{n+}$ a $[\text{5-NO}]^{n+}$. Ecuación de la curva de regresión lineal: $m = -18,3 \pm 0,5 \text{ V} - 1$; $b = 13,6 \pm 0,1 \text{ V}$; $R^2 = 0,9964$	190
Figura 5.1. Correlaciones pK_a vs. E° para las reducciones $\{\text{MNO}\}^{6 \rightarrow 7 \rightarrow 8}$ de la serie de Ru $[\text{1-NO}]^{n+}$ a $[\text{5-NO}]^{n+}$ (azul, indicados como X según $[\text{X-NO}]^{n+}$), $[\text{9-HNO}]^{2+}$ (9), y $[\text{Fe}(\text{TPPS})(\text{HNO})]^{4+}$ (P). ..	193
Figura 5.2. Estructuras de los ligandos L^5MeOpy (izquierda), L^5py (centro) y L^5pz (derecha)..	193
Figura 5.3. Izquierda: estructura del ligando L^5pym (no sintetizado). Derecha: estructura del ligando L^5dMeOpy	194
Figura 5.4. Estructuras de la selección final de ligandos utilizada para la serie de complejos $\{\text{FeNO}\}^7$. De izquierda a derecha: L^5dMeOpy (izquierda), L^5MeOpy (centro) y L^5py (derecha), correspondientes a complejos $[\text{11-NO}]^{2+}$, $[\text{10-NO}]^{2+}$ y $[\text{9-NO}]^{2+}$, respectivamente.....	194
Figura 5.5. Estructura de $[\text{10-NO}]^{2+}$ parcialmente resuelta.	197
Figura 5.6. Estructura de $[\text{9-NO}]^{2+}$ reportada. ¹¹⁰	198
Figura 5.7. Espectro ESI-MS de $[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo positivo.	200
Figura 5.8. Espectro ESI-MS de $[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo negativo.	200
Figura 5.9. Espectro ESI-MS de $[\text{10-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo positivo.	200
Figura 5.10. Espectro ESI-MS de $[\text{10-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo negativo.....	201
Figura 5.11. Espectro ESI-MS de $[\text{10-NO}](\text{PF}_6)_2$ en solución de ACN, modo positivo.	201
Figura 5.12. Espectro ESI-MS de $[\text{10-NO}](\text{PF}_6)_2$ en solución de ACN, modo negativo.....	201
Figura 5.13. Espectro ESI-MS de $[\text{11-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo positivo.	202
Figura 5.14. Espectro ESI-MS de $[\text{11-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo negativo.....	202
Figura 5.15. Representación esquemática del desplazamiento isomérico mediante un diagrama de niveles de energía, adaptado de Gütllich, Bill, Trautwein, <i>Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry</i> , Springer 2011. ²⁵¹	206
Figura 5.16. Intervalos típicos de desplazamiento isomérico para compuestos de ^{57}Fe , relativos a $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ a 300 K, según diferentes estados de oxidación y de espín. Adaptado de Gütllich, Bill, Trautwein, <i>Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry</i> , Springer 2011. ²⁵¹	207
Figura 5.17. Representación esquemática del desdoblamiento cuadrupolar mediante un diagrama de niveles de energía, adaptado de Gütllich, Bill, Trautwein, <i>Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry</i> , Springer 2011. ²⁵¹	208
Figura 5.18. Espectros Mössbauer a campo nulo y $T = 80,0 \text{ K}$ de las muestras sólidas detalladas en la Tabla 5.3 , todas conteniendo ^{57}Fe en su abundancia natural. Los círculos representan el espectro obtenido al plegar los datos crudos, y la línea roja, el ajuste óptimo considerando un único tipo de núcleo activo (doblete lorentziano). El punteado gris claro indica la dispersión de residuos del ajuste en cada caso, reflejando la presencia de un único doblete cuadrupolar en cada caso.	209
Figura 5.19. En colores: espectros EPR de soluciones 2 mM de cada compuesto en ACN a 30 K. En negro y en gris, espectros simulados y residuos (diferencia entre simulado y experimental), respectivamente.	213
Figura 5.20. Esquemas de ordenamiento energético relativo que definen el signo de $g_{av} - g_e$. 215	
Figura 5.21. SOMOs de $[\text{9-NO}]^{2+}$, $[\text{10-NO}]^{2+}$ y $[\text{11-NO}]^{2+}$ (de izquierda a derecha).	216
Figura 5.22. Esquema de interacciones σ en el fragmento $\text{N}_2\text{-Fe-N}_1\text{-O}_1$	217

Figura 5.23. Espectros IR-ATR de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (verde), $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (azul) y $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (violeta).....	218
Figura 5.24. Espectros UV-vis de $[9\text{-NO}]^{2+}$ (verde), $[10\text{-NO}]^{2+}$ (azul) y $[11\text{-NO}]^{2+}$ (violeta) en agua.	219
Figura 5.25. Diagrama de OM's frontera para $[9\text{-NO}]^{2+}$, $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales α) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.	220
Figura 5.26. Diagrama de OM's frontera para $[9\text{-NO}]^{2+}$, $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales β) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.	221
Figura 5.27. Espectro de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en HCl (ac) 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).....	222
Figura 5.28. Espectro de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en agua $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	223
Figura 5.29. Espectro de $[11\text{-NO}]^{2+}$ en agua $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).	224
Figura 5.30. Voltametría cíclica de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en ACN ($I = 0,2$ M TBAPF ₆ , $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), se extraen $E_{67}^0 = 0,855 \text{ V}$ y $E_{78}^0 = -0,414 \text{ V}$ de los $E_{1/2}$ observados (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M).....	226
Figura 5.31. Voltametría cíclica de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en ACN ($I = 0,2$ M TBAPF ₆ , $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), se extraen $E_{67}^0 = 0,850 \text{ V}$ y $E_{78}^0 = -0,424 \text{ V}$ de los $E_{1/2}$ observados (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M).....	226
Figura 5.32. Voltametría cíclica de $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en ACN ($I = 0,2$ M TBAPF ₆ , $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), se extraen $E_{67}^0 = 0,848 \text{ V}$ y $E_{78}^0 = -0,423 \text{ V}$ de los $E_{1/2}$ observados (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M).....	226
Figura 5.33. Voltametrías cíclicas superpuestas de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (verde, $I = 0,2$ M TBAPF ₆ , $T = 298$ K, 100 mV s^{-1}), $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (azul), $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ (azul) y $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (violeta), normalizadas al máximo módulo de intensidad de corriente en cada caso.	227
Figura 5.34. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en ACN ($I = 0,1$ M Bu ₄ NPF ₆) a 253 K bajo Ar. Arriba: oxidación por un electrón a $1,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Abajo: reducción por un electrón a $-0,6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M.	229
Figura 5.35. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ (oxidación) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en ACN ($I = 0,1$ M Bu ₄ NPF ₆) a 253 K bajo Ar. Se aplicaron potenciales de $1,1$ a $1,3 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Recuadro: concentración de cada especie en función del potencial medido.....	230
Figura 5.36. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ (reducción) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H ₂ O ($\text{pH}_i = 4,96$, HAcO/AcO ⁻ $0,1 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$ (NaOTf), $T = 298 \text{ K}$, $c_0 = 7,0 \times 10^{-5}$, bajo Ar). Se aplicaron potenciales de hasta $-0,55 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. $\text{pH}_f = 4,98$. Recuadro: acercamiento desde 300 nm . ..	231
Figura 5.37. EEQ de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H ₂ O (reducción, $\text{pH} = 4,98$, HAcO/AcO ⁻ $0,1 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$ (NaOTf), $T = 298 \text{ K}$, $c_0 = 7,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, bajo Ar). Espectros UV-vis utilizados en el ajuste de Nernst. Recuadro: concentración de cada especie en función del potencial medido.....	231
Figura 5.38. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ (reducción) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H ₂ O a $\text{pH} = 9,83$, bórax $0,1 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$ (NaClO ₄), a 298 K , bajo Ar. Se aplicaron potenciales de hasta $-0,8 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Recuadro: acercamiento desde 300 nm	232

Figura 5.39. EEQ UV-vis (reducción) de $[10\text{-OH}]^{2+}$ preparado <i>in situ</i> en H_2O ($\text{pH} = 9,83$, bórax $0,1 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$ (NaClO_4), $T = 298 \text{ K}$, $c_0 = 3,6 \times 10^{-5} \text{ M}$, bajo Ar). Los espectros medidos se muestran en gris, mientras que los espectros calculados correspondientes a los compuestos puros se muestran en rosa ($[10\text{-H}_2\text{O}]^{2+}$) y verde ($[10\text{-OH}]^{2+}$). Se aplicó un potencial de $-0,3 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl } 3 \text{ M}$. Recuadro izquierdo: aumento en región visible. Recuadro derecho: concentración de cada especie en función del potencial medido.....	233
Figura 5.40. EEQ UV-vis (oxidación) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H_2O ($\text{pH} = 4,40$, $\text{HAcO}/\text{AcO}^- 0,1 \text{ M}$, $\text{NaOTf } 0,1 \text{ M}$, $I = 0,13 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, $c_0 = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, bajo Ar). Los espectros medidos se muestran en gris, mientras que los espectros calculados correspondientes a los compuestos puros se muestran en azul ($[10\text{-NO}]^{2+}$) y naranja ($[10\text{-NO}]^{3+}$). Se aplicaron potenciales de $0,5$ a $0,75 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl } 3 \text{ M}$. Recuadro izquierdo: aumento en región visible. Recuadro derecho: concentración de cada especie en función del potencial medido.....	233
Figura 5.41. Diagrama de Pourbaix de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en agua, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$, ajustado a partir de voltametrías SWV medidas en distintos buffers.....	234
Figura 5.42. Diagramas de Pourbaix de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (verde), $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (azul) y $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (violeta), en agua, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$, ajustados a partir de voltametrías SWV medidas en distintos buffers.....	235
Figura 5.43. Diagramas de Pourbaix superpuestos de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (verde) y $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ (azul), en agua, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$, ajustados a partir de voltametrías SWV medidas en distintos buffers.	238
Figura 5.44. Correlaciones superpuestas de $\text{pK}_a \text{ HNO}$ vs. E°_{67} y E°_{78} para los compuestos de rutenio $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[5\text{-NO}]^{n+}$ (azul) y los de hierro $[9\text{-NO}]^{n+}$ a $[11\text{-NO}]^{n+}$ (verde), junto a $[\text{Fe}(\text{TPPS})(\text{NO})]^{n+} (\text{P})$	239
Figura 5.45. Cambios espectrales (UV-vis) al irradiar una solución de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450 \text{ nm}$, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Recuadro: perfil de concentraciones calculado para $[9\text{-NO}]^{2+}$ (negro) y $[9\text{-ACN}]^{2+}$ (rojo).....	240
Figura 5.46. En colores: variación espectral de la solución acuosa de Mb-Fe(II), receptora de la corriente gaseosa que atravesó la solución irradiada. Para obtener la mioglobina reducida, Mb-Fe(II) (rojo), se preparó una solución ca. $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ de metMb (espectro de línea punteada) a $\text{pH} = 7,2$ (buffer fosfato 30 mM) y se trató con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bajo Ar. Luego, al irradiar la solución que contiene $[9\text{-NO}]^{2+}$ y burbujear la solución de Mb-Fe(II) con el flujo de Ar que atravesó la primera, se observaron los cambios espectrales indicados por las flechas, obteniéndose el espectro de Mb-NO (verde).....	241
Figura 5.47. Cambios espectrales (UV-vis) a tiempo corto ($t = 2340 \text{ s}$) al irradiar una solución de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450 \text{ nm}$, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Recuadro: acercamiento del punto isobéptico y máximo de absorción de $[10\text{-ACN}]^{2+}$	242
Figura 5.48. Cambios espectrales (UV-vis) a tiempo prolongado ($t = 2430$ a 9900 s) al irradiar una solución de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450 \text{ nm}$, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$	243
Figura 5.49. Cambios espectrales (UV-vis) en las horas finales ($t = 9990$ a 23040 s) de la irradiación de una solución de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450 \text{ nm}$, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.	243
Figura 5.50. Traza completa de absorbancia a 366 nm correspondiente a las figuras anteriores.	244
Figura 5.51. Estructura predicha para el producto de irradiación a 450 nm , $[10\text{-(ACN)}_2]^{2+}$, a menos del reemplazo de los grupos metoxi en posiciones <i>para</i> en cada anillo por H.....	244

Figura 5.52. Cambios espectrales (UV-vis) durante 46200 s (12,8 hs) de irradiación de una solución de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en H_2O desionizada, bajo Ar, con un LED a $\lambda = 450 \text{ nm}$, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Recuadro: acercamiento del hombro a 344 nm.	245
Figura 7.1. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del trispirazolilmetano (tpm) obtenido, en CDCl_3	250
Figura 7.2. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra de la 2,2'-bipirimidina obtenida, en CDCl_3	252
Figura 7.3. Fotos del equipo de microdestilación utilizado para la obtención de 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0 ^{4.10}]decano puro (ortoamida de [9]aneN ₃).	253
Figura 7.4. Espectro ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) de una muestra del 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0 ^{4.10}]decano obtenido (ortoamida de [9]aneN ₃).	254
Figura 7.5. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz, CDCl_3) de una muestra del 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0 ^{4.10}]decano obtenido (ortoamida de [9]aneN ₃).	254
Figura 7.6. Espectro DEPT-135 (126 MHz, CDCl_3) de una muestra del 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0 ^{4.10}]decano obtenido (ortoamida de [9]aneN ₃).	255
Figura 7.7. Diagrama de ORTEP de la estructura refinada de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3\cdot\text{HCl}$	256
Figura 7.8. Empaquetamiento en el cristal de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3\cdot\text{HCl}$	257
Figura 7.9. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ obtenido, en CDCl_3	258
Figura 7.10. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) de una muestra del $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ obtenido, en CDCl_3	258
Figura 7.11. Espectro DEPT-135 (125 MHz) de una muestra del $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ obtenido, en CDCl_3	259
Figura 7.12. Espectro ESI-MS (modo positivo) de la mta. de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ en MeOH . m/z ($[\text{M}+\text{H}]^+ = 144,1$).	259
Figura 7.13. Cromatograma GC-MS de la muestra de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$. Condiciones de corrida en Tabla 7.2.	259
Figura 7.14. Arriba: espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal 1 del cromatograma de la Figura 7.13. Abajo: espectro en biblioteca de <i>MassLib</i> V9.4 para 1-metil-1,4,7-triazaciclononano ($m/z = 143,1$).	260
Figura 7.15. Arriba: espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal 2 del cromatograma. Abajo: espectro en biblioteca de <i>MassLib</i> V9.4 para 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0 ^{4.10}]decano ($m/z = 139,1$).	260
Figura 7.16. Arriba: espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal 3 del cromatograma. Abajo: espectro en biblioteca de <i>MassLib</i> V9.4 para 4-metil-1,4,7-triazabicyclo[5.2.1]decano ($m/z = 155,1$).	260
Figura 7.17. Espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal 4 del cromatograma, probablemente de $m/z = 169$. Una posible estructura es la que se muestra en la figura (4-etil-1,4,7-triazabicyclo[5.2.1]decano).....	261
Figura 7.18. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del ácido 2-pirazincarboxílico obtenido, en $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$	262
Figura 7.19. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) del pirazin-2-carboxilato de etilo obtenido, en CDCl_3 (TMS 1%).	263
Figura 7.20. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) del pirazin-2-carboxilato de etilo obtenido, en CDCl_3 (TMS 1%).	263

Figura 7.21. Espectro DEPT-135 (126 MHz) del pirazin-2-carboxilato de etilo obtenido, en CDCl ₃ (TMS 1%).	264
Figura 7.22. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) de una muestra de la 2-(hidroximetil)pirazina obtenida, en CDCl ₃ (TMS 1%).	265
Figura 7.23. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz) de una muestra de la 2-(hidroximetil)pirazina obtenida, en CDCl ₃ (TMS 1%).	266
Figura 7.24. Espectro DEPT-135 (126 MHz) de una muestra de la 2-(hidroximetil)pirazina obtenida, en CDCl ₃ (TMS 1%).	266
Figura 7.25. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)pirazina obtenida, en CDCl ₃ (TMS 1%).	267
Figura 7.26. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)pirazina obtenida, en CDCl ₃ (TMS 1%).	268
Figura 7.27. Espectro DEPT-135 (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)pirazina obtenida, en CDCl ₃ (TMS 1%).	268
Figura 7.28. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) de una muestra del N-óxido de 2-metilpiridina obtenido, en CDCl ₃ .	270
Figura 7.29. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) de una muestra del N-óxido de 2-metil-4-metoxipiridina obtenido, en CDCl ₃ .	271
Figura 7.30. Espectro ESI-MS (modo positivo) en ACN de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida. m/z ([M+H] ⁺ = 158,0).	273
Figura 7.31. Cromatograma GC-MS de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida. Condiciones de corrida en Tabla 7.3.	274
Figura 7.32. Espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal 1 del cromatograma de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina. m/z (M ⁺) = 157,0.	274
Figura 7.33. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida (contiene AcOEt), en CDCl ₃ .	275
Figura 7.34. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida (contiene AcOEt), en CDCl ₃ .	275
Figura 7.35. Espectro DEPT (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida (contiene AcOEt), en CDCl ₃ .	276
Figura 7.36. Espectro ESI-MS (modo positivo) en MeOH de la muestra de L ⁵ pz obtenida (m/z [M+H] ⁺ = 328,2) conteniendo producto monosustituido (m/z [M+H] ⁺ = 236,2).	277
Figura 7.37. Espectro ESI-MS (modo positivo) en MeOH de la muestra de L ⁵ pz obtenida (m/z [M+H] ⁺ = 328,2).	278
Figura 7.38. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) de una muestra del ligando L ⁵ pz sintetizado, en CDCl ₃ .	278
Figura 7.39. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz) de una muestra del ligando L ⁵ pz sintetizado, en CDCl ₃ .	279
Figura 7.40. Espectro DEPT (126 MHz) de una muestra del ligando L ⁵ pz sintetizado, en CDCl ₃ .	279
Figura 7.41. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz, CDCl ₃) de la muestra de L ⁵ MeOpy aislada mediante la síntesis del Esquema 7.19.	280
Figura 7.42. Espectro ESI-MS en MeOH (modo positivo) de la muestra de L ⁵ MeOpy aislada mediante la síntesis del Esquema 7.19.	281

Figura 7.43. Espectro ESI-MS en MeOH+DCM (modo positivo) de la muestra de L ⁵ MeOpy tratada.	281
Figura 7.44. Espectro ¹ H-RMN de la muestra de L ⁵ MeOpy colectada luego del intento de purificación mediante cromatografía en columna de alúmina.	282
Figura 7.45. Espectro ¹ H-RMN de la muestra de L ⁵ MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico.	284
Figura 7.46. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz) de la muestra de L ⁵ MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl ₃ .	285
Figura 7.47. Espectro DEPT (126 MHz) de la muestra de L ⁵ MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl ₃ .	285
Figura 7.48. Espectro COSY (¹ H, ¹ H) de la muestra de L ⁵ MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl ₃ .	286
Figura 7.49. Espectro HMQC (¹ H, ¹³ C) de la muestra de L ⁵ MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl ₃ .	286
Figura 7.50. Espectro ESI-MS en MeOH+DCM (modo positivo) de la muestra de L ⁵ MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico.	287
Figura 7.51. Espectro ESI-MS en DCM + MeOH (modo positivo) de la muestra A .	288
Figura 7.52. Espectro ESI-MS en MeOH (modo positivo) de 2 .	289
Figura 7.53. Espectro ESI-MS en DCM + MeOH (modo positivo) de la muestra de L ⁵ dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.	290
Figura 7.54. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz, CDCl ₃) de la muestra de L ⁵ dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.	291
Figura 7.55. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz, CDCl ₃) de la muestra de L ⁵ dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.	291
Figura 7.56. Espectro DEPT (126 MHz, CDCl ₃) de la muestra de L ⁵ dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.	292
Figura 7.57. Espectro COSY (¹ H, ¹ H) en CDCl ₃ de la muestra de L ⁵ dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.	292
Figura 7.58. Espectro HMQC (¹ H, ¹³ C) en CDCl ₃ de la muestra de L ⁵ dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.	293
Figura 7.59. Espectro ESI-MS de la muestra de [Fe(L ⁵ pz)(ACN)](BF ₄) ₂ en solución de ACN, modo positivo.	300
Figura 7.60. Espectro ESI-MS de la muestra de [Fe(L ⁵ pz)(ACN)](BF ₄) ₂ en solución de ACN, modo negativo.	300
Figura 7.61. Espectro ¹ H-RMN (500 MHz) en CD ₃ CN de la muestra de [Fe(L ⁵ pz)(ACN)](BF ₄) ₂ obtenida.	301
Figura 7.62. Espectro ¹³ C-RMN (126 MHz) en CD ₃ CN de la muestra de [Fe(L ⁵ pz)(ACN)](BF ₄) ₂ obtenida.	301
Figura 7.63. Espectro DEPT en CD ₃ CN de la muestra de [Fe(L ⁵ pz)(ACN)](BF ₄) ₂ obtenida.	302
Figura 7.64. Espectro del LED de 450 nm empleado en las fotólisis de [9-NO] ²⁺ , [10-NO] ²⁺ y [11-NO] ²⁺ .	313

Índice de esquemas

Esquema 1.1. Biosíntesis de NO en mamíferos.....	9
Esquema 2.1. Estructura del ligando tridentado Me ₃ [9]aneN ₃	23
Esquema 2.2. Estructuras de los ligandos L ²	24
Esquema 2.3. Estructuras de los ligandos cyclampy y L ⁵ py.....	28
Esquema 2.4. Estructura del complejo [4-NO] ³⁺	29
Esquema 2.5. Representación esquemática para los isómeros <i>symm</i> (panel izquierdo) y <i>asymm</i> (panel derecho) de [5-NO] ³⁺	43
Esquema 2.6. Numeración de átomos en [5-NO] ³⁺ para asignación de espectros RMN.....	43
Esquema 3.1. Estructura del ligando tris(1-pirazolil)metano.....	73
Esquema 3.2. Estructura de los ligandos MeObpy, bpy y bpym.....	73
Esquema 3.3. Vía de síntesis para la aislación de los nitrocomplejos [6-NO ₂] ⁺ y [8-NO ₂] ⁺	74
Esquema 3.4. Vía de síntesis para la aislación del nitrocomplejo [7-NO ₂] ⁺	75
Esquema 3.5. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [6-NO ₂](ClO ₄).....	89
Esquema 3.6. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O.....	94
Esquema 3.7. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O.....	97
Esquema 3.8. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN.....	120
Esquema 3.9. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [7-NO] ³⁺	124
Esquema 3.10. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [8-NO](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O.....	127
Esquema 5.1. Vía de síntesis para los compuestos [Fe(L ⁵)(NO)](X) ₂	195
Esquema 7.1. Reacción correspondiente a la obtención de tpm (se omiten pasos de <i>work-up</i>).	249
Esquema 7.2. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹ H-RMN de tpm.....	250
Esquema 7.3. Reacciones para la obtención de bpym (se omiten pasos de <i>work-up</i>).....	251
Esquema 7.4. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹ H-RMN de bpym.....	252
Esquema 7.5. Síntesis de Me[9]aneN ₃	253
Esquema 7.6. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de Me[9]aneN ₃	256
Esquema 7.7. Síntesis de 2-(clorometil)pirazina – a : NaOH, reflujo, 8 h – b : EtOH, H ₂ SO ₄ (cat.), Ar, reflujo, 8 h – c : LiAlH ₄ / THF anhidro, Ar, 0 °C, 20 min – d : SOCl ₂ / DCM anhidro, Ar, reflujo, 1h. Purificación por columna de sílica (n-hexano/AcOEt 8:2). Caracterización mediante TLC, ¹ H/ ¹³ C NMR y DEPT-135.....	261
Esquema 7.8. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹ H-RMN del ácido 2-pirazincarboxílico.....	262
Esquema 7.9. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN del pirazin-2-carboxilato de etilo.....	263
Esquema 7.10. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de la 2-(hidroximetil)pirazina.....	265

Esquema 7.11. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de la 2-(clorometil)pirazina.	267
Esquema 7.12. Síntesis A de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina. – a : H ₂ O ₂ 30 % / AcOH, 80 °C, 24 h – b : H ₂ SO ₄ (c) / HNO ₃ (f), 105 °C, 2 h – c : MeO ⁻ Na ⁺ /MeOH, 60 °C, 20' – d : (CH ₃ CO) ₂ O, 110 °C, 4 h – e : HCl 2 M, 70 °C, 2 h – f : SOCl ₂ / DCM anhidro, T ambiente, 1 h. Purificación del producto final por columna de sílica (n-hexano/AcOEt 7:3).	269
Esquema 7.13. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹ H-RMN de la 2-metilpiridina.	269
Esquema 7.14. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹ H-RMN del 2-metil-4-metoxipiridina N-óxido.	271
Esquema 7.15. Síntesis B de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina – a : LiAlH ₄ / THF anhidro, Ar, 0 °C, 1h – b : SOCl ₂ / DCM anhidro, T ambiente, 1h. Purificación por columna de sílica (n-hexano/AcOEt 7:3). Caracterización mediante TLC, ¹ H/ ¹³ C RMN, DEPT-135, ESI-MS y GC-MS.	272
Esquema 7.16. Numeración para la asignación de señales de RMN del 2-(clorometil)-4-metoxipiridina.	274
Esquema 7.17. Obtención de L ⁵ pz.	276
Esquema 7.18. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de L ⁵ pz (1-metil-4,7-bis(pirazin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclonoanano).	278
Esquema 7.19. Primer intento de obtención de L ⁵ MeOpy mediante sustitución en medio acuoso.	280
Esquema 7.20. Síntesis de L ⁵ MeOpy en medio orgánico.	283
Esquema 7.21. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de L ⁵ MeOpy (1,4-bis(4-metoxipiridin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano).	284
Esquema 7.22. Primer intento de obtención de L ⁵ dMeOpy, mediante sustitución en medio acuoso.	287
Esquema 7.23. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de L ⁵ dMeOpy (1,4-bis((3,4-dimetoxipiridin-2-il)metil)-7-metil-1,4,7-triazaciclonoanano).	290
Esquema 7.24. Síntesis de L ⁵ dMeOpy en medio orgánico.	294

Índice de tablas

Tabla 1.1. Longitudes de enlace y frecuencias de estiramiento N-O para NO^+ , NO^\bullet , HNO , NO^-	6
Tabla 1.2. Promedios y desvíos estándar de frecuencias de estiramiento N-O y parámetros geométricos para un conjunto de compuestos $\{\text{MNO}\}^6$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ e Ir .	15
Tabla 1.3. Promedios y desvíos estándar de frecuencias de estiramiento N-O y parámetros geométricos para un conjunto de compuestos $\{\text{MNO}\}^7$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$.	16
Tabla 1.4. Promedios y desvíos estándar de frecuencias de estiramiento N-O y parámetros geométricos para un conjunto de compuestos $\{\text{MNO}\}^7$ con $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir .	17
Tabla 2.1. Parámetros termodinámicos utilizados para construir los diagramas de Pourbaix de la Figura 2.1 ($T = 298 \text{ K}$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$).	24
Tabla 2.2. Distancias, ángulos y $\nu(\text{N}_1\text{-O})$ para $[\text{4-NO}]^{3+}$ y $[\text{4-NO}]^{2+}$ (DFT, agua, PCM).	31
Tabla 2.3. Asignación del espectro electrónico de $[\text{4-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{pH} = 2,03$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	33
Tabla 2.4. Asignación del espectro electrónico de $[\text{4-NO}]^{2+}$ en agua ($\text{pH} = 2,03$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	36
Tabla 2.5. Distancias, ángulos y $\nu(\text{N}_1\text{-O})$ para $[\text{4-HNO}]^{2+}$ y $[\text{4-NO}]^+$ (DFT, agua, PCM).	39
Tabla 2.6. Asignación del espectro electrónico deconvolucionado de $[\text{4-HNO}]^{2+}$ en agua ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	41
Tabla 2.7. Asignación del espectro electrónico deconvolucionado de $[\text{4-NO}]^+$ en agua ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	42
Tabla 2.8. Asignación de señales alifáticas de $[\text{5-NO}]^{3+}$.	45
Tabla 2.9. Lista de señales correspondientes a los grupos metileno del anillo $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ en $[\text{5-NO}]^{3+}$.	46
Tabla 2.10. Asignación de señales aromáticas de $[\text{5-NO}]^{3+}$.	46
Tabla 2.11. Señales del espectro ESI-MS(+) de $[\text{5-NO}](\text{PF}_6)_3$ ($[\text{5-NO}]^{3+} = [\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{ORu}]^{3+}$) determinado en una mezcla agua/ACN.	48
Tabla 2.12. Distancias, ángulos e información vibracional seleccionada (DFT, PCM) para las diferentes especies $[\text{5-NO}]^{n+}$ (B3LYP/def2TZVP).	49
Tabla 2.13. Asignación del espectro electrónico de $[\text{5-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{pH} = 2,0$, $I = 1 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	51
Tabla 2.14. Asignación del espectro electrónico de $[\text{5-NO}_2]^+$ de la Figura 2.26.	53
Tabla 2.15. Parámetros cinéticos y termodinámicos correspondientes al proceso de la Ecuación 2.17.	56
Tabla 2.16. Parámetros de activación de $[\text{5-NO}]^{3+}$ a pH fijo.	57
Tabla 2.17. Potenciales de reducción correspondientes al proceso $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ para los compuestos basados en $\text{L}^3 = \text{Me}[9]\text{aneN}_3 + [\text{5-NO}]^{3+/2+}$.	58
Tabla 2.18. Asignación del espectro electrónico de $[\text{5-NO}]^{2+}$ en agua ($\text{pH} = 5,53$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	61
Tabla 2.19. Asignación del espectro electrónico de $[\text{5-NO}]^+$ en ACN ($I = 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, $T = 243 \text{ K}$).	64
Tabla 2.20. Asignación del espectro electrónico de $[\text{5-HNO}]^{2+}$ en agua ($\text{pH} = 5,11$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).	68
Tabla 2.21. Parámetros termodinámicos utilizados para construir los diagramas de Pourbaix de la Figura 2.41 ($T = 298 \text{ K}$, $I = 1 \text{ M NaCl}$).	69

Tabla 3.1. Datos cristalográficos del análisis por DRX de los monocristales de [6-NO ₂](ClO ₄), [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O y [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O.	77
Tabla 3.2. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de [6-NO ₂] ⁺ , [7-NO ₂] ⁺ y [8-NO ₂] ⁺ obtenidas por DRX de monocristales y cálculos de DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM). 82	
Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de [6-NO ₂] ⁺ , [7-NO ₂] ⁺ y [8-NO ₂] ⁺ optimizadas por DFT en vacío (B3LYP, def2TZVP).	83
Tabla 3.4. Frecuencias experimentales y calculadas para [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O.....	86
Tabla 3.5. Frecuencias experimentales y calculadas para [6-NO ₂](ClO ₄).	86
Tabla 3.6. Frecuencias experimentales y calculadas para [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O.	87
Tabla 3.7. Señales correspondientes a los modos vibracionales del fragmento {RuNO ₂ }.....	88
Tabla 3.8. Asignación de señales de RMN de [6-NO ₂](ClO ₄) en CD ₃ CN.	90
Tabla 3.9. Asignación de señales de RMN de [7-NO ₂](ClO ₄)·H ₂ O en CD ₃ CN.	94
Tabla 3.10. Asignación de señales de RMN de [8-NO ₂](ClO ₄)·2H ₂ O en CD ₃ CN.	98
Tabla 3.11. Asignación del espectro electrónico de [6-NO ₂] ⁺ de la Figura 3.36.	103
Tabla 3.12. Asignación del espectro electrónico de [7-NO ₂] ⁺ de la Figura 3.37.	104
Tabla 3.13. Asignación del espectro electrónico de [8-NO ₂] ⁺ de la Figura 3.38.	105
Tabla 3.14. Datos cristalográficos del análisis por DRX de los monocristales de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN, [7-NO](ClO ₄) ₃ ·3CH ₃ CN y [8-NO](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O.....	107
Tabla 3.15. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de [6-NO] ³⁺ , [7-NO] ³⁺ y [8-NO] ³⁺ obtenidas por DRX de monocristales y cálculos de DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM).	111
Tabla 3.16. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de [6-NO] ³⁺ , [7-NO] ³⁺ y [8-NO] ³⁺ optimizadas por DFT en vacío (B3LYP, def2TZVP).	111
Tabla 3.17. Parámetros estadísticos de las poblaciones de {RuNO} ⁶ hexacoordinados analizadas junto a los parámetros estructurales de [6-NO] ³⁺ , [7-NO] ³⁺ y [8-NO] ³⁺	115
Tabla 3.18. Listado de parámetros estructurales seleccionados en compuestos {RuNO} ⁶	116
Tabla 3.19. Números de onda de estiramiento de NO en [6-NO] ³⁺ , [7-NO] ³⁺ y [8-NO] ³⁺	118
Tabla 3.20. Asignación de señales de RMN de [6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN en CD ₃ CN.	120
Tabla 3.21. Comparación de señales de RMN- ¹³ C de [6-NO] ³⁺ vs. [6-NO ₂] ⁺ (CD ₃ CN). En rojo se indican las correspondientes a L ² = bpy.	122
Tabla 3.22. Asignación de señales de RMN de [7-NO] ³⁺ en D ₂ O.....	125
Tabla 3.23. Asignación de señales de RMN de [8-NO](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O en CD ₃ CN.	128
Tabla 3.24. Asignación del espectro electrónico de [6-NO] ³⁺ de la Figura 3.72.	133
Tabla 3.25. Asignación del espectro electrónico de [7-NO] ³⁺ de la Figura 3.73.	134
Tabla 3.26. Asignación del espectro electrónico de [8-NO] ³⁺	135
Tabla 3.27. Valores de K _{eq} y pH equimolar determinados para los sistemas [6-NO] ³⁺ /[6-NO ₂] ⁺ , [7-NO] ³⁺ /[7-NO ₂] ⁺ y [8-NO] ³⁺ /[8-NO ₂] ⁺ a T = 298 K, I = 1,0 M (NaCl).....	138
Tabla 3.28. Parámetros cinéticos y termodinámicos correspondientes al proceso de la Ecuación 2.17 para los complejos de fórmula [Ru(tpm)(L ²)NO] ³⁺ . Condiciones: I = 1,0 M (NaCl), T = 298 K.	139
Tabla 3.29. Parámetros de activación correspondientes a k ₁ para los complejos de fórmula [Ru(tpm)(L ²)NO] ³⁺	141
Tabla 3.30. Parámetros de activación correspondientes a k ₁ para los complejos de fórmula [Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(L ²)NO] ³⁺	142

Tabla 3.31. Parámetros cinéticos y termodinámicos correspondientes al proceso de la Ecuación 2.2 para los complejos de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)\text{NO}]^{3+}$. Condiciones: $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$.	144
Tabla 3.32. Potenciales de reducción correspondientes al proceso $\{\text{RuNO}\}^6 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^7$ para los compuestos basados en $\text{L}^3 = \text{tpm}$.	149
Tabla 3.33. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-NO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 $0,05 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$).	159
Tabla 3.34. Asignación del espectro electrónico de $[\text{7-NO}]^{2+}$ en agua (HCl $0,02 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$).	160
Tabla 3.35. Asignación del espectro electrónico de $[\text{8-NO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 2 M , $T = 298 \text{ K}$).	160
Tabla 3.36. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-HNO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 $0,05 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$).	163
Tabla 3.37. Asignación del espectro electrónico de $[\text{7-HNO}]^{2+}$ en agua (HCl $0,02 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$).	164
Tabla 3.38. Asignación del espectro electrónico de $[\text{8-HNO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 2 M , $T = 298 \text{ K}$).	164
Tabla 3.39. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-NO}]^+$ en agua (NaOH $0,02 \text{ M}$, $\text{pH} = 12,32$, $T = 298 \text{ K}$).	166
Tabla 3.40. Asignación del espectro electrónico de $[\text{7-NO}]^+$ en agua (NaOH $0,01 \text{ M}$, $\text{pH} = 12,02$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$).	166
Tabla 3.41. Asignación del espectro electrónico de $[\text{8-NO}]^+$ en agua (NaOH $0,027 \text{ M}$, $\text{pH} = 12,43$, $T = 298 \text{ K}$).	167
Tabla 3.42. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-NO}]^{2+/+}$, $[\text{7-NO}]^{2+/+}$ y $[\text{8-NO}]^{2+/+}$ optimizadas por DFT en agua (PCM, B3LYP, def2TZVP).	169
Tabla 3.43. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-HNO}]^{2+}$, $[\text{7-HNO}]^{2+}$ y $[\text{8-HNO}]^{2+}$ optimizadas por DFT en agua (PCM, B3LYP, def2TZVP).	169
Tabla 3.44. Potenciales de reducción correspondientes a los procesos $\{\text{RuNO}\}^6 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8$ para los compuestos basados en $\text{L}^3 = \text{tpm}$ en agua ($I = 1,0 \text{ M}$ NaCl, $T = 298 \text{ K}$).	171
Tabla 4.1. Información electroquímica para complejos <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{NO})]^{n+}$.	176
Tabla 4.2. Información electroquímica extendida condensando diversos complejos octaédricos del tipo $\{\text{RuNO}\}^6$ obtenidos de la literatura.	178
Tabla 4.3. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), $0,209 \text{ V}$ vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa para las cuplas $[\text{2-NO}]^{n+}$ y $[\text{3-NO}]^{n+}$ utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia.	181
Tabla 4.4. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), $0,209 \text{ V}$ vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa para las cuplas $[\text{4-NO}]^{n+}$ a $[\text{8-NO}]^{n+}$ utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia.	181
Tabla 4.5. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), $0,209 \text{ V}$ vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa para otras cuplas utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia. En esta tabla los potenciales predichos no están expresados vs. la referencia, sino que se comparan contra la primera columna (tienen sumado el potencial de la referencia).	183
Tabla 4.6. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), $0,209 \text{ V}$ vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia.	184

Tabla 4.7. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. ENH, en V) experimentales y predichos en acetonitrilo utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia.....	185
Tabla 4.8. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (E° vs. ENH, en V) experimentales y predichos en acetonitrilo utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia.....	185
Tabla 4.9. Valores de pK_a experimentales y predichos para especies $\{\text{RuHNO}\}^8$	188
Tabla 4.10. Valores de pK_{eq} experimentales y predichos para especies $\{\text{RuNO}\}^6$	188
Tabla 5.1. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[\text{9-NO}]^{2+}$ y $[\text{10-NO}]^{2+}$ obtenidas por DRX de monocristales y cálculos de DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM). Se incluye también $[\text{11-NO}]^{2+}$ calculado por DFT.	198
Tabla 5.2. Asignación de señales de ESI-MS extraídas de los espectros de $[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2$, $[\text{10-NO}](\text{BF}_4)_2$, $[\text{10-NO}](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{11-NO}](\text{BF}_4)_2$	199
Tabla 5.3. Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de la Figura 5.18	209
Tabla 5.4. Valores de δ y $ \Delta E_Q $ determinados para otros complejos $\{\text{FeNO}\}^7$ hexacoordinados de bajo espín ($S = \frac{1}{2}$), junto a los parámetros geométricos relevantes d (Fe-NO) y θ (FeNO).....	210
Tabla 5.5. Parámetros del Hamiltoniano de espín obtenidos del ajuste de los espectros EPR de $[\text{9-NO}]^{2+}$, $[\text{10-NO}]^{2+}$ y $[\text{11-NO}]^{2+}$. La incerteza de los elementos diagonales de \mathbf{g} se encuentra entre 3 y 6×10^{-5} . Para Δg , ca. 1×10^{-4} , y g_{av} , entre 3 y 5×10^{-5} . La raíz del error cuadrático medio de cada ajuste (RMSD) se encontró entre 1 y 2×10^{-3}	214
Tabla 5.6. Composiciones del SOMO calculadas mediante COT a partir de un cálculo <i>single point</i> de TD-DFT (def2TZVP/B3LYP) en ACN.	216
Tabla 5.7. Números de onda de estiramiento de NO en $[\text{9-NO}]^{2+}$, $[\text{10-NO}]^{2+}$ y $[\text{11-NO}]^{2+}$	218
Tabla 5.8. Números de onda de estiramiento de NO de otros compuestos $\{\text{FeNO}\}^7$ de bajo espín.	218
Tabla 5.9. Asignación del espectro electrónico de $[\text{9-NO}]^{2+}$ de la Figura 5.27	223
Tabla 5.10. Asignación del espectro electrónico de $[\text{10-NO}]^{2+}$ de la Figura 5.28	224
Tabla 5.11. Asignación del espectro electrónico de $[\text{11-NO}]^{2+}$ de la Figura 5.29	225
Tabla 5.12. Potenciales de reducción E_{67}° y E_{78}° , correspondientes a los procesos $\{\text{FeNO}\}^6 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^8$, obtenidos a partir de los valores de $E_{1/2}$ de los voltagramas en ACN.	227
Tabla 5.13. Potenciales de reducción E_{67}° y E_{78}° correspondientes a los procesos $\{\text{FeNO}\}^6 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^8$ calculados por DFT utilizando tanto $[\text{1-NO}]^{n+}$ como $[\text{9-NO}]^{n+}$ como referencias, junto a los valores experimentales encontrados.	228
Tabla 5.14. Parámetros de los diagramas de Pourbaix en agua de $[\text{9-NO}]^{2+}$, $[\text{10-NO}]^{2+}$ y $[\text{11-NO}]^{2+}$: E_{67}° , E_{78}° (pH=0), E_{78}° (pH=14), pK_a de HNO y $E_v = E_{67}^\circ - E_{78}^\circ$ (pH=14), $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$	235
Tabla 5.15. Parámetros de los diagramas de Pourbaix en agua de $[\text{9-NO}]^{2+}$, $[\text{10-NO}]^{2+}$ y $[\text{11-NO}]^{2+}$ experimentales ($I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$) y calculados utilizando $[\text{9-NO}]^{2+}$ como referencia (B3LYP/def2TZVP).	237
Tabla 5.16. Parámetros redox en agua y en ACN de $[\text{9-NO}]^{2+}$ y $[\text{5-NO}]^{2+}$ a $T = 298 \text{ K}$	238
Tabla 7.1. Datos cristalográficos y de refinamiento para $\text{Me}[\text{9}] \text{aneN}_3 \cdot \text{HCl}$	257
Tabla 7.2. Condiciones de corrida del análisis mediante GC-MS del $\text{Me}[\text{9}] \text{aneN}_3$ obtenido.	261
Tabla 7.3. Condiciones de corrida del análisis mediante GC-MS de obtenido.	274
Tabla 7.4. Condiciones de corrida de CCDs de la muestra A	288

1. Capítulo 1

Introducción

1. El óxido nítrico (NO•)

El monóxido de nitrógeno (u óxido nítrico) es la molécula protagonista de esta Tesis, por lo que comenzaremos esta historia mostrando sus aspectos más relevantes, incluyendo su intrincada química, su relación con el medio ambiente, sus fascinantes roles biológicos y su participación en el ciclo natural del nitrógeno. Luego nos concentraremos en la química de coordinación del NO y su estudio como rama de la química bioinorgánica actual. Habiendo introducido los temas que motivan directamente el desarrollo de esta Tesis, así como también otros que brindan un contexto general, se definirán los objetivos principales de este trabajo y se comentará brevemente su estructura, de forma tal que el listado represente una guía de lectura.

2. El descubrimiento del NO como gasotransmisor y sus múltiples roles biológicos

El estudio de las propiedades de esta pequeña molécula ha motivado la publicación de una enorme cantidad de artículos científicos, sobre todo desde fines del siglo pasado, cuando se demostró su formación endógena y su inesperado rol como neurotransmisor a nivel fisiológico en mamíferos.¹ De hecho, este descubrimiento inauguró la subcategoría de gasotransmisores,^{2,3} ciertos compuestos dentro de la familia de gases endógenos de señalización que reúnen una serie de características específicas; considerándose actualmente también como tales a las moléculas CO y H₂S.^{4,5} El descubrimiento del óxido nítrico como molécula señalizadora en el sistema cardiovascular mereció el otorgamiento del Premio Nobel de Fisiología o Medicina en 1998 a R. F. Furchgott, L. J. Ignarro y F. Murad por sus trabajos independientes durante la década de los 80,⁶⁻⁸ no sin presentarse cierta controversia por la ausencia de S. Moncada entre los destinatarios del galardón, quien también contribuyó al hito.⁹ Desde la década de los 90, se han producido centenas de artículos de revisión e incluso libros con NO como protagonista; aquí se citan solo algunos de ellos.¹⁰⁻¹⁷

Las funciones del NO en sistemas biológicos son múltiples y frecuentemente presentan dicotomías, como por ejemplo la promoción o inhibición de la apoptosis celular.¹⁸ La complejidad de sus efectos fisiológicos surge de su participación en múltiples procesos bioquímicos de distinta manera, según su concentración, tipos de células intervinientes y su ubicación en los tejidos celulares.¹⁸ La ubicuidad del NO en el organismo también está relacionada con su capacidad para atravesar membranas celulares por difusión.¹⁵ Además de las ya mencionadas, el NO presenta muchas otras funciones relevantes en inmunología, oncología y neurociencias.¹ Entre otros roles, el NO actúa como vasodilatador en el sistema cardiovascular, agente antitumoral y antibacterial,¹ regulador de procesos inflamatorios y de motilidad del tracto gastrointestinal,¹⁹ regulador de diversos procesos en el sistema respiratorio,²⁰ y como mensajero retrógrado durante la potenciación a largo plazo,^{21,22} un proceso que refuerza la interacción entre neuronas asociado a la memoria y el aprendizaje. Otro aspecto relevante a destacar es su potencial papel en procesos de carcinogénesis, debido al daño al ADN y citotoxicidad de sus productos de oxidación.²³ Profundizaremos en las bases de la química de coordinación y la bioquímica que hacen posible estos procesos más tarde,²⁴ no sin antes examinar al NO y compuestos relacionados desde un punto de vista químico.

3. Química del NO

3.1. El NO y sus pares redox/ácido-base

Una breve descripción del enlace en NO según la teoría de orbitales moleculares (**Figura 1.1**) permite distinguir una característica fundamental: se trata de una especie paramagnética, que presenta un electrón desapareado ocupando un orbital antiligante π^* (2π).

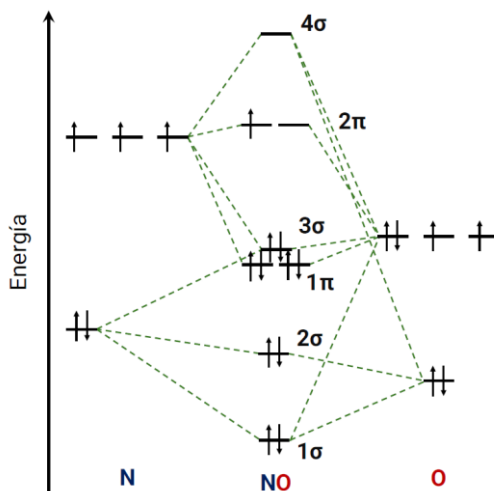


Figura 1.1. Diagrama esquemático de orbitales moleculares del NO. Adaptado de Ref. ²⁵

El orden de enlace resultante es de 2,5 y mediante EPR se determinó que el 60% de la densidad de espín rodea al núcleo de N,²⁶ lo que también se ve reflejado en el diagrama de la **Figura 1.1**, ya que el orbital 2π presenta mayor proporción de funciones $2p$ de N que de O. Su estado de espín doblete es el origen de una química redox muy rica, que inicialmente podemos describir en fase gaseosa mediante los procesos representados por las Ecuaciones 1.1 y 2.1.



La primera representa la reducción por un electrón del catión nitrosonio (NO^+) a óxido nítrico (NO^\bullet), mientras que la segunda, la subsiguiente reducción por un electrón de NO^\bullet para obtenerse el anión nitroxilo (NO^-). El óxido nítrico tiene una energía de ionización $I_1 = 9,26 \text{ eV}$, y una afinidad electrónica $E_{\text{ea}} = 0,024 \text{ eV}$,²⁶ las que se encuentran relacionadas con las Ecuaciones 1.1 y 2.1, respectivamente.

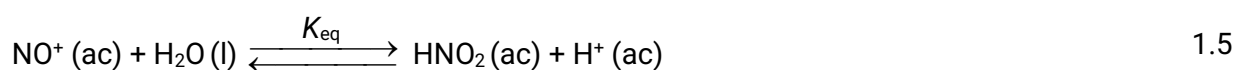
En medio acuoso, el sistema $\text{NO}^+/\text{NO}^\bullet/\text{NO}^-$ se vuelve mucho más complejo por interactuar químicamente con el solvente. A pesar de la aparente simplicidad que podría suponerse por tratarse de una molécula diatómica, no fue hasta inicios de este siglo que se determinaron sin ambigüedades los parámetros termodinámicos que gobiernan las concentraciones relativas de las especies intervinientes.²⁷⁻²⁹

Para describirlo, primero haremos un breve repaso por los procesos asociados a estos parámetros, para luego ahondar en las determinaciones en sí mismas. Para empezar, en este

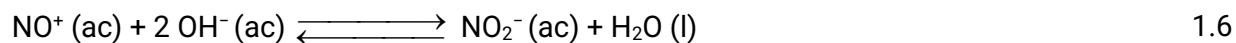
medio es posible definir los procesos mencionados arriba según las Ecuaciones 1.3 y 1.4, relacionadas a los potenciales de reducción E_1° y E_2° ,



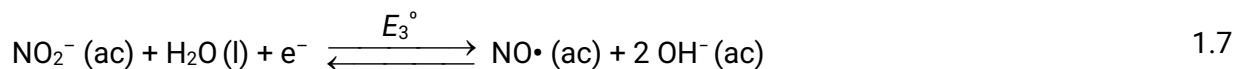
En términos de equilibrios ácido-base, es necesario considerar dos procesos. En primer lugar, el catión nitrosonio libre no es una especie predominante en agua, ya que da lugar a ácido nitroso (HNO_2) según la Ecuación 1.5 ($K_{\text{eq}} = 7 \times 10^7 \text{ M}$).³⁰ NO^+ solo puede estabilizarse en ácidos concentrados con alta actividad de ácido y baja actividad de agua (ej. H_2SO_4 60%),³⁰ por lo que en su forma libre tendría un tiempo de vida extremadamente corto en medios biológicos.²⁶



Definiendo $\text{pH} \gg \text{pK}_a(\text{HNO}_2) = 3,16$ a 25°C ,³¹ se obtendría predominantemente el anión nitrito (NO_2^-), siguiendo la reacción:



Por ende, en medios biológicos (a pH fisiológico) se tiene predominantemente nitrito ($\text{pK}_a(\text{HNO}_2) = 3,11$ a 37°C).³⁰ En medio fuertemente básico, NO_2^- puede reducirse a NO según:



En segundo lugar, es necesario considerar la protonación del anión nitroxilo para obtener HNO , llamado nitroxilo o azanona (IUPAC). El estudio de este compuesto también es biorrelevante debido a que presenta actividad a nivel fisiológico, con algunas funciones similares a las del NO y otras más diferenciadas. La Ecuación 1.8 describe el comportamiento del HNO como un ácido de Brønsted-Lowry:



También se puede considerar la reducción directa de NO^\bullet a HNO mediante un proceso PCET (*proton-coupled electron transfer*), según la Ecuación 1.9

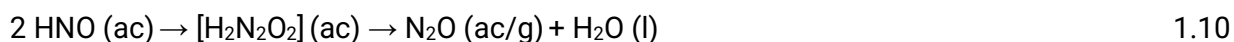


Vale la pena detenernos un momento en este punto para definir algunos conceptos que luego serán útiles. Un proceso PCET es aquel en el que hay cambios tanto en el contenido de electrones como en el de protones entre reactivos y productos.³² Este tipo de procesos son centrales para la eficiencia de conversiones energéticas tanto en química como en biología. Algunos ejemplos de reacciones PCET se encuentran en procesos muy importantes como la respiración, la fijación de N_2 , la fotosíntesis, la oxidación de agua o el establecimiento de potenciales trans-membrana.³² Varios de estos ejemplos son centrales en bioenergética y ocurren en los sitios activos de

enzimas, que son esencialmente complejos metálicos incorporados en matrices proteicas. Los procesos PCET permiten la acumulación de múltiples equivalentes redox necesarios para llevar a cabo reacciones multielectrónicas, desde aquellas correspondientes a sistemas más bien simples, como la reducción de MnO_4^- a Mn^{2+} frente a un reductor químico, hasta las de los más complejos, como las que ocurren en biomoléculas de múltiples sitios como el fotosistema II, donde se dan transferencias de largo alcance.

Para clarificar, la denominación de transferencia de electrones acoplada a protones (PCET) no implica necesariamente que esta comprenda un paso elemental concertado, aunque este último sí es un caso específico de proceso PCET de alta eficiencia energética (al evitarse intermediarios de relativamente alta energía). Cuando los protones y electrones se transfieren desde distintos orbitales del donador a distintos orbitales del aceptor en un solo paso de forma concertada, se denominan EPT (*electron-proton transfer*, o transferencia electrón-protón). A aquellos mecanismos en los que, en cambio, la transferencia de protón ocurre después de la transferencia electrónica, se los engloba bajo las siglas ET-PT (*electron transfer-proton transfer*).³²

Volviendo al sistema planteado en medio acuoso, revisemos ahora algunos valores para los parámetros E_1° , E_2° , E_3° y K_a (HNO), considerando que la caracterización completa de las especies HNO (ac) y NO^- (ac) en su forma libre es realmente complicada, pues dimerizan rápidamente en solución acuosa. La Ecuación 1.10 ($k = 8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)²⁸ representa la dimerización de HNO en el intermediario $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, conduciendo finalmente a la formación rápida de N_2O . El anión nitroxilo, a su vez, dimeriza convirtiéndose en hiponitrito ($\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$), que eventualmente conduce a $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, dando luego los mismos productos).



Es por esto por lo que fue necesario recurrir a la combinación de medidas experimentales directas con valores derivados de cálculos de estructura electrónica y ciclos termodinámicos para obtener el valor actualmente aceptado para la cupla correspondiente a la Ecuación 1.4.^{27,28}

Para la primera reducción (Ecuación 1.3), el potencial hallado es $E^\circ (\text{NO}^+/\text{NO}) = E_1^\circ = 0,99 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , NaCl 3 M (un potencial de referencia de +0,209 V frente a ENH, que utilizaremos a lo largo de esta tesis a partir de ahora).²⁹ Se trata de un potencial demasiado elevado como para considerar factible la conversión de NO^\bullet a NO^+ por distintos tipos de oxidantes en medios biológicos. La otra vía posible para el mismo cambio de estado de oxidación es la reducción directa de HNO_2 a NO , a $E^\circ (\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,787 \text{ V}$ vs. la misma referencia.³³

Para la segunda reducción E_2° se presentan dos valores según el estado de espín del anión nitroxilo: $E^\circ (\text{NO}/^3\text{NO}^-) = -1,02 \text{ V}$, o bien $E^\circ (\text{NO}/^1\text{NO}^-) = -1,92 \text{ V}$.²⁸ Esta diferencia se relaciona con la deprotonación de HNO en su estado fundamental (singlete), que en principio puede conducir a dos especies de muy diferente energía, $^1\text{NO}^-$ (singlete) o $^3\text{NO}^-$ (triplete):



El estado fundamental del anión nitroxilo es $^3\text{NO}^-$, lo que explica la gran diferencia entre las constantes de equilibrio asociadas a los dos procesos: $\text{p}K_a^s \approx 23$ (permitido por espín) y $\text{p}K_a^t \approx$

11,4 (prohibido por espín). En definitiva, la deprotonación de ${}^1\text{HNO}$ libre se da a un pH relativamente alto, predominando ${}^3\text{NO}^-$ a partir de aproximadamente $\text{pH} \approx 13,4$. En el mismo trabajo²⁸ se reportan potenciales (dependientes del pH) para la reducción de $\text{NO}\cdot$ a ${}^1\text{HNO}$ mediante el proceso PCET descrito en la Ecuación 1.9. A $\text{pH} = 7$, E° ($\text{NO}/{}^1\text{HNO}$) se estima en $-0,76$ V, también siguiendo la combinación de metodología experimental y teórica. Más tarde, este mismo potencial fue calculado en base a simulaciones de Montecarlo en solución acuosa, considerando las interacciones vía enlace de hidrógeno de ${}^1\text{HNO}$ con el medio. Mediante cálculos mecanocuánticos y el método estadístico numérico se corrigió el valor anterior a E° ($\text{NO}/{}^1\text{HNO}$) = $-0,370$ V.³⁴ Extrapolando a $\text{pH} = 0$ mediante Nernst, correspondería E° ($\text{NO}/{}^1\text{HNO}$) = $0,043$ V. También es necesario aclarar que, en contraste con la muy baja acidez en su estado fundamental, ${}^3\text{HNO}$ es un ácido fuerte: $\text{p}K_a$ (${}^3\text{HNO}/{}^3\text{NO}^-$) $\approx -1,8$.²⁸

Por último, se tiene $E_3^\circ = -0,669$ V para la reducción de NO_2^- a $\text{NO}\cdot$ en medio fuertemente básico,²⁶ en el que claramente la ventana de estabilidad del $\text{NO}\cdot$ es menor (respecto al medio ácido). A $\text{pH} = 0$, en la zona delimitada por los equilibrios con NO^+ y HNO , teóricamente esta sería $\Delta E \approx E_1^\circ - E^\circ$ ($\text{NO}/{}^1\text{HNO}$) = $0,95$ V, mientras que a $\text{pH} = 14$, en aquella delimitada por NO_2^- y ${}^3\text{NO}^-$, teóricamente $\Delta E \approx E_3^\circ - E^\circ$ ($\text{NO}/{}^3\text{NO}^-$) = $0,35$ V. Al intentar compatibilizar todos los parámetros termodinámicos en un único diagrama de Pourbaix usando ecuaciones de potencial vs. pH (que veremos y aplicaremos a especies coordinadas más tarde), se encuentran grandes discrepancias. Esto se debe probablemente a la mencionada inestabilidad inherente de varias de estas especies libres en agua, y a las distintas fuentes y formas de estimación de los datos, con métodos sólo teóricos, sólo experimentales o una combinación de ambas formas. La elusiva química del sistema no es casual con especies tan reactivas. Veremos más tarde que cuando se encuentran coordinadas a complejos metálicos es posible acceder a las medidas experimentales necesarias para estimar los diagramas de Pourbaix.

Nos queda por hacer un breve comentario sobre la especiación ácido-base en estado reducido (N en estado de oxidación +1). En sistemas biológicos, a valores de pH cercanos a la neutralidad, la especie predominante respecto de este equilibrio es ${}^1\text{HNO}$. Como se trata de una molécula pequeña y neutra, al igual que $\text{NO}\cdot$, debería ser capaz de atravesar libremente las membranas biológicas, lo que puede hacer que su papel fisiológico sea muy significativo.²⁸ Considerando los potenciales citados, es esperable que tanto $\text{NO}\cdot$ como HNO participen en procesos redox con biomoléculas donoras/aceptoras de electrones. Es decir, por el potencial de reducción menos negativo y la especiación ácido-base, es más probable que se obtenga ${}^1\text{HNO}$ en lugar de ${}^3\text{NO}^-$ en sistemas biológicos, con reductores moderados.

Para comprender de forma más completa la especiación en sistemas biológicos, también es necesario considerar la cinética de las reacciones planteadas. Para el proceso PCET de la Ecuación 1.13 (reducción $\text{NO}/{}^1\text{HNO}$) se predice una energía de reorganización elevada, lo que impacta en gran medida en su velocidad, haciéndolo muy lento.³⁰ La deprotonación de ${}^1\text{HNO}$ que conduce a ${}^3\text{NO}^-$ también ocurre de forma muy lenta, en este caso por la prohibición por espín. Esta es mediada por OH^- , por lo que la velocidad es dependiente del pH (Ecuación 1.14).³⁰

$$v = k[\text{HNO}][\text{OH}^-], \quad k = 5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad 1.14$$

Como consecuencia, en caso de formación de HNO o NO^- *in situ*, la vida media de cada uno resulta lo suficientemente larga como para que sean tratadas como especies independientes, y

no simplemente en equilibrio rápido. Resulta especialmente importante considerar la cinética del proceso cuando se encuentran coordinados a centros metálicos, ya que, si fuera muy lenta, una reducción de NO a NO⁻ coordinado podría eventualmente no conducir a HNO antes de que NO⁻ reaccione por otra vía, aun cuando el pK_a de HNO coordinado sea mayor que el pH fisiológico. Como el anión nitroxilo coordinado a Fe(II) presenta una configuración de capa cerrada, las barreras cinéticas asociadas a la interconversión HNO/NO⁻ deberían ser mucho menores que para las especies libres, lo que vuelve la determinación de los pK_a de HNO de compuestos biomiméticos extremadamente relevante. Continuaremos luego discutiendo tanto la química de coordinación como los roles fisiológicos de NO y HNO.

3.2. Estructura y espectroscopía de NO• y especies relacionadas

Volviendo al diagrama de la **Figura 1.1**, pueden construirse esquemas similares para NO⁺ y NO⁻. A medida que se tienen especies más reducidas, se van poblando orbitales de carácter antiligante. Así, para NO⁺, isoelectrónico con CO y CN⁻, el orden de enlace resultante es 3, y para NO⁻, isoelectrónico con O₂,¹ y también con estado fundamental triplete, 2. Esto resulta en mayores longitudes de enlace y menores números de onda (correspondientes a las frecuencias de estiramiento) conforme se avanza en la serie NO⁺ → NO• → NO⁻, como puede observarse en la **Tabla 1.1**.^{26, 35-37} *d*(N-O) aumenta en promedio ~0,1 Å y *v*_{NO} disminuye en el orden de ~400-550 cm⁻¹ por cada electrón incorporado. Aunque la incerteza informada para *v*_{NO} de ¹NO⁻ y ³NO⁻ es relativamente alta (~32-40 cm⁻¹),³⁶ es por lo menos un orden menor que la variación por el cambio de estado de oxidación.

Para HNO se presentan valores intermedios de *d*(N-O) y *v*_{NO}, ya que si bien el átomo de N comparte el estado oxidación formal de NO⁻ (+1), el incorporar un protón redistribuye la densidad electrónica en la molécula de manera tal que existe mayor población de OM ligantes y menor de antiligantes vs. su base conjugada. A su vez, en HNO *d*(N-H) = 1,06 Å,³⁸ ángulo HNO = 108,6°,³⁸ y *v*_{NH} = 1500 (torsión),³⁹ 2685 (estiramiento) cm⁻¹.³⁹

Tabla 1.1. Longitudes de enlace y frecuencias de estiramiento N-O para NO⁺, NO•, HNO, NO⁻

	NO ⁺	NO•	HNO	¹ NO ⁻	³ NO ⁻
<i>d</i> (N-O) / Å	1,06	1,151	1,211	1,262	1,267
<i>v</i> _{NO} / cm ⁻¹	2377	1904	1565	1492	1363
Ref.	26	35	37	36	36

3.3. Química en fase gaseosa del NO y aspectos medioambientales

En fase gaseosa, el NO• reacciona rápidamente con O₂ para dar NO₂ según la Ecuación 1.15 (autooxidación del NO•). Si se abre un tubo de NO (g) al aire, se verá fluir un gas marrón rojizo de olor irritante, muy tóxico y químicamente oxidante. Este es en realidad el dióxido de nitrógeno que se produce, ya que el óxido nítrico es en realidad incoloro. Es por esto que, para manipular NO• como tal, es necesario hacerlo desplazando una atmósfera inerte de N₂ o Ar (habiendo evacuado previamente todo el O₂ del circuito).

¹Esta relación explica el interés adicional por el estudio de la química de coordinación del anión nitroxilo, ya que algunos de sus complejos metálicos presentan analogías estructurales y electrónicas con los activadores biológicos del oxígeno.



Tanto NO^\bullet como NO_2^\bullet han sido considerados históricamente como contaminantes atmosféricos y suelen agruparse bajo la notación “ NO_x ”. La contaminación por NO_x de origen antropogénico (aproximadamente un 70% del total) es emitida por la combustión de biomasa en general (mayormente combustibles fósiles para transporte) y por actividad industrial. Las principales fuentes naturales son la actividad volcánica, descargas eléctricas atmosféricas, océanos y suelos (estos últimos principalmente por decaimiento biológico).⁴⁰

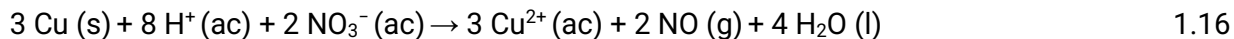
La emisión de NO_x es un tipo de contaminación primaria perteneciente al smog fotoquímico, que involucra un conjunto de procesos fotoquímicos activados mediante luz solar y las subsiguientes reacciones en fase gaseosa. En estas intervienen los denominados COVs (compuestos orgánicos volátiles) como contaminantes primarios, los que también incluyen al material particulado troposférico. Mediante estos procesos se obtiene ozono troposférico, nitrato de peroxiacilo (PAN) y aldehídos, contaminantes secundarios del smog fotoquímico. Los NO_x junto a SO_2 se oxidan en la tropósfera y con la humedad dan lugar a ácido nítrico y sulfúrico, los principales componentes de la lluvia ácida. Estos hechos representan grandes problemas ambientales, particularmente en conglomerados urbanos con alta actividad industrial que reciben gran cantidad de radiación solar.

El estudio de la química del NO en un contexto medioambiental es fundamental para resolverlos. Esta se encuentra enmarcada dentro de una fisicoquímica atmosférica muy compleja por la cantidad de procesos químicos y de transporte que ocurren en simultáneo. La amplitud de los primeros se encuentra evidenciada por la notación más abarcativa “ NO_y ”, que incluye también HNO_3 , HNO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 , PAN, NO_3^\bullet , RONO_2 (alquilnitratos), ROONO_2 (peroxialquilnitratos), NO_3^- (en aerosol) y HNO_4 (ácido peroxinítrico, el cual es un reservorio de NO_2^\bullet en la atmósfera mediante reacción con HO_2).⁴¹ Para resolver los modelos fisicoquímicos basados en ecuaciones diferenciales no lineales que surgen de estos fenómenos, frecuentemente se requieren métodos numéricos de integración como los de Runge-Kutta.⁴³

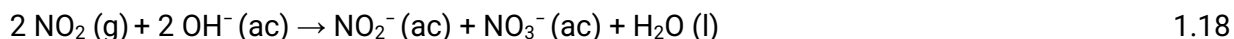
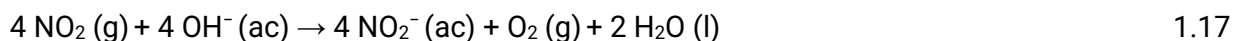
Volviendo a la oxidación de NO^\bullet (Ecuación 1.15), actualmente existen dos mecanismos generales aceptados.⁴⁴ Uno de ellos involucra la formación de un dímero $(\text{NO})_2$ que luego reacciona con O_2 en un segundo paso determinante de la velocidad, obteniéndose dos moléculas de NO_2^\bullet . El otro postula un primer paso de formación de NO_3^\bullet a partir de NO^\bullet y O_2 , para luego obtenerse NO_2^\bullet al ocurrir la reacción del intermediario con la segunda molécula de NO^\bullet . A temperatura ambiente y con alta presión de un gas que no participa químicamente en este proceso, como CO_2 , la primera alternativa resulta más probable.⁴⁵ Cuando se estudia el equilibrio químico de mezclas $\text{NO}^\bullet/\text{O}_2/\text{NO}_2^\bullet/\text{CO}_2$ incorporando una fase acuosa, el sistema se vuelve mucho más complejo debido a la numerosa cantidad de especies en solución.⁴⁶ Tanto la determinación experimental de solubilidades de estos sistemas como el estudio de la cinética de oxidación de NO^\bullet en presencia de CO_2 son relevantes para el desarrollo de sistemas de captura y almacenamiento de CO_2 , el gas que contribuye en aproximadamente 50% al calentamiento global actual respecto de las emisiones totales de GEI.⁴⁷

3.4. Obtención de NO

La reducción de ácido nítrico con cobre bajo atmósfera inerte permite obtener fácilmente NO(g) en el laboratorio, ocurriendo principalmente la reacción de la Ecuación 1.16 cuando el ácido se encuentra diluido.



No obstante, para producirse con mayor pureza y poder utilizarlo como reactivo para síntesis química existen múltiples vías, la mayoría involucrando la reducción de sales de nitrito con sales de Fe(II), Co(II) o Cu(II), con o sin presencia de haluros,⁴⁸ o bien mediante ioduro u óxido de cromo (III). Debido a la oxidación del NO por O₂ residual, estos métodos requieren el empleo estricto de una línea de Schlenk. Adicionalmente, la corriente de gas que se obtiene mediante estos contiene N₂ como impureza principal,⁴⁸ lo que, salvo contadas excepciones, no representará un problema al utilizarla en química de coordinación. Sin embargo, también puede contener NO₂ si la reducción es incompleta, que puede retenerse intercalando una trampa de NaOH sólido (seco) en el sistema de generación. En su lugar, el empleo de soluciones de NaOH se encontraría limitado porque a pH mayor que 13 ocurre oxidación de agua en O₂ (Ecuación 1.17),⁴⁹ y a pH 7-12, se requeriría el empleo de un *buffer* concentrado para asegurar la retención como NO₂⁻ y NO₃⁻ (Ecuación 1.18) por el eventual agotamiento de la base.⁴⁹



Alternativamente, el NO puro que se comercializa en cilindros de gas presurizado se obtiene industrialmente mediante la primera etapa del proceso Ostwald de producción de ácido nítrico (Ecuación 1.19). Esta comprende la oxidación de amoníaco en presencia de catalizadores metálicos a aproximadamente 900 °C y 8 atm.



Para utilizar el NO de estos cilindros también es conveniente intercalar una trampa de NaOH sólido, ya que existe una vía de descomposición del NO en múltiples óxidos de N (Ecuaciones 1.20 a 1.22) por ser inestable frente a la dismutación.³⁰ De esta manera se removerían los productos de descomposición salvo por el N₂O, por lo que se requeriría una purificación adicional por destilación en línea de vacío.

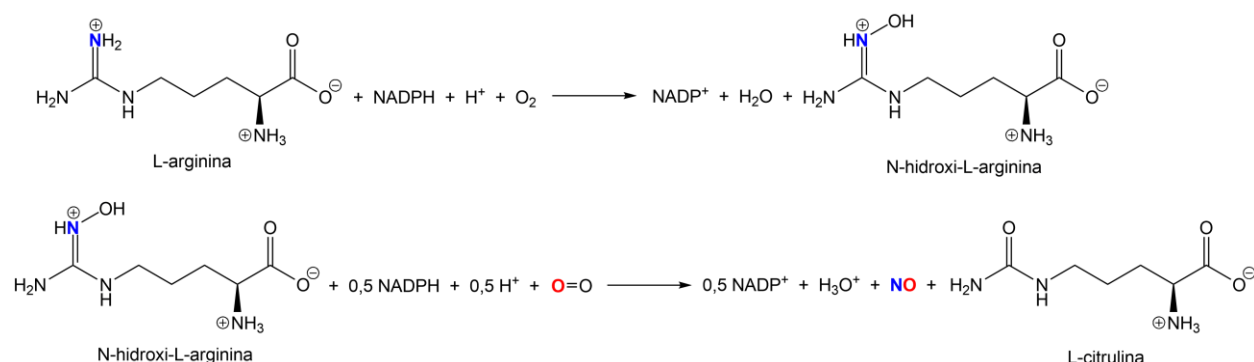


También existe una gran variedad de compuestos donores de NO• con aplicaciones biomédicas.⁵⁰ Estos incluyen compuestos orgánicos y complejos nitrosilados, a partir de los cuales y mediante luz, calor, reacciones químicas o interacciones enzimáticas según el caso, es posible liberar NO *in situ*.

4. La participación del NO en procesos bioquímicos

4.1. Biosíntesis del NO: la enzima NO sintasa (NOS)

El NO endógeno se biosintetiza a partir del aminoácido L-arginina, catalizado por la enzima NO sintasa (NOS).⁵¹ El proceso comprende la oxidación de L-arginina por 5 electrones (**Esquema 1.1**),⁵² involucrando una serie de cofactores en sitios activos específicos en la enzima, como el complejo Ca^{2+} /calmodulina, el grupo hemo, FAD (dinucleótido de flavina adenina), BH4 (tetrahidrobiopterina) y riboflavina-5'-fosfato.¹⁴ Inicialmente se obtiene N-hidroxi-L-arginina como intermediario oxidado, reduciéndose O_2 y oxidándose NADPH C-terminal. En un segundo paso, el intermediario continúa oxidándose a L-citrulina de forma análoga, con la formación concomitante de NO.⁵³ El átomo de nitrógeno en el NO biosintetizado proviene del grupo guanidinio del aminoácido, mientras que el de oxígeno, del O_2 .¹⁴ El mecanismo catalítico involucra el transporte de electrones mediante las flavinas desde el NADPH hacia el grupo hemo, donde ocurre la reducción de O_2 . La calmodulina conecta dos dominios de NOS, permitiendo esta transferencia de electrones.⁵³ El producto de oxidación del **Esquema 1.1**, la L-citrulina, puede ser reconvertida a L-arginina como parte del ciclo metabólico normal del nitrógeno en mamíferos.¹⁴



Esquema 1.1. Biosíntesis de NO en mamíferos.

Conforme al consenso actual, existen al menos tres isoformas de NOS con diferencias estructurales: NOS I, NOS II y NOS III. Básicamente, cada una de estas isoformas se encuentra asociada a distintos conjuntos de funciones fisiológicas del NO. Con estructuras a medida y ubicadas en sitios específicos, responden a distintos estímulos y producen NO (y otras especies oxigenadas reactivas) en diferentes cantidades. Las estructuras primarias de estas tres isoformas presentan un 51 a 57 % de homología, y en todos los casos se requiere la formación de dímeros para su funcionamiento. NOS I y NOS III producen NO en concentraciones bajas y similares ante ciertos estímulos, a veces activadas por Ca^{2+} /calmodulina; la diferencia yace en que NOS I (161 kDa) no se encuentra anclada en la membrana plasmática, mientras que NOS III (133 kDa), sí. En cambio, NOS II responde a estímulos externos (por ejemplo, lipopolisacáridos de bacterias) produciendo más de 20 veces las cantidades de I y III. En este sentido, NOS II presenta una respuesta inmunológica inespecífica a diversos microorganismos patógenos. Como parte de una respuesta inflamatoria, también se encuentra asociada a enfermedades basadas en inflamaciones crónicas, con efectos nocivos que pueden tener que ver con concentraciones tóxicas de NO.

Mientras tanto, NOS I responde a una mayor variedad de funciones, como la señalización en el tracto gastrointestinal, la relajación de esfínteres, la erección peneana, la plasticidad sináptica y la modulación de las respuestas al glutamato. NOS III se encuentra asociada a la regulación de la presión sanguínea y de la actividad de plaquetas,¹⁴ pudiendo también producir H_2O_2 o $\cdot\text{O}_2^-$, dependiendo de la disponibilidad de L-arginina y BH4. Cuando no es posible producir NO, H_2O_2 también puede actuar como molécula señalizadora, involucrando a la enzima ciclo-oxigenasa y canales de K^+ .⁵⁴ El peróxido de hidrógeno también regula la actividad de plaquetas mediante un efecto sinérgico con NO.⁵⁵

Adicionalmente, se ha propuesto otra vía de biosíntesis de NO que involucra la reacción de NO_2^- con deoxihemoglobina en áreas bajo hipoxia (deficiencia de O_2) a través de un mecanismo muy complejo y no del todo conocido.⁵⁶

4.2. Las principales vías de acción del NO en sistemas biológicos

Como se mencionó antes, el NO es capaz de difundir a través de las membranas celulares. Esto se debe en parte gracias su muy baja polaridad (0,15 Debye),³⁰ resultado de una compensación entre la mayor densidad de spin sobre N y la mayor electronegatividad de O. La solubilidad en medio acuoso es similar a la del O_2 , siendo $1,9 \text{ mM atm}^{-1}$ a 25°C y $1,4 \text{ mM atm}^{-1}$ a 37°C . Es varias veces más soluble en solventes orgánicos de baja polaridad, como ciclohexano ($15,0 \text{ mM atm}^{-1}$ a 25°C), lo que explica su difusión a través de membranas celulares desde el citoplasma, a una velocidad de $50 \mu\text{m s}^{-1}$.³⁰ Relacionado al transporte de NO se encuentra el rol de centros de hierro hémico férrico, que son más lábiles que aquellos de hierro ferroso (profundizaremos luego en las distinciones entre estados de oxidación de fragmentos MNO). Esto se debe al involucramiento de al menos tres estados electrónicos durante la formación/ruptura del enlace del NO al centro férrico.⁵⁷ La labilidad resultante es un factor clave para el transporte biológico de NO en plataformas de grupos hemo férricos.⁵⁷ En última instancia, la eficacia de la señalización por NO dependerá de la ubicación, velocidad de producción y concentración local de NO, donde esta última es una función compleja de sus velocidades de formación, consumo, difusión y partición entre los medios intra y extracelulares y las membranas lipídicas.⁵⁸

El NO presenta distintos roles fisiológicos según su concentración. En muy bajas concentraciones (nM) actúa como vasodilatador y neurotransmisor.²⁴ En cambio, bajo ciertas condiciones de estrés y/o enfermedad como inflamaciones crónicas y *shock* séptico, el sistema inmunológico produce NO para combatir patógenos, en concentraciones elevadas (μM), pero que también pueden resultar tóxicas para el organismo. En estas condiciones y en presencia de oxidantes como O_2 o O_2^- , los productos de oxidación como NO_2 , ONOO^- (peroxinitrito) o N_2O_3 también son citotóxicos, dado que pueden incidir daños a macromoléculas como ADN (pudiendo causar carcinogénesis),¹⁵ proteínas o fosfolípidos constituyentes de las paredes celulares.

Relacionados a estas dos funciones pueden citarse dos ejemplos. A bajas concentraciones, la administración de mezclas NO/ O_2 se utiliza como agente terapéutico para la hipertensión pulmonar (terapia de inhalación). Esta es posible a 10 ppm o menos de NO debido a que la Ecuación 1.23 es de segundo orden en NO y primer orden en O_2 , generándose lentamente muy bajas concentraciones de NO_2 .¹⁷ A concentraciones elevadas de NO se explota la promoción de la apoptosis celular contra bacterias: se ha demostrado que puede utilizarse como antibiótico

tópico frente a bacterias *Gram*-negativas a partir de su liberación *in situ* irradiando un gel conteniendo un nitrosilo de manganeso (fotoliberador de NO).⁵⁹

La enzima guanilato ciclasa soluble en agua (sGC, **Figura 1.2**)⁶⁰⁻⁶⁴ es el principal sensor y receptor primario y universal del NO en mamíferos.²⁴ Se trata de un heterodímero de cuatro dominios cada uno: H-NOX (el que contiene el grupo hemo al cual se une el NO), PAS, CC y el dominio catalítico. La enzima actúa mediante un cambio conformacional en el dominio hémico que activa el dominio catalítico. El primero se origina con la unión del NO al sitio hémico axial, lo que genera la ruptura del enlace proximal Fe-His mediante un fuerte efecto σ -*trans* del NO. El dominio catalítico convierte GTP en cGMP, induciendo la vasodilatación y transducción de señales nerviosas que dan lugar a los múltiples roles del NO.⁵⁷

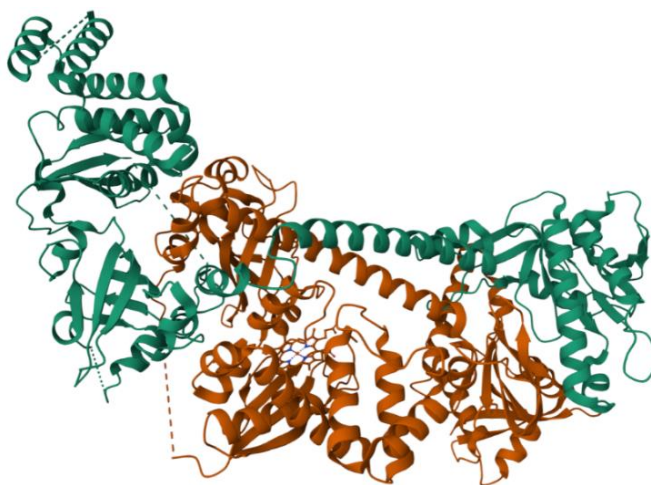


Figura 1.2. Estructura de guanilato ciclasa soluble (sGC) humana en estado no ligado.

La ruptura del enlace con el residuo histidínico fue estudiada en porfirinas de hierro modelo.⁵⁷ La combinación de técnicas espectroscópicas, estructurales y de simulación computacional permitió establecer que su origen es el carácter antienlazante del SOMO respecto de este, lo que se representa esquemáticamente en la **Figura 1.3**. En los sistemas estudiados, el SOMO se compone principalmente del orbital π^* del NO y d_{z^2} de Fe.⁵⁷ Este es un claro ejemplo en el que el estudio de la química de coordinación en complejos biomiméticos permite conocer el origen de las acciones biológicas de, en este caso, el NO. De hecho, la enorme variedad de estos roles que surgen a partir de la transducción de señales tiene que ver no solamente con la gran afinidad del NO por centros de hierro, que es similar a la de CO, sino con la muy baja afinidad cuando la posición proximal del sitio activo se encuentra ocupada, lo que no ocurre con el CO.²⁴ En otras palabras, el efecto σ -*trans* es responsable de la selectividad de la enzima.

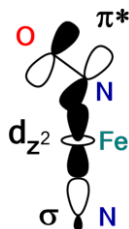


Figura 1.3. Representación esquemática del SOMO en el fragmento {FeNO} porfirínico y su carácter antienlazante respecto del enlace Fe-His.

Además de ocasionar la activación de sGC, el NO interacciona con otras metaloproteínas principalmente hémicas, como peroxidasas de mamíferos y la citocromo c oxidasa o complejo IV, que resulta inhibida por NO, teniendo un impacto en la respiración mitocondrial.⁵⁸ Otros blancos de acción del NO son tioles, proteínas tioladas y radicales libres.^{11 65} La reactividad con estos últimos es muy alta, con velocidades que suelen acercarse al límite de difusión para reacciones bimoleculares ($k_D \sim 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).³⁰ Un ejemplo biológicamente importante es la reacción con el anión superóxido, O_2^- , que conduce al anión peroxinitrito (Ecuación 1.24), cuya formación es relevante en la proximidad de células del sistema inmune y dentro de mitocondrias, por el daño químico antes mencionado, a biomoléculas como ADN.³⁰



Como en todo ciclo, también existen vías de consumo de NO con la finalidad de disminuir su concentración y alcanzar detoxificación.⁵⁷ En sistemas biológicos, estas reacciones se encuentran catalizadas también por enzimas que contienen hierro. En mamíferos, la degradación de NO ocurre mediante reacción con oxihemoglobina o mioglobina, obteniéndose NO_3^- .⁵⁷ Las células procariotas reducen NO a N_2O bajo condiciones anaeróbicas a través de NO reductasas (NOR) que contienen sitios activos de hierro tanto hémico como no hémico.⁶⁶ En presencia de oxígeno, en cambio, interviene la enzima NO dioxigenasa (por ejemplo, flavohemoglobina de *E. coli*), que cataliza la oxidación de NO a NO_3^- .⁶⁷ Profundizaremos acerca de las reacciones que involucran compuestos de nitrógeno en el superreino procariota en la próxima sección.

4.3. El ciclo del nitrógeno y las enzimas participantes: el rol del NO como intermediario redox

En la **Figura 1.4** se muestran esquemáticamente algunos de los procesos involucrados en el ciclo del nitrógeno, la mayoría de ellos catalizados enzimáticamente en bacterias y arqueas.⁶⁸⁻⁷¹

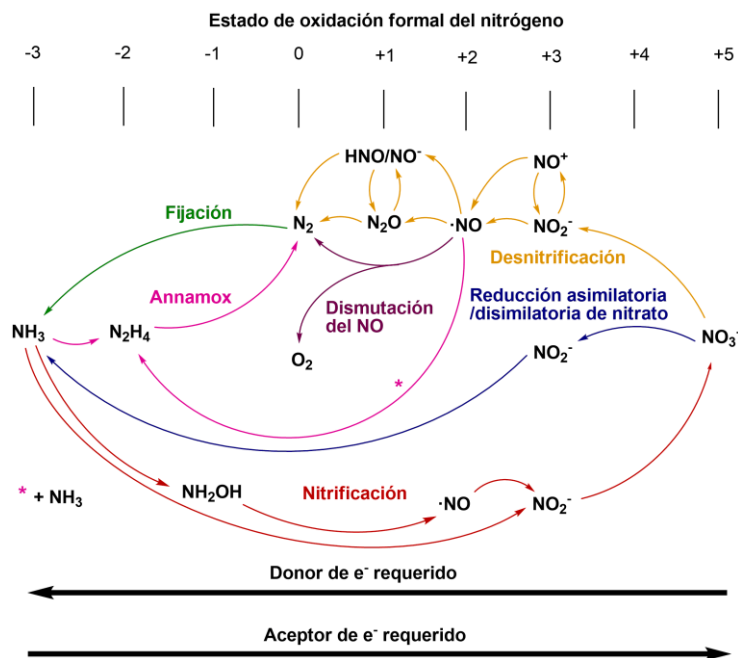


Figura 1.4. Representación esquemática del ciclo del nitrógeno bacteriano.

La fijación del N_2 se lleva a cabo naturalmente por la actividad de microorganismos diazótrofos mediante nitrogenasas. Aunque la mayor parte del N_2 atmosférico se vuelve biodisponible de esta manera, entre la tercera parte y la mitad de todo el nitrógeno fijo proviene de fertilizantes obtenidos mediante el proceso de Haber-Bosch, lo que representa un impacto enorme de la actividad humana en el ciclo natural.²⁵ Como solamente el 30-50 % se asimila en plantas,⁷² la proporción restante se encuentra biodisponible y se introduce en el ciclo del nitrógeno vía procesos de nitrificación y desnitrificación. Mediante lixiviación, se acumulan reservorios de nitrito y nitrato en cuerpos de agua, contribuyendo a la eutrofización e impactando negativamente en el medio ambiente.⁷² La mayor eficiencia en la utilización de fertilizantes no se busca solamente para mitigar este efecto, sino también para reducir las emisiones de N_2O (75% de estas provienen del manejo del suelo).⁴⁷ Obtenido mediante desnitrificación a partir de fertilizantes, el óxido nitroso es un gas de efecto invernadero de alto impacto (265 veces mayor que CO_2).⁴⁷ Adicionalmente, mediante la reducción asimilatoria de nitrato, los microorganismos también hacen biodisponible el nitrógeno oxidado de los fertilizantes, permitiendo procesos anabólicos en el reino vegetal (que ya se producen a partir del nitrógeno reducido mediante asimilación).⁷⁰ Algunos microorganismos también pueden regenerar N_2 mediante la oxidación anaeróbica de amonio (ANAMMOX, *anaerobic ammonium oxidation*). Por último, la dismutación del NO puede ser llevada a cabo mediante la enzima NOD (NO dismutasa), por ejemplo, en *Ca. M. oxyfera*.⁶⁹

Los procesos descritos ocurren en los sitios activos de las enzimas presentes en microorganismos, por lo que estudiar la química de coordinación asociada es fundamental para comprenderlos. El NO ocupa un rol central en el ciclo del nitrógeno, siendo un intermediario en los procesos de nitrificación y desnitrificación. También se han postulado otros intermediarios como NO^+ y HNO/NO^- coordinados a los sitios activos, lo que vuelve fundamental el estudio de procesos redox centrados en el ligando para fragmentos $\{FeNO\}$.

En el proceso de nitrificación (por ejemplo, en *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*), la enzima amonio monooxigenasa (AMO) produce hidroxilamina, la cual continúa oxidándose mediante la enzima hidroxilamina óxido-reductasa (HAO) para dar NO. Este continúa oxidándose mediante enzimas actualmente desconocidas. En el proceso de desnitrificación, se convierte NO_3^- a NH_3 en cuatro pasos de reducción. La enzima nitrato reductasa (NAR) cataliza primero la conversión a NO_2^- , que al unirse al sitio activo de Fe(II) de NIR (nitrito reductasa) se interconvierte a NO^+ .⁷¹ Luego de la reducción adicional por un electrón, se libera NO, que se reduce a N_2 en dos pasos consecutivos catalizados por la NO reductasa (NOR) y N_2O reductasa, respectivamente. Alternativamente, una conversión directa de NO_2^- a NH_3 ocurre en las enzimas NIR sirohemina en la reducción asimilatoria, luego de la reducción de NO_3^- mediante NAR.⁷¹ La reducción de NO_2^- a NH_3 también se da en la enzima ccNIR (citocromo c nitrito reductasa), postulándose HNO como intermediario. Otros procesos en los que se hipotetiza que NO y HNO/NO^- funcionan como intermediarios son los catalizados por las enzimas HAO y NOR.⁷¹

5. Química de coordinación de NO

5.1. La unión de NO a complejos metálicos

La descripción de la unión de NO a centros metálicos en términos del aporte de los orbitales de los fragmentos a los orbitales moleculares puede pensarse, en principio, considerando dos

componentes: la donación σ desde el orbital 3σ (**Figura 1.1**) centrado principalmente sobre el átomo de N hacia orbitales desocupados del metal, y la retrodonación π de orbitales llenos del metal hacia los orbitales π^* del NO (2π en la **Figura 1.1**).²⁶ Esto se muestra esquemáticamente en la **Figura 1.5** para una configuración lineal. Como la geometría molecular depende del estado de oxidación del fragmento, el grado de solapamiento y por ende la fortaleza del enlace M-NO pueden cambiar.

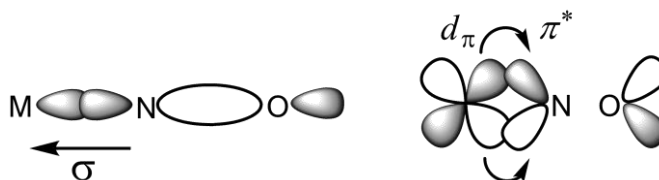


Figura 1.5. Representación esquemática del solapamiento de orbitales del enlace M-NO. Contribuciones σ (izquierda) y π (derecha).

En general en los fragmentos {MNO} la covalencia es tan elevada que la asignación de estados de oxidación formales a metal y ligando por separado, que puede ser muy bien definida en otros tipos de complejos, resulta muy ambigua, y en muchas ocasiones, carece de sentido. Sobre todo para aquellos nitrosilos metálicos de capa abierta resulta muy dificultoso realizar suposiciones para aproximarnos a la estructura. Como en estos casos la distribución electrónica del fragmento no es trivial, resulta útil definir el número total de electrones en los orbitales en juego para identificar cada estado de oxidación del conjunto, sin necesidad de realizar suposiciones. Para esto, Enemark y Feltham crearon una notación específica {MNO}ⁿ, definiendo n como el número de electrones totales en orbitales d y π^* .⁷³ Ejemplifiquemos la nomenclatura con un par de casos interesantes. Un trabajo publicado en 2020 estudia el fragmento {Fe(TIMEN^{Mes})(NO)}, en el que n varía en gran medida manteniendo un mismo coligando polidentado, especialmente diseñado para tal fin. Gracias a esto, se logran estabilizar cuatro estados de oxidación (entre $n = 6$ y $n = 9$), y se alcanza incluso un intermediario con $n = 10$, aunque este es tan reactivo que ocurre una inserción migratoria intramolecular del NO en el coligando.⁷⁴ Un antecedente en el que también se había alcanzado $n = 10$ (esta vez en un fragmento {FeNO} estable como tal) se había publicado en 2016.⁷⁵

Para conocer la distribución electrónica de cualquier nitrosilo –o al menos postular los estados de oxidación que mejor la describen–, es necesario recurrir a técnicas espectroscópicas específicas como EPR, IR, Raman, RMN, UV-vis, MCD, XANES/EXAFS, Mössbauer, y/o NRVs, al tiempo que se complementa con metodologías de cálculo mecanocuántico como DFT. El primer ejemplo importante de este tipo de trabajos en nitrosilos metálicos es el de García-Serres *et al.* del año 2004,⁷⁶ luego de que el anterior intento por caracterizar los estados de oxidación $n = 6, 7, 8$ de un complejo similar cuatro años antes se haya complicado por la expulsión del ligando trans al NO al obtener la especie más reducida,⁷⁷ de forma análoga a como sucede en la unión de NO al sitio activo de sGC. Y es que el efecto σ -trans mencionado anteriormente se hace cada vez más importante a mayor n: la reducción de los complejos {MNO}ⁿ de bajo espín se centra mayormente en el ligando NO, poblándose orbitales moleculares que se asemejan más bien a los π^* del NO, cambiando la geometría del sistema al disminuir el ángulo MNO y disminuyendo el grado de simetría (**Figura 1.6**). Para nitrosilos metálicos con $n = 6$ se parte de ángulos MNO cercanos a 175-180°, alcanzando ~140-145° para $n = 7$ y ~120-130° para $n = 8$ (ver **Tabla 1.2** a

Tabla 1.4). Así, conforme se inyecta densidad electrónica en el fragmento $\{MNO\}$, el solapamiento de funciones mostrado en la **Figura 1.3** es cada vez mayor, con un impacto antienlazante respecto de $M-N_{trans}$.

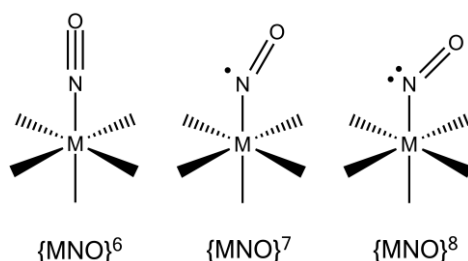


Figura 1.6. Representación esquemática de la variación del ángulo MNO con el estado de oxidación de $n = 6$ a $n = 8$.

En este punto es conveniente repasar otras características generales que se asocian a cada estado de oxidación de fragmentos $\{MNO\}^n$. Debido a que los blancos de acción del NO en el organismo frecuentemente involucran centros de hierro, nos concentraremos en las configuraciones para metales del grupo 8 (Fe, Ru, Os). Para estos, los estados más comunes son $n = 6, 7, 8$, ya que $M(II)$ presenta configuración d^6 y hemos visto que NO^+ , NO^\bullet y NO^- son estados accesibles para este ligando. Si pensáramos en nitrosilos de otros metales, por ejemplo Cr (d^4), tendríamos compuestos del tipo $\{CrNO\}^5$ si NO^\bullet es la especie que se coordina.⁷⁸

Para $n = 6$, se tiene la mayor cantidad de compuestos del grupo 8 sintetizados, debido a su facilidad para obtenerlos y cristalizarlos (no se oxidan por acción del O_2 del aire, son relativamente inertes frente a la sustitución de ligandos, y suelen presentar cargas elevadas). Cuando estos son de bajo espín (lo que resulta ser la generalidad), el ligando NO frecuentemente se considera como nitrosonio (formalmente NO^+). Esto se relaciona con que en general todos los $\{MNO\}^6$ presentan reactividad electrofílica (veremos luego que por reacción con OH^- puede darse la interconversión NO^+/NO_2^- coordinados al metal).

Para estos complejos la frecuencia de estiramiento ν_{NO} , expresada como número de onda, suele rondar 1900 cm^{-1} . Si se considera el valor de la **Tabla 1.1** para NO^+ libre, tiene sentido el menor valor para NO^+ (o NO con carácter de nitrosonio coordinado), debido a la retrodonación vía π de orbitales llenos del metal al orbital π^* del NO, de carácter antiligante respecto de N-O. En mayor detalle, para un conjunto representativo de este tipo de compuestos⁷¹ se obtuvieron los parámetros geométricos de la **Tabla 1.2**, a partir del estudio de monocristales por DRX. Estos incluyen ejemplos de Fe, Ru, Os e Ir (los valores promedio de las longitudes de enlace M-N se calcularon agrupando por metal y únicamente para Fe y Ru, mayoritarios en este conjunto). Puede notarse la leve desviación del ángulo de MNO respecto de la linealidad, cuyo origen frecuentemente está relacionado con interacciones intermoleculares en el cristal (como veremos en el Capítulo 3), más que en propiedades intrínsecas de las especies.

Tabla 1.2. Promedios y desvíos estándar de frecuencias de estiramiento N-O y parámetros geométricos para un conjunto de compuestos $\{MNO\}^6$ con $M = Fe, Ru, Os$ e Ir .

	$\nu_{NO} / \text{cm}^{-1}$	$d(Fe-N) / \text{\AA}$	$d(Ru-N) / \text{\AA}$	$d(N-O) / \text{\AA}$	Ángulo MNO / °
Promedio	1900	1,66	1,76	1,14	175
Desvío estándar	40	0,02	0,03	0,02	3

Para compuestos del grupo 8 con $n = 7$, ν_{NO} disminuye a aproximadamente 1630 cm^{-1} , considerando todos los ejemplos publicados en literatura. Estos son de bajo espín, la mayoría de ellos conteniendo hierro como metal central (tanto hémico como no hémico). La primera estructura cristalina del tipo $\{\text{RuNO}\}^7$, correspondiente a $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{bpy})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ ($[\text{1-NO}](\text{BF}_4)_2$), fue publicada en 2016 por nuestro grupo,⁷⁹ tratándose del primer ejemplo de una metodología de síntesis con importantes ventajas para el estudio de la reactividad de NO coordinado. Aplicando esta metodología pudieron obtenerse aquellas de dos compuestos similares más, $[\text{2-NO}](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{3-NO}](\text{BF}_4)_2$ (volveremos a ellos en el Capítulo 2), todos de bajo espín.⁸⁰ Aunque al sintetizar nitrosilos metálicos no siempre se logre obtener un cristal apto para su estudio mediante DRX, se tienen varias herramientas para elucidar su estado de oxidación “n” como primer paso de caracterización. Además del análisis electroquímico y de sus espectros IR y UV-Vis, la espectroscopía de ^{15}N -RMN puede aportar información valiosa para la definición de su geometría, debido al diferente desplazamiento de ^{15}N en distintas configuraciones (NO lineal vs. inclinado).⁸¹

La **Tabla 1.3** incluye promedios geométricos y de ν_{NO} de nueve ejemplos de hierro con $n = 7$,⁷¹ sumando los tres antecedentes de $\{\text{RuNO}\}^7$ (el promedio y desvío de las longitudes de enlace Fe-N o Ru-N se calcularon usando únicamente el conjunto de datos correspondientes en cada caso, mientras que el resto de los datos son globales). Puede notarse un aumento significativo en las longitudes de enlace promedio Fe-N y Ru-N respecto de la tabla anterior ($1,76$ vs. $1,66 \text{ Å}$ y $1,85$ vs. $1,76 \text{ Å}$). Esto podría sugerir que, en general, al reducir por un electrón especies $\{\text{MNO}\}^6$ de bajo espín, la unión M-NO se debilita. En lo que respecta a la frecuencia ν_{NO} , al pasar de $n = 6$ a 7 , se ve impactada en promedio de manera similar a la descripción hecha para las especies libres (**Tabla 1.1**), por la población del SOMO en cada caso, ya que este orbital molecular presenta una gran contribución de funciones π^* antiligantes respecto del enlace NO. En otras palabras, la reducción se encuentra principalmente centrada en el ligando y esto reduce significativamente la frecuencia ν_{NO} .

Tabla 1.3. Promedios y desvíos estándar de frecuencias de estiramiento N-O y parámetros geométricos para un conjunto de compuestos $\{\text{MNO}\}^7$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$.

	$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$	$d(\text{Fe-N}) / \text{Å}$	$d(\text{Ru-N}) / \text{Å}$	$d(\text{N-O}) / \text{Å}$	Ángulo MNO / °
<i>Promedio</i>	1633	1,76	1,85	1,17	144
<i>Desvío estándar</i>	31	0,04	0,01	0,03	5

A diferencia de lo visto hasta ahora, cuando los compuestos son de alto espín, la reducción se encuentra principalmente centrada en el metal. Un ejemplo reciente es la serie de nitrosilos $\{\text{FeNO}\}^{6-8}$ con el mismo coligando estudiada en solución (pero no aislada) por Speelman *et al.*⁸² La elucidación de la estructura electrónica mediante MCD, NRVs, XANES/EXAFS y Mössbauer permitió asignar los estados formales “Fe(IV)-NO⁻” ($S = 1$), “Fe(III)-NO⁻” ($S = 3/2$) y “Fe(II)-NO⁻” ($S = 1$), de $n = 6$ a 8 respectivamente.⁸² Los nitrosilos de hierro de alto espín también resultan biorrelevantes porque, a diferencia de los de bajo espín, las sucesivas reducciones por un electrón ocurren a potenciales mucho más moderados.⁶⁶ Al reducir sucesivamente por un electrón, la fortaleza del enlace Fe-NO disminuye, siendo las especies $\{\text{FeNO}\}^8$ más reactivas y susceptibles a la descomposición respecto de las oxidadas. De hecho, en un dímero $[\{\text{FeNO}\}^7]_2$ de alto espín la reducción produce N_2O , sugiriendo que el intermediario $\{\text{FeNO}\}^8$ de alto espín podría conducir a la formación del enlace N-N, como ocurre en la actividad de NOR.⁶⁶

Existen solamente tres ejemplos basados en hierro y tres en rutenio de compuestos caracterizados estructuralmente en ambos estados de oxidación $n = 6$ y $n = 7$, todos de bajo espín.^{76, 79, 83-85} Esto motiva la síntesis de coligandos diseñados específicamente para obtener compuestos capaces de resistir los cambios en el estado de oxidación y así poder estudiar su impacto sin variar la identidad de la esfera de coordinación.

Los ejemplos de $n = 8$, con ν_{NO} aún menores y cercanas a 1400-1500 cm^{-1} , son mucho más escasos debido a su gran facilidad para oxidarse. Los pocos estructuralmente caracterizados se obtuvieron únicamente en medio orgánico, tratándose de 5 compuestos de Ru, Os, Ir, Rh y Co respectivamente (todos de bajo espín), con 3 de ellos en los que la especie coordinada es en realidad HNO .⁷¹ La información análoga a las tablas anteriores para estos se encuentra en la **Tabla 1.4**. Aquí, el promedio y desvío obtenidos para $d(\text{M-N})$, considerando ahora sí todos los metales, se ven fuertemente influenciados por los distintos radios iónicos y escasez de datos, por lo que no es posible la comparación contra los datos anteriores.

Tabla 1.4. Promedios y desvíos estándar de frecuencias de estiramiento N-O y parámetros geométricos para un conjunto de compuestos $\{\text{MNO}\}^7$ con $\text{M} = \text{Ru, Os, Co, Rh e Ir}$.

	$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$	$d(\text{M-N}) / \text{\AA}$	$d(\text{N-O}) / \text{\AA}$	Ángulo MNO / °
<i>Promedio</i>	1468	1,90	1,17	128
<i>Desvío estándar</i>	110	0,08	0,08	7

Cuando se trata de estados tan reducidos, suelen estudiarse en solución, aun para especies de bajo espín.^{76, 85, 86} Esto no permite acceder directamente a información estructural sino únicamente a información espectroscópica para caracterizar en general al estado $\{\text{MNO}\}^8$. Hasta el momento no se ha logrado obtener cristales aptos para su estudio por DRX de los tres estados de oxidación $n = 6, 7, 8$ en una misma esfera de coordinación.

5.2. La especiación de NO coordinado: construcción de diagramas de Pourbaix (potencial-pH)

Hasta ahora hemos repasado, por un lado, aspectos relevantes de la termodinámica y cinética de las transformaciones de NO libre en fase gaseosa y medio acuoso, y por otro, la coordinación en fragmentos $\{\text{MNO}\}^n$ y las características generales de los distintos estados de oxidación accesibles. Con esta base de conocimiento, podemos completar la especiación de NO coordinado considerando la interconversión $\text{NO}^+/\text{NO}_2^-$ y HNO/NO^- , pero esta vez como ligandos coordinados a un centro metálico. Como se mencionó anteriormente, para los compuestos $\{\text{MNO}\}^8$ del grupo 8 de bajo espín, la configuración electrónica es de capa cerrada, por lo que no se espera una barrera cinética para la deprotonación de HNO coordinado (o su inversa) relacionada con una prohibición por espín. Como consecuencia, la posición del equilibrio $\{\text{MHNO}\}^8/\{\text{MNO}\}^8$, definida por el pH del medio siempre que este se encuentre regulado, podría establecerse rápidamente.

En la **Figura 1.7** se muestra el diagrama de Pourbaix de $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{bpy})(\text{NO})]^{n+}$ ($[1\text{-NO}]^{n+}$) construido a partir de información obtenida a partir de voltametrías cíclica y experimentos de electroquímica UV-Vis a distintos valores de pH. En este se muestran las zonas de estabilidad de cada especie, delimitadas por distintos tipos de curvas que resolveremos analíticamente en el Capítulo 2. Las líneas horizontales indican procesos independientes del pH

(únicamente redox), y las verticales, aquellos que son puramente ácido-base, sin un cambio en el estado de oxidación del fragmento {RuNO}. Las curvas con pendiente finita y no nula, en cambio, se asocian a los procesos PCET antes mencionados. La construcción de este tipo de diagramas resulta fundamental para estudiar la química de NO coordinado: contar con ejemplos que pueden funcionar como modelos biomiméticos de sitios activos y racionalizar tendencias en sus parámetros de Pourbaix puede servir como base para comprender la especiación de NO en medios biológicos.

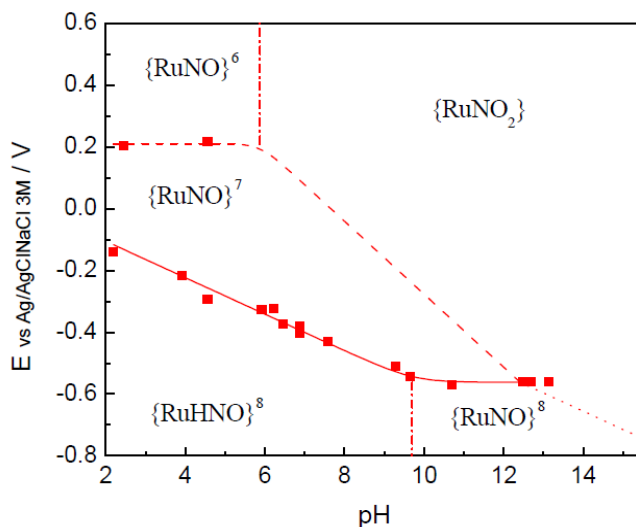


Figura 1.7. Diagrama potencial-pH (diagrama de Pourbaix) de $[1\text{-NO}]^{n+}$.

El estudio de complejos con el ligando nitro coordinado también resulta de relevancia bioinorgánica. Por ejemplo, este es susceptible a reacciones de “transferencia de oxígeno” cuando se encuentra coordinado a centros porfirínicos de Fe(III) incluso en medio acuoso.⁵⁸ Se trata de otra potencial fuente fisiológica de NO, oxidando un sustrato como por ejemplo trifenilfosfinatrisulfonada (TPPTS).⁵⁸ La caracterización general de complejos del tipo {MNO₂} resulta un paso fundamental para comprender este y otros tipos de reactividad del nitro coordinado.

6. Los roles fisiológicos de NO y HNO, y la relevancia del estudio de la acidez de HNO coordinado

Luego del descubrimiento del NO como señalizador biológico en la década de los 80, el *boom* de estudios interdisciplinarios alrededor de esta pequeña molécula comenzó a concentrarse también en sus productos de oxidación y reducción. De estos, el compuesto más relevante es el HNO, habiéndose descubierto que también presenta actividad a nivel fisiológico y que, si bien comparte algunas funciones con el NO, en otros aspectos tiene un rol diferencial.⁸⁷⁻⁸⁹ Algunos blancos de acción son compartidos, pudiendo reaccionar tanto con tioles y sitios activos férricos,⁸⁸ como con H₂S libre.⁹⁰ Las reacciones de tioles con HNO se dan en general más fácilmente que con NO.⁸⁷

Ya en 1993, Ignarro *et al.* estudiaron la posibilidad de obtención de NO a partir de HNO en condiciones fisiológicas, tanto *in vitro* como *in vivo*, con oxidantes biológicos como O₂, metahemoglobina y flavinas, encontrando que esta conversión es accesible al punto de que la

relajación vascular del músculo liso o la estimulación de la generación de cGMP, ambas funciones también atribuidas a HNO en concentraciones bajas a moderadas, podrían deberse en realidad a la generación *in situ* de NO.⁹¹

Una década más tarde, resultados que sugieren que existen diferentes vías de señalización mutuamente excluyentes activadas por NO y HNO, fueron puestos a prueba por Wink *et al.* para encontrar que, en condiciones biológicas, la vida media de HNO con respecto a la oxidación a NO, su dimerización o su reacción con O₂ es tan larga como para que el HNO reaccione con tioles o sitios férricos.⁸⁸ Las funciones diferenciadas validadas por estudios previos podrían deberse a la reactividad diferencial frente a sitios activos metálicos y grupos tiol.⁸⁸ Otro aspecto diferencial relevante tendría que ver con la citotoxicidad a altas concentraciones: *in vitro*, el HNO reacciona con O₂ para dar especies capaces de dañar oxidativamente el ADN. Si bien los productos de la autooxidación de NO como NO₂, N₂O₃ o ONOO⁻ pueden causar daños similares, no lo hacen en las mismas condiciones.^{92, 93} Estos y otros ejemplos sugieren que NO y HNO presentan propiedades fisiológicas diferenciadas y que la respuesta a cualquiera de las dos especies depende en gran medida de distintas condiciones biológicas.⁸⁸ En el mismo trabajo se discute que aunque la conversión de HNO a NO pueda darse *in vitro*, los efectos farmacológicos diferenciales de los donores de NO sugieren que este intercambio no se da fácilmente *in vivo* y que cada especie interactúa con objetivos celulares distintos.⁸⁸

Considerando lo expuesto, resulta natural la intención de confirmar la biosíntesis endógena de HNO. Aunque se ha postulado, aun no se ha podido demostrar y es debatida actualmente.⁹⁴ A partir de estudios *in vitro*, se propusieron diversas vías de formación que podrían ser viables en organismos vivos. Una de las más investigadas es la oxidación de L-arginina por NOS en ausencia del cofactor tetrahidrobiopterina.^{95, 96} Otras incluyen la oxidación de hidroxilamina mediante proteínas hélicas.^{97, 98} Otro camino que en realidad presenta evidencia indirecta es el tratamiento de MnSOD y FeSOD de algunas bacterias con NO gas *in vitro*. Este condujo a la formación de NH₂OH y NO₂⁻, los cuales se conjeturaron los productos de NO⁻ y NO⁺ en las condiciones ensayadas, obtenidos inicialmente por las enzimas vía dismutación del NO.⁹⁹ También se ensayó la producción de HNO en anaerobiosis vía xantina oxidasa a partir de un donador de NO, resultando en la inactivación de la enzima (que a su vez se había observado para las MnSOD y FeSOD mencionadas).¹⁰⁰

Un aspecto diferencial clave en el que el pK_a de HNO coordinado cobra un papel central tiene que ver con la activación de sGC. Históricamente se ha dado una controversia respecto a la capacidad de activación que podría presentar HNO,¹⁰¹ con evidencias que indican, desde el punto de vista de la química biológica, que aunque el efecto sería menor frente al que presenta NO, este sería significativo,¹⁰² y otras que sugieren que la actividad medida corresponde en realidad a la oxidación previa a NO.¹⁰³ Sin embargo, ambos trabajos coinciden en dos conclusiones clave: que HNO es incapaz de activar la forma férrica de la enzima y que, ante la presencia de HNO, los niveles de cGMP aumentan (es decir que, ya sea directa o indirectamente, HNO activa esta vía de señalización).

Un trabajo más reciente y desde el punto de vista de la química inorgánica sugiere, utilizando cálculos de DFT, que HNO no puede activar la enzima, a diferencia de NO y NO⁻.¹⁰⁴ Esto se explica considerando que el HNO no puede ejercer un efecto σ -*trans* fuerte que conduzca a la expulsión del residuo histidínico *trans* (proximal) de la esfera de coordinación, como sí sucede con la unión

de NO y NO⁻ al centro metálico.⁵⁷ La razón yace en la distribución electrónica en los distintos fragmentos: mientras que para NO y NO⁻ el SOMO y HOMO respectivamente se encuentran deslocalizados (como se muestra esquemáticamente en la **Figura 1.3**),⁵⁷ para HNO este orbital se encuentra centrado en el ligando, sin influenciar significativamente la unión Fe-His.¹⁰⁴ Esto tiene un impacto enorme en la necesidad de conocer la acidez de HNO coordinado a hierro, ya que la especiación ácido-base influiría en la activación de sGC.

La medición de las constantes de acidez pK_a (HNO) en complejos modelo y su comparación con el pH fisiológico se vuelve así una pieza clave del rompecabezas. Además, entender la reactividad y la interconversión entre NO, HNO y su base conjugada NO⁻ es crucial para determinar si los efectos fisiológicos observados corresponden a una de estas especies o a su transformación mutua. Por último, habiendo sido postulado como intermediario en varios de los procesos que catalizan las enzimas del ciclo del nitrógeno, estudiar la química de coordinación del HNO por sí sola resulta fundamental.

7. Objetivos principales y estructura de la tesis

Considerando los temas presentados en esta Introducción, este trabajo de Tesis tiene como objetivo principal racionalizar tendencias en propiedades estructurales, electrónicas, y de reactividad redox y ácido-base en series de compuestos {RuNO} y {FeNO} diseñados a partir de coligandos químicamente similares, pero con diferencias estructurales.

La estructura de la Tesis se compone de 7 capítulos. En este primer Capítulo se realizó una introducción general de los temas a abordar, para hacer una revisión exhaustiva de antecedentes y poner en contexto al lector. En los Capítulos 2 a 5 se presentan y discuten resultados del trabajo desarrollado, y se elaboran conclusiones parciales. Cada uno de estos capítulos centrales cuenta además con una introducción propia, para definir el contexto, los antecedentes y los objetivos particulares de cada uno. El Capítulo 6 reúne las conclusiones más importantes de todo el trabajo de Tesis, mientras que el Capítulo 7 es la sección experimental que contiene todo lo referente a metodología y materiales de trabajo, así como también el detalle del trabajo sintético.

El Capítulo 2, titulado “Correlaciones empíricas entre la acidez de HNO coordinado y potenciales de reducción”, muestra cómo se caracterizan generalmente los compuestos {MNO}, empleando dos compuestos de rutenio con ligandos pentadentados (del tipo [Ru(L⁵)(NO)]ⁿ⁺) que habían sido parcialmente caracterizados con anterioridad, pero que se estudiaron de forma exhaustiva en el presente trabajo. Los resultados encontrados se muestran junto a los de la Tesis anterior del grupo, ampliando las correlaciones halladas entre la acidez de HNO coordinado y los potenciales de reducción de compuestos del tipo [Ru(L³)(L²)(NO)]ⁿ⁺, y racionalizándolos en términos del efecto de la sustitución de ligandos en la densidad electrónica del fragmento {RuNO}. Esto permitió verificar que aun con mayores cambios estructurales, considerando ahora ambas familias de compuestos, también se hallan correlaciones de acidez de HNO vs. potenciales.

En el Capítulo 3 se amplía la base de compuestos de {RuNO}ⁿ sobre la cual se realizan estudios análogos a los del Capítulo 2, con los mismos objetivos. Titulado “Síntesis, caracterización y reactividad de especies [Ru(tpm)(L²)(NO₂)]⁺ y [Ru(tpm)(L²)(NO)]³⁺⁺”, en este capítulo nos centramos en una nueva serie del tipo [Ru(L³)(L²)(NO)]ⁿ⁺, donde se varía el ligando tridentado (L³) y se mantienen los ligandos bidentados (L²) respecto de la serie estudiada en la Tesis anterior. Se aíslan y caracterizan no solamente los nitrosilos del tipo {RuNO}⁶ sino los nitrocomplejos

correspondientes, haciendo énfasis en la caracterización estructural por DRX y espectroscópica mediante RMN, complementada por IR, UV-vis y cálculos de DFT. Se estudia e interpreta en términos de la variación en los coligandos la interconversión $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}_2\}$ considerando tanto aspectos termodinámicos como cinéticos. Los nitrosilos se caracterizan mediante técnicas electroanalíticas (CV/SWV) y de espectroelectroquímica, conduciendo a la información necesaria para obtener por electrólisis las especies reducidas $\{\text{RuNO}\}^7$ y así hallar la acidez de HNO coordinado. Considerando la nueva información experimental correspondiente a las especies con $L^3 = \text{tpm}$, se discuten nuevamente las correlaciones de acidez de HNO vs. potenciales.

En el Capítulo 4, titulado “Estimación de parámetros termodinámicos mediante cálculos de DFT”, se introduce una metodología de cálculo de potenciales de reducción $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$, así como también de constantes de equilibrio de la interconversión $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}_2\}$. Mediante el uso de ciclos termodinámicos, se estima la diferencia en estos parámetros entre dos especies estructuralmente similares utilizando cálculos basados en DFT. Al extender esta idea a familias de compuestos, se predicen así las diferencias entre cada miembro del conjunto de compuestos y uno seleccionado como referencia para esa familia. Al acceder experimentalmente a los parámetros de la referencia, resulta posible estimar los parámetros de todo el conjunto. La validación de la metodología se lleva a cabo contrastando los parámetros estimados contra los experimentales, encontrando correlaciones satisfactorias. Se ejemplifica el uso de la metodología para predecir la acidez de HNO coordinado en una familia, mostrando que también correlaciona con el potencial de reducción $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ experimental.

El Capítulo 5 se titula “Síntesis, caracterización y estudio de propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de hierro $\{\text{FeNO}\}^7$ ”, tomando como base las estrategias de diseño experimental de los Capítulos 2 y 3, pero ahora aplicadas a una serie de nitrosilos $\{\text{FeNO}\}^7$ no hémicos. La extensión del conjunto de compuestos analizados a este tipo de nitrosilos requiere el uso de otras técnicas espectroscópicas como EPR y Mössbauer para caracterizarlos, las cuales se introducen desde cero en este capítulo. Aquí se racionaliza el efecto en la acidez de HNO de coordinado de, por un lado, la sustitución del metal central manteniendo un mismo coligando, y por otro, la variación estructural entre los distintos coligandos diseñados. Se discuten estos resultados y su impacto desde el punto de vista bioinorgánico. Por último, se estudia la fotoliberación de NO de estas especies, potencialmente relevante desde un punto de vista medicinal, introduciendo la fotoquímica general correspondiente en este mismo capítulo.

El Capítulo 7 se encuentra ordenado en cuatro secciones: reactivos y solventes empleados, síntesis orgánica de precursores y ligandos, síntesis de complejos, y por último, instrumentación y métodos generales.

Finalmente, el Apéndice 1 versa sobre la incorporación de un modelo de solvente explícito en cálculos de DFT de las especies $[4\text{-NO}]^{n+}$, cuyo coligando, a través de sus grupos amino, presenta interacciones específicas de enlace de H con el agua.

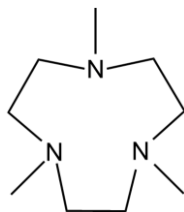
2. Capítulo 2

Correlaciones empíricas entre la acidez de HNO coordinado y potenciales de reducción

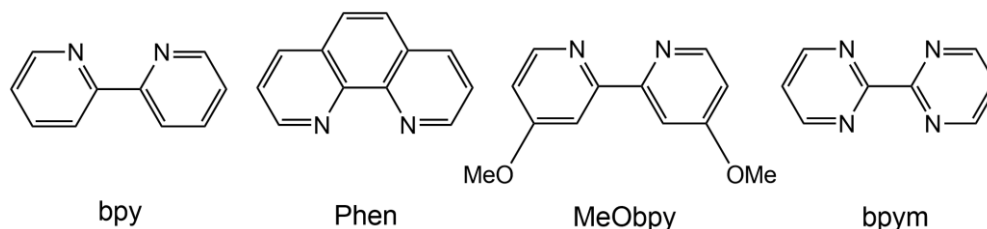
1. Introducción, antecedentes y objetivos

En nuestro grupo hemos utilizado diversas plataformas para estudiar de forma sistemática las propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de rutenio, lo que ha permitido construir los diagramas de Pourbaix correspondientes y comprender la influencia de los coligandos en la estructura electrónica de los mismos.^{80, 85, 86, 105} Esta información resulta crucial para, por un lado, conocer la especiación fijada por las condiciones del medio en cada experimento que involucre estos complejos, y por otro, sentar las bases de diseño de coligandos que permitan sintonizar cuidadosamente las propiedades electrónicas del fragmento {RuNO}. Para llevar a cabo este tipo de investigaciones, fue necesario utilizar coligandos quelantes, de tal manera eliminar potenciales complicaciones asociadas a la labilidad de la esfera de coordinación al realizar cambios en el estado de oxidación. En particular para estudios en medio acuoso, fue necesario considerar, además, combinaciones de ligandos tales que los potenciales de reducción entre los distintos estados de oxidación se encuentren dentro de la ventana de estabilidad redox del agua.

El estudio sistemático más reciente fue el desarrollado en base a los compuestos de fórmula $[\text{RuL}^3\text{L}^2\text{NO}]^{n+}$ con $\text{L}^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano) (**Esquema 2.1**) a lo largo de los trabajos de tesis de Nicolás Osa Codesido y Natalia Levin Rojas,^{80, 105} en los cuales se construyeron los diagramas de Pourbaix de cuatro compuestos relacionados, con L^2 variable. Los ligandos L^2 utilizados fueron 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (Phen), 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObpy), y 2,2'-bipirimidina (bpym), los cuales presentan distinta capacidad aceptora/donora (**Esquema 2.2**). La elección de una amina cíclica alifática en el rol del ligando tridentado presentó diversas ventajas. En primer lugar, se trata de un ligando quelato que contribuye a la robustez necesaria al realizar cambios en la carga del complejo, en contraste con el caso de análogos monodentados, donde la posibilidad de pérdida de ligandos es mayor. En segundo lugar, es un ligando donador σ que no interfiere en la espectroscopía electrónica de los complejos y por lo tanto simplifica sus asignaciones espectrales. Además, su tamaño favorece la coordinación facial y la presencia de sustituyentes metilo facilita la cristalización, particularmente en solventes con capacidad aceptora de enlace de H, en contraparte con el análogo $[9]\text{aneN}_3$ sin metilar. La utilización de diferentes ligandos bidentados L^2 deja una posición libre para la coordinación del grupo nitrosilo a la vez que permite modular la estructura electrónica en el fragmento {RuNO}.



Esquema 2.1. Estructura del ligando tridentado $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$.



Esquema 2.2. Estructuras de los ligandos L^2 .

En los dos trabajos de Tesis mencionados se prepararon los nitrosilos de tipo $\{RuNO\}^6$ en la nomenclatura de Enemark y Feltham (y los nitrocomplejos análogos), accediendo a las especies reducidas por vía química o electroquímica en medios acuoso y orgánico (ACN), siendo estas susceptibles a la oxidación por O_2 del aire en ambos medios. En la tesis más reciente,⁸⁰ además, la obtención de los complejos reducidos $\{RuNO\}^7$ en estado sólido permitió desarrollar un método para recopilar la información redox y ácido-base necesaria para la construcción de los diagramas de Pourbaix de forma mucho más rápida y simple, ya que las sales obtenidas pueden almacenarse de igual manera que aquellas de los compuestos $\{RuNO\}^6$. Las diferencias entre ambas metodologías se describirán a continuación.

En la **Figura 1.7** se muestra el diagrama de Pourbaix para el complejo $[1-NO]^{n+}$, donde las curvas delimitan las regiones de estabilidad de cada una de las cinco especies: $\{RuNO\}^{6/7/8}$, $\{RuHNO\}^8$ y $\{RuNO_2\}$. El intervalo de pH en el cual es posible efectuar la reducción $\{RuNO\}^6 \rightarrow \{RuNO\}^7$ se ve limitado por la interconversión entre $\{RuNO\}^6$ y $\{RuNO_2\}$, ya que esta última especie es en general no electroactiva hacia la reducción. Esto puede no representar un problema para obtener únicamente $\{RuNO\}^7$, pero complica considerablemente cualquier experimento en el que se desee acceder a las especies más reducidas a diferentes valores de pH, ya que obliga a realizar un ajuste de pH una vez completada la primera reducción y antes de encarar el paso posterior. La dificultad radica en el requerimiento de mantener el medio estrictamente anóxico al realizar esta operación, para evitar procesos de reoxidación (típicamente las especies $\{RuNO\}^7$ en solución son sensibles al O_2 del aire).

En cambio, luego de haberse aislado las especies $[1-NO]^{2+}$, $[2-NO]^{2+}$ y $[3-NO]^{2+}$ como sales de tetrafluoroborato, el acceso a las especies reducidas $\{RuHNO\}^8/\{RuNO\}^8$ se volvió directo: en este caso tan solo es necesario preparar soluciones en diferentes buffers desoxigenados adecuadamente para la exploración electroquímica en los pH deseados, ya que las especies $\{RuNO\}^7$ no presentan equilibrios ácido-base asociados. De esta manera se construyeron los diagramas de Pourbaix que se muestran superpuestos en la **Figura 2.1**. En la **Tabla 2.1** se resumen los parámetros utilizados en la construcción de los diagramas de Pourbaix correspondientes a estos compuestos.⁸⁰

Tabla 2.1. Parámetros termodinámicos utilizados para construir los diagramas de Pourbaix de la Figura 2.1 ($T = 298\text{ K}$, $I = 1,0\text{ M NaCl}$).

Compuesto	E_{67}^0	E_{78}^0	$E_{67}^0 - E_{78}^0$	K_{eq}	pH _{50:50} (NO^+/NO_2^-)	pK _a (HNO)
$[3-NO]^{n+}$	0,346	-0,434	0,78	$2,85 \times 10^{20}$	3,77	7,7(1)
$[1-NO]^{n+}$	0,211	-0,562	0,77	$1,78 \times 10^{16}$	5,87	9,7(2)
$[2-NO]^{n+}$	0,126	-0,625	0,75	$6,61 \times 10^{13}$	7,09	10,5(2)

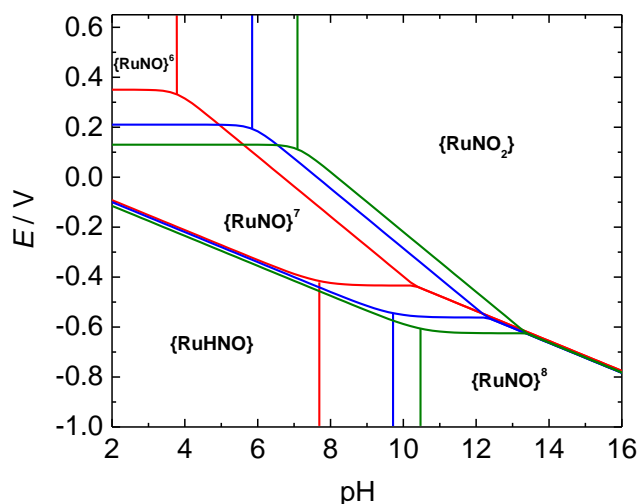


Figura 2.1. Diagramas de Pourbaix superpuestos de los complejos $[1\text{-NO}]^{n+}$ (azul), $[2\text{-NO}]^{n+}$ (verde) y $[3\text{-NO}]^{n+}$ (rojo), construidos utilizando los parámetros termodinámicos de la Tabla 2.1.

Conviene en este punto hacer un breve repaso de los procesos que se plantean en este tipo de diagramas, ya presentados en el capítulo anterior, desarrollando ahora las ecuaciones correspondientes. Para esto consideraremos la **Figura 2.2**, donde se muestra el diagrama de Pourbaix de $[1\text{-NO}]^{n+}$ distinguiendo dos tipos de curvas. Con líneas sólidas se representan aquellas provenientes de mediciones directas, es decir las encontradas mediante CV, SWV, EEQ y determinaciones espectrofotométricas de constantes de equilibrio. Con líneas punteadas, aquellas obtenidas mediante ciclos termodinámicos, pero no accesibles experimentalmente, debido a que involucran al nitrocomplejo $[1\text{-NO}_2]^+$, una especie no electroactiva. Estas últimas son las correspondientes a las conversiones $\{\text{RuNO}_2\}/\{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuNO}_2\}/\{\text{RuNO}\}^8$.

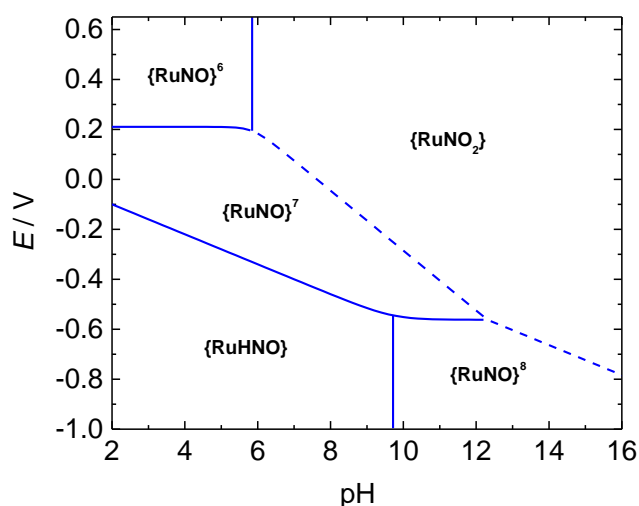


Figura 2.2. Diagrama potencial-pH para $[1\text{-NO}]^{n+}$, con curvas medidas en líneas sólidas y curvas no accesibles experimentalmente en líneas punteadas.

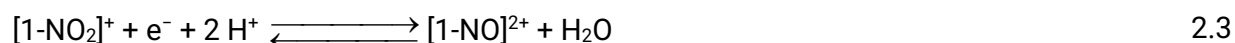
Para empezar, partiendo del nitrosonio $[1\text{-NO}]^{3+}$, se tiene la primera reducción hacia el nitrosilo de 7 electrones:



y, por otro lado, la conversión ácido-base al nitrocomplejo, que es completamente reversible:



Si se combinan ambas y se considera la autoprotólisis del agua, se puede obtener la ecuación que representaría también la reducción del nitrocomplejo, una de las curvas no accesibles experimentalmente:



Luego, para encontrar la curva correspondiente a la obtención de la especie $\{\text{RuNO}\}^7$ a cualquier pH es necesario combinar la expresión de Nernst de la Ecuación 2.1,

$$E = E_{67}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[1\text{-NO}^{2+}]}{[1\text{-NO}^{3+}]} \right) \quad 2.4$$

junto con un balance de masa adecuado,

$$[1\text{-NO}^{2+}] = [1\text{-NO}^{3+}] + [1\text{-NO}_2^+] \quad 2.5$$

y la constante de equilibrio de la Ecuación 2.2,

$$K_{eq} = \frac{[1\text{-NO}_2^+]}{[1\text{-NO}^{3+}][\text{OH}^-]} \quad 2.6$$

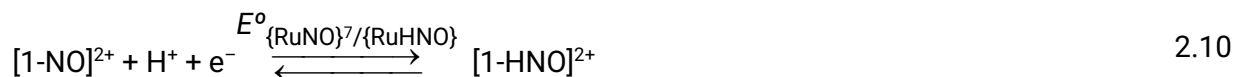
obteniendo así:

$$E = E_{67}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{K_{eq} K_w^2}{(10^{-\text{pH}})^2} \right) \quad 2.7$$

Análogamente, considerando la reducción de $[1\text{-NO}]^{2+}$ en $[1\text{-NO}]^+$ y la acidez de HNO coordinado, se plantean los siguientes procesos:



que pueden combinarse según:

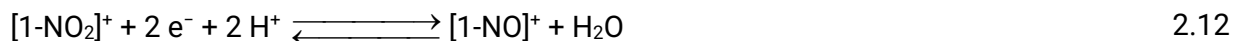


donde 2.25 es el proceso PCET mediante el cual $[1\text{-NO}]^{2+}$ se reduce directamente a $[1\text{-HNO}]^{2+}$.

De las expresiones asociadas a estos procesos, mediante un procedimiento análogo al anterior, puede obtenerse la dependencia entre el potencial y el pH que corresponde a la reducción de la especie $\{\text{RuNO}\}^7$:

$$E = E_{78}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_a}{K_a + 10^{-\text{pH}}} \right) \quad 2.11$$

El otro proceso no accesible experimentalmente es el descrito en la Ecuación 2.12:



En este caso puede deducirse la siguiente expresión, también considerando la ecuación de Nernst para la reducción por dos electrones y los distintos equilibrios ácido-base:

$$E = \frac{E_{67}^{\circ} + E_{78}^{\circ}}{2} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{K_a K_{eq} K_w^2}{(K_a + 10^{-\text{pH}})(10^{-\text{pH}})^2} \right] \quad 2.13$$

Volviendo a los resultados obtenidos en trabajos anteriores, estos muestran que la modulación de la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ introducida por el cambio en el ligando L^2 se refleja directamente en los potenciales de reducción E_{67}° y E_{78}° en cada caso (**Tabla 2.1**). La variación en la esfera de coordinación también afecta dramáticamente la acidez de HNO coordinado, que difiere en casi 3 unidades de pH entre $[1\text{-HNO}]^{2+}$ y $[3\text{-HNO}]^{2+}$. Esta tendencia sugiere que modificar adecuadamente los ligandos espectadores representa una estrategia exitosa para sintonizar las propiedades electrónicas del fragmento $\{\text{RuNO}\}$. Por otro lado, el potencial de reducción de $\{\text{RuNO}\}^7$ a $\{\text{RuHNO}\}$ extrapolado a $\text{pH} = 0$ ($E_{\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuHNO}\}}^0$) se mantiene aproximadamente constante a lo largo de la serie, dentro de la incertidumbre de la medición. Es posible deducir una expresión para dicha magnitud (Ecuación 2.14) utilizando la Ecuación 2.11 y considerando $K_a \ll 1$:

$$E_{\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuHNO}\}}^0 = E_{78}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(K_a) \quad 2.14$$

La Ecuación 2.14 permite racionalizar el hecho de que los procesos PCET se encuentren virtualmente superpuestos. El comportamiento general puede ser explicado mediante la compensación de los dos términos del lado derecho, donde uno (E_{78}°) está relacionado con la facilidad de incorporar un electrón al fragmento $\{\text{RuNO}\}^7$ (la que disminuye para coligandos más donores), mientras que el otro (representando al $\text{p}K_a$) se encuentra vinculado a la capacidad del fragmento $\{\text{RuNO}\}^8$ resultante de aceptar un protón (la que aumenta para coligandos más donores). Es decir, los dos términos se encuentran contrapuestos y dependen de la misma propiedad (la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$), explicando la compensación. Al variar en forma conjunta cuando se cambia el coligando L^2 , no es extraño encontrar correlaciones como las de la **Figura 2.3** entre la acidez de HNO coordinado y alguno de los potenciales de reducción. Este tipo de relaciones resultan muy útiles para estimar una magnitud cuya determinación es engorrosa (como la acidez de HNO coordinado) a partir de una simple medida electroquímica como puede serlo la determinación de E_{67}° , la cual solamente requiere el compuesto $\{\text{RuNO}\}^6$ aislado.

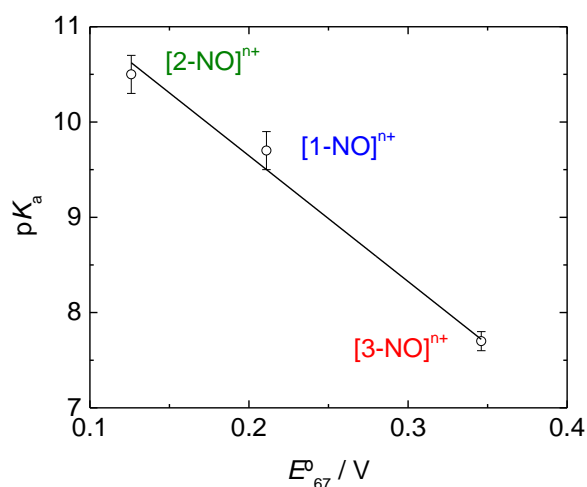
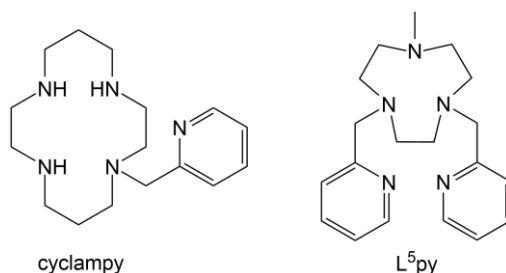


Figura 2.3. Acidez de HNO coordinado vs. E_{67}° para $[1-NO]^{n+}$, $[2-NO]^{n+}$ y $[3-NO]^{n+}$.

En el trabajo desarrollado en el presente capítulo se busca extender estas ideas a compuestos similares derivados de ligandos pentadentados.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ La motivación final yace en la búsqueda de coligandos que eventualmente sean útiles para realizar el mismo tipo de estudios en nitrosilos basados en hierro,¹¹⁰ de forma tal de contar con ejemplos de mayor relevancia biológica. En un capítulo posterior se tratará esta idea con mayor detalle, pero en este punto, una vez obtenidos los ligandos, resulta interesante la preparación de los nitrosilos basados en rutenio para contrastar los resultados que surjan con aquellos recopilados hasta ahora. Para ello, se han estudiado otros dos compuestos relacionados con la familia ya descrita: *cis*- $[Ru(cyclampy)(NO)](PF_6)_3$ ($[4-NO](PF_6)_3$) y $[Ru(L^5py)(NO)](PF_6)_3$ ($[5-NO](PF_6)_3$), donde *cyclampy* = 1-(piridin-2-ilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano y L^5py = (CH₂py)₂Me[9]aneN₃ (1-metil-4,7-bis(piridin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano).



Esquema 2.3. Estructuras de los ligandos *cyclampy* y L^5py .

Las estructuras de los ligandos se muestran en el **Esquema 2.3**. Podría pensarse al ligando L^5py como el derivado pentadentado análogo a la plataforma L^3L^2 con $L^3 = Me_3[9]aneN_3$ y $L^2 = bpy$, aunque pronto veremos en detalle que la geometría molecular de los complejos impone diferencias entre ambos casos. El ligando *cyclampy*, en cambio, tiene cuatro átomos de N alifáticos y uno aromático, por lo que resulta más donador que L^5py y los conjuntos de coligandos L^3L^2 con $L^3 = Me_3[9]aneN_3$ y $L^2 = bpy$, bpym.

Los objetivos planteados para esta parte son entonces desarrollar la caracterización completa de los estados reducidos de los complejos $[4-NO]^{3+}$ y $[5-NO]^{3+}$, construir los diagramas de

Pourbaix, y compararlos con los de la familia basada en la plataforma $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{L}^2)(\text{NO})]^{n+}$, evaluando si guardan suficiente relación estructural como para reproducir las mismas tendencias halladas hasta ahora. Además, se plantea obtener la librería de espectros UV-vis para todas las especies, información que podría emplearse posteriormente en estudios de reactividad de NO coordinado. El presente capítulo también es útil para terminar de presentar las características básicas de los sistemas $\{\text{MNO}\}$, al tiempo que se muestran algunas metodologías y herramientas experimentales utilizadas para su estudio, las que más adelante serán también aplicadas a otras familias de nitrosilos.

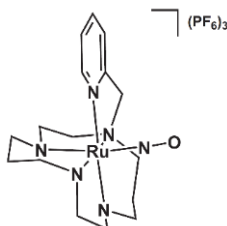
Si bien los sistemas $[\text{4-NO}]^{n+}$ y $[\text{5-NO}]^{n+}$ fueron parcialmente caracterizados con anterioridad,^{80, 106, 108, 109} recién durante el presente trabajo de tesis se reunieron las condiciones y el material necesarios para presentar de forma completa la información redox y ácido-base, en conjunto con un análisis exhaustivo complementado mediante cálculos de DFT. El trabajo desarrollado sobre los sistemas $[\text{4-NO}]^{n+}$ y $[\text{5-NO}]^{n+}$ se resumirá a lo largo de las próximas secciones.

2. Extensión a compuestos similares: caracterización y construcciones de diagramas de Pourbaix

2.1. *cis*- $[\text{Ru}(\text{cyclampy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$

2.1.1. Caracterización básica

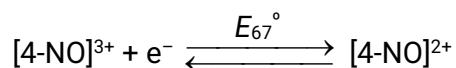
La preparación y caracterización básica se realizó siguiendo los lineamientos de trabajos anteriores.^{106, 109} El uso combinado de distintas herramientas espectroscópicas ha permitido no solo caracterizar al compuesto como un nitrosilo de tipo $\{\text{RuNO}\}^6$ (IR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -RMN y UV-vis) sino también establecer unívocamente el modo de coordinación del ligando y la estequímica resultante (COSY, HSQC y NOESY), a pesar de la falta de cristales aptos para estudios de DRX. Esto se logró complementando la información espacial provista por el espectro NOESY con la estructura optimizada mediante DFT del isómero correspondiente de $[\text{4-NO}]^{3+}$. En el **Esquema 2.4** se muestra la estructura del complejo, donde se observa que el nitrosonio se encuentra en posición *cis* al grupo piridilo. La caracterización electroquímica parcial existente¹⁰⁹ se completa en las próximas secciones, construyendo el diagrama de Pourbaix del sistema.



Esquema 2.4. Estructura del complejo $[\text{4-NO}]^{3+}$.

2.1.2. Caracterización de especies mediante EEQ complementada con DFT y determinación de la acidez de HNO coordinado

Mediante voltametría cíclica se asignó el potencial de reducción de la interconversión $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$, $E = -0,013 \text{ V}$.¹⁰⁸ En la **Figura 2.4** se muestra la variación espectral determinada mediante espectroscopía UV-vis correspondiente a este proceso (Ecuación 2.25) en solución acuosa (en la sección experimental se detalla el procedimiento empleado).



2.15

Para asignar los espectros de las especies, se realizaron primero optimizaciones de geometría mediante cálculos con DFT en agua (PCM). En la **Figura 2.5** se muestran las estructuras optimizadas de $[4\text{-NO}]^{3+}$ y $[4\text{-NO}]^{2+}$ (B3LYP, def2TZVP), incorporando moléculas de agua explícita para considerar interacciones por enlace de H con el solvente (para más detalles ver el Apéndice 1). En ambas geometrías el centro metálico se encuentra en un octaedro distorsionado. Las distancias y ángulos más relevantes se detallan en la **Tabla 2.2**, donde puede observarse que las principales diferencias entre ambos estados de oxidación involucran alargamientos de los enlaces Ru-N₁, Ru-N₄ y N₁-O al reducirse $[4\text{-NO}]^{3+}$, acompañados de una marcada disminución del ángulo Ru-N₁-O, como ha sido observado en general en otros sistemas {MNO}^{6,7}.

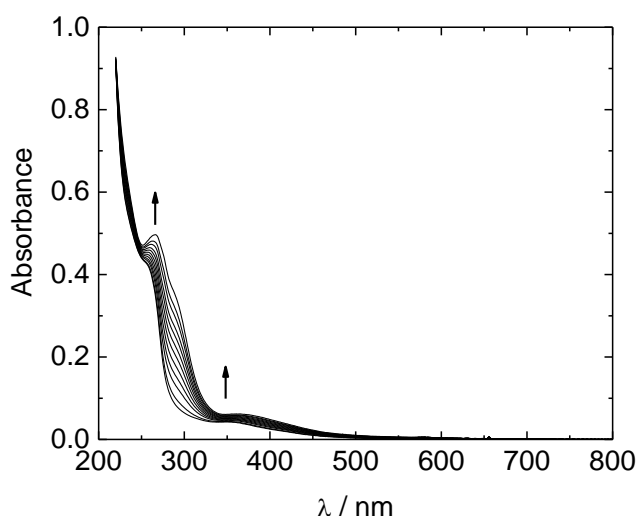


Figura 2.4. Espectroelectroquímica reductiva de $[4\text{-NO}]^{3+}$ por un electrón a pH = 2,03 ($c_0 = 9,02 \times 10^{-5}$ M).

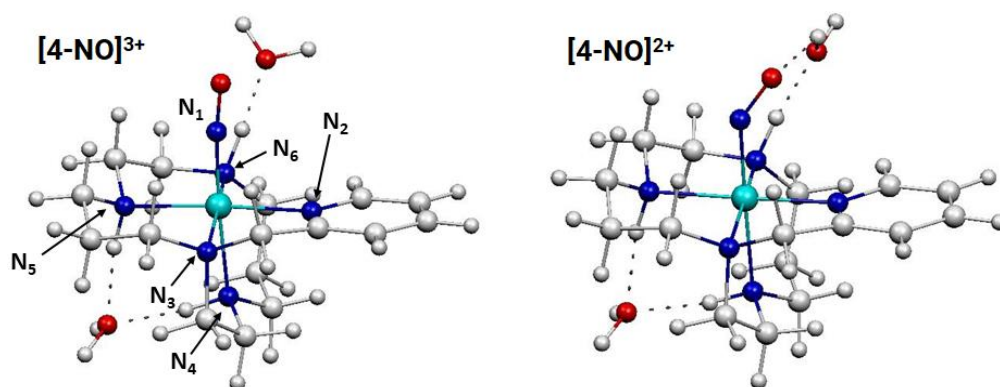


Figura 2.5. Estructuras optimizadas (DFT, agua, PCM) de $[4\text{-NO}]^{3+}$ y $[4\text{-NO}]^{2+}$ utilizando dos moléculas de H₂O explícita en cada caso para tener en cuenta las interacciones mediante enlace de H.

En el caso de $[4\text{-NO}]^{3+}$, cuyo diagrama de OMs limitado a los orbitales de frontera se muestra en la **Figura 2.7**, la distribución de cargas se asemeja más bien a una configuración del tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$, donde el enlace Ru-NO involucra retrodonación entre los orbitales llenos del metal

(particularmente d_{xz} y d_{yz}) y los orbitales $\pi^*(\text{NO})$ vacíos. La consecuente estabilización del set t_{2g} (que pasa a dejar un orbital π lleno centrado en la piridina como HOMO de la molécula) resulta en su contribución a los orbitales H-1 a H-7. Por esta razón no se observan bandas correspondientes a transferencias de carga del metal al ligando (MLCT) en el visible (**Figura 2.6**, izq.) y la molécula absorbe una mínima fracción de esta parte del espectro. Esta característica es típica de sistemas $\{\text{RuNO}\}^6$ en general. Los OM LUMO y L+1 son de tipo π^* y se encuentran deslocalizados en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$, con mayor composición de NO. En la **Tabla 2.3** se listan las principales características espectrales y su asignación, donde predominan transiciones del tipo $\sigma(\text{ML}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$, $\pi \rightarrow \pi^*$ intra e interligando, y $\pi(\text{py}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$. En esta se muestran también los mapas de diferencia de densidad electrónica para las transiciones de mayor intensidad (calculados según DFT) para asignar las bandas observadas experimentalmente. Las regiones donoras se indican en gris claro y las aceptoras en gris oscuro. El crecimiento abrupto de la absorción hacia 200 nm se debe principalmente a transiciones intra e interligando, aunque superpuestas con otras del tipo LMCT.

Tabla 2.2. Distancias, ángulos y $\nu(\text{N}_1\text{-O})$ para $[\text{4-NO}]^{3+}$ y $[\text{4-NO}]^{2+}$ (DFT, agua, PCM).

	$[\text{4-NO}]^{3+}$	$[\text{4-NO}]^{2+}$
Distancias de enlace (Å)		
Ru-N ₁	1,758	1,859
Ru-N ₂	2,152	2,128
Ru-N ₃	2,167	2,161
Ru-N ₄	2,161	2,214
Ru-N ₅	2,133	2,150
Ru-N ₆	2,179	2,188
N ₁ -O	1,126	1,180
Ángulo (°)		
Ru-N ₁ -O	174,25	142,72
Frecuencias de estiramiento (cm^{-1})		
$\nu(\text{N}_1\text{-O})$	1986	1681

La frecuencia de estiramiento del enlace N₁-O (**Tabla 2.2**), una señal diagnóstica en la caracterización de compuestos que contengan el fragmento $\{\text{MNO}\}$, se predice mediante DFT en 1986 cm^{-1} (expresada en números de onda), mientras que el valor experimental es 1917 cm^{-1} (pastilla de KBr). La diferencia puede atribuirse tanto al distinto medio (el modelado teórico se realizó en agua) como a una influencia del nivel de teoría empleado.

Al reducirse a $[\text{4-NO}]^{2+}$ (**Figura 2.6**, der.), los cambios geométricos listados en la **Tabla 2.2** vienen acompañados de cambios en la estructura electrónica (**Figura 2.9**). El orbital SOMO (**Figura 2.8**) resulta principalmente compuesto por los orbitales d_{z^2} y d_{xz} del metal y π^* del NO, donde la composición en 22,2 %Ru y 71,9 %NO (B3LYP/def2TZVP, agua, PCM) denota una marcada configuración $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^\bullet]$, también típica de compuestos $\{\text{RuNO}\}^7$.

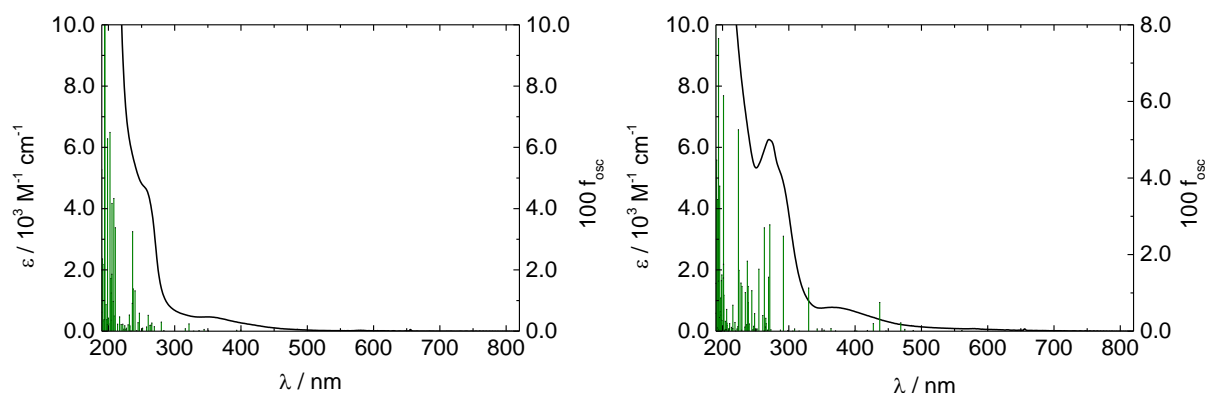


Figura 2.6. Espectros UV-vis de $[4\text{-NO}]^{3+}$ (izquierda) y $[4\text{-NO}]^{2+}$ (derecha) deconvolucionados por análisis global de la espectroelectroquímica de la Figura 2.4, superpuestos con las transiciones predichas por TD-DFT (barras verdes).

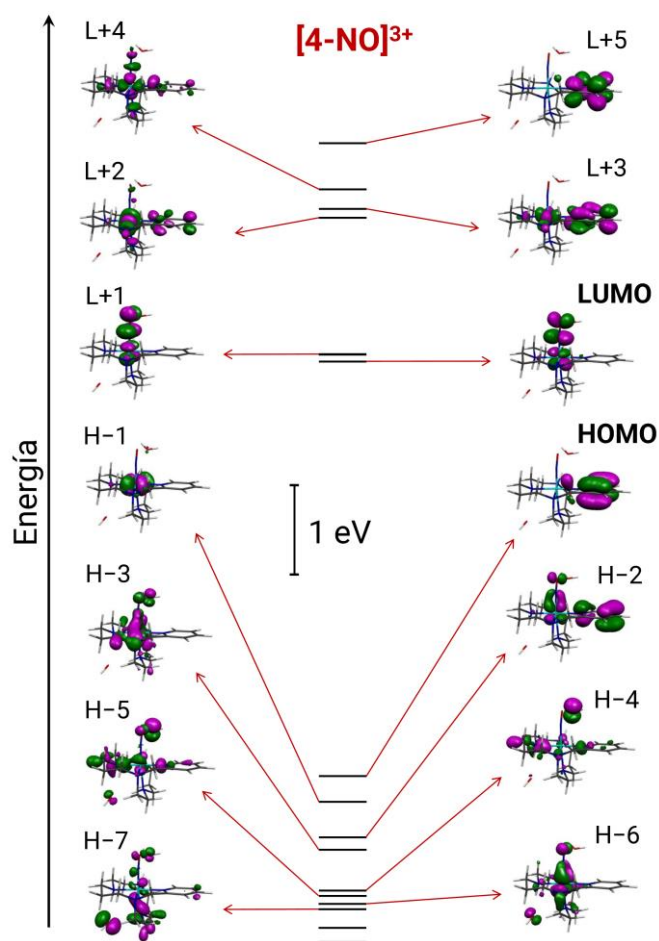
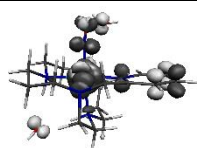
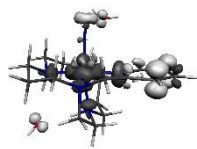
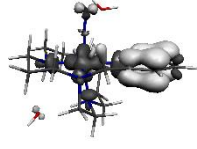
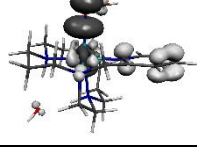
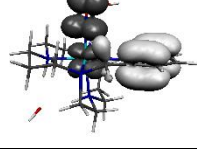
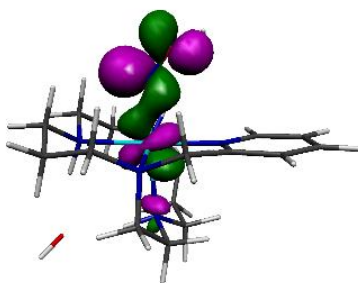


Figura 2.7. Diagrama de OMs frontera para $[4\text{-NO}]^{3+}$ calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP.

Tabla 2.3. Asignación del espectro electrónico de $[4\text{-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{pH} = 2,03$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
255	4694	$\sigma(\text{cyclampy}) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$ $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	236,5	32,5	
		$\pi(\text{py}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$ $\sigma(\text{cyclampy}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$	237,4	13,8	
		$\pi(\text{py}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$ $\sigma(\text{cyclampy}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$	240,2	13,2	
351	467	$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$ $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$	321,6	2,4	
		$\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{RuNO})$	344,4	0,6	

**Figura 2.8.** SOMO de $[4\text{-NO}]^{2+}$ calculado a partir de una transformación de orbitales correspondientes (COT).

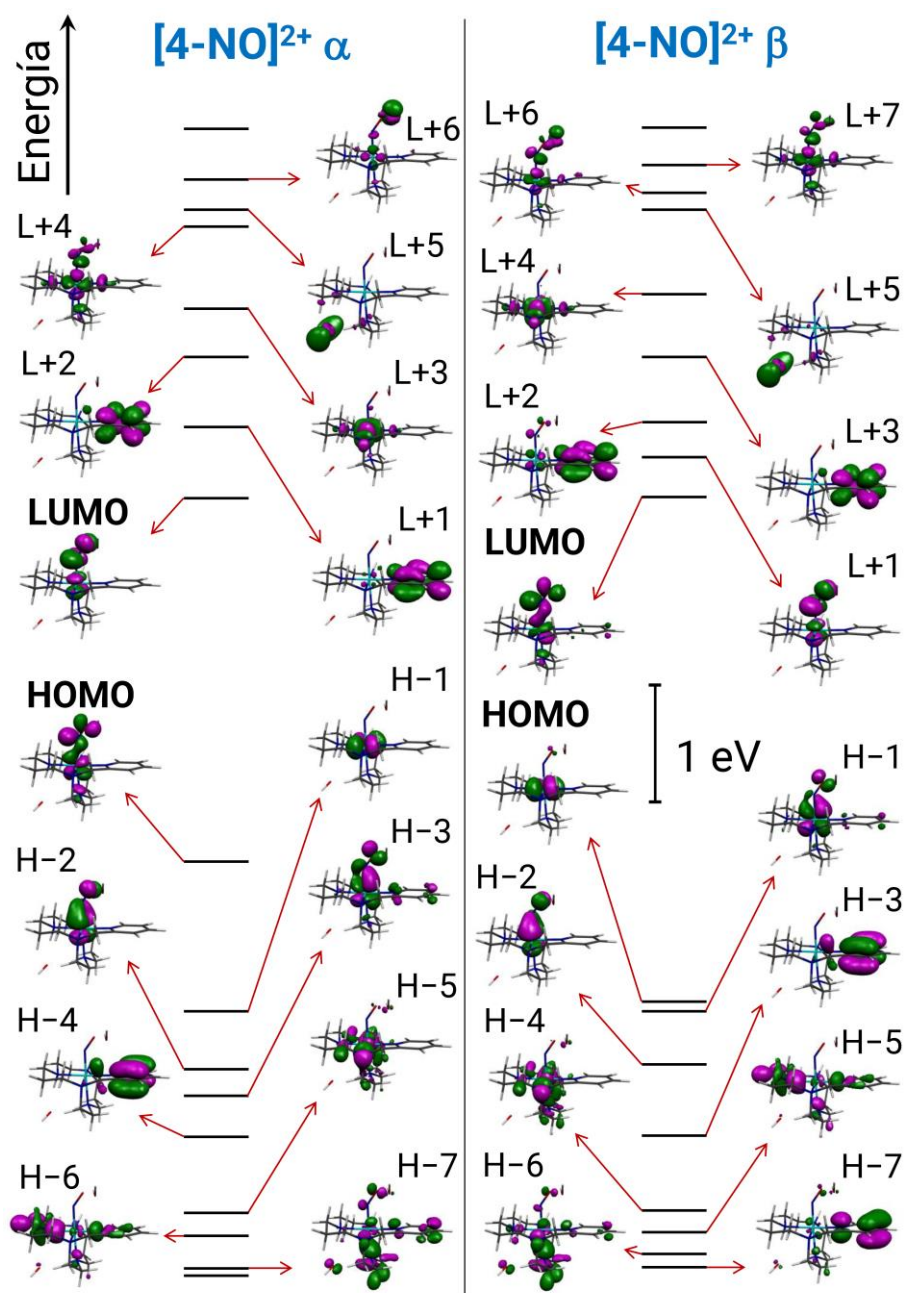


Figura 2.9. Diagrama de OM frontera para $[4-NO]^{2+}$ (spin-orbitales α en panel izquierdo y spin orbitales β en panel derecho) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.

En la familia basada en $L^3 = Me_3[9]aneN_3$, cálculos análogos arrojaron 20,7, 21,8 y 22,9 %Ru y 73,0, 72,0 y 71,0 %NO (B3LYP/def2TZVP, agua, PCM) del SOMO para $L^2 = bpym$, bpy y $MeObpy$ respectivamente, estableciéndose una tendencia sutil según la cual a mayor capacidad donora del ligando L^2 , mayor es la densidad de spin localizada en el metal.⁸⁵ Este comportamiento aparentemente contraintuitivo puede explicarse considerando que la inyección de densidad electrónica causada por un coligando más donador eleva la energía de todo el set de orbitales d del

metal (debido a la mayor repulsión interelectrónica), y en particular la de los orbitales d_z^2 y d_{xz} , acercándose a la energía del orbital π^* del NO con el que se combinan para formar el SOMO. Por lo tanto, la composición del orbital SOMO resulta mayor en % de orbitales del metal conforme el ligando sea más donador.

Sin embargo, esta interpretación no se sostiene cuando se incluye un sistema de menor simetría local como $[4\text{-NO}]^{2+}$. Si se analiza la composición obtenida para el SOMO de $[4\text{-NO}]^{2+}$ junto con las de la serie basada en $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$, se observa que la misma es similar a la de $[1\text{-NO}]^{2+}$, cuando de acuerdo a la capacidad donora de la esfera de coligandos se hubiera esperado un carácter más donador para el ligando cyclampy que para $L^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ y $L^2 = \text{bpy}$. Por otro lado, en todos los SOMOs analizados existe cierta composición (rondando 2%) del átomo de N *trans* al NO, aunque relativamente baja. En $[1\text{-NO}]^{2+}$, $[2\text{-NO}]^{2+}$ y $[3\text{-NO}]^{2+}$, se trata de un átomo de N terciario metilado, mientras que en cyclampy, este es secundario (grupo NH). Las diferencias en los entornos químicos afectan la composición del SOMO, volviendo poco comparables a los distintos sistemas en cuanto a tendencias marcadamente sutiles.

La influencia de la esfera de coligandos no solo cambia la composición del SOMO, sino que al modificar la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ también condiciona el alcance del efecto *trans*, mediante el cual se ve modificada la distancia $\text{Ru-N}_{\text{trans}}$. Para considerar esta idea, es necesario remarcar que el SOMO resulta antiligante respecto de este enlace. Nuevamente, una mayor densidad de spin sobre el metal estará asociada a un mayor efecto *trans* o a una mayor longitud de enlace $\text{Ru-N}_{\text{trans}}$ (Ru-N_4). De la misma forma, al reducir por un electrón sucesivamente en la serie $\{\text{RuNO}\}^{6,7,8}$ se tendrá cada vez más efecto *trans* y mayor distancia de enlace $\text{Ru-N}_{\text{trans}}$. Así, este efecto es responsable del alargamiento calculado en 0,053 Å conforme se reduce $[4\text{-NO}]^{3+}$ a $[4\text{-NO}]^{2+}$. El efecto *trans* resulta estructuralmente importante desde el campo bioinorgánico porque, como se mencionó en el capítulo introductorio, se encuentra relacionado con la activación enzimática, por ejemplo, en el caso de la sGC.^{24, 87, 104, 111-114}

Volviendo al espectro UV-vis obtenido para $[4\text{-NO}]^{2+}$ mediante EEQ (Figura 2.6), las bandas principales se listan en la **Tabla 2.4**, junto con la asignación efectuada mediante la predicción por TD-DFT. La principal diferencia respecto del espectro de $[4\text{-NO}]^{3+}$ es la mayor absorción hacia el visible, en particular de la banda a aproximadamente 365 nm, que puede asignarse a una superposición de transferencias de carga $\{\text{RuNO}\} \rightarrow \pi^*(\text{py})$ y transiciones de tipo d-d. El corrimiento al rojo de este tipo de las MLCT respecto del análogo más oxidado tiene que ver con el aumento en energía del set de orbitales del metal al ganar un electrón que se delocaliza en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$. Las bandas a mayor energía resultan de la superposición de transiciones de múltiples orígenes (**Tabla 2.4**), dominadas también por transferencias de carga al grupo piridilo.

Las soluciones de $[4\text{-NO}]^{2+}$ son térmicamente estables y pueden guardarse durante horas siempre y cuando se protejan del aire (el O_2 las oxida rápidamente a $[4\text{-NO}]^{3+}$) y de la luz, ya que en general, los compuestos $\{\text{RuNO}\}^7$ son fotolábiles,⁷⁹ de acuerdo con la Ecuación 2.16,

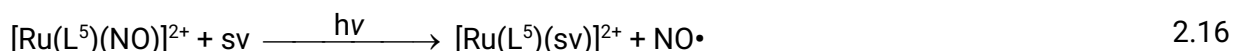
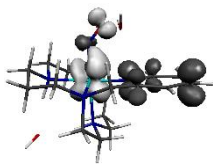
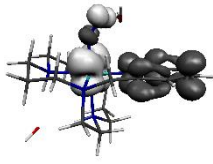
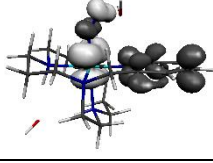
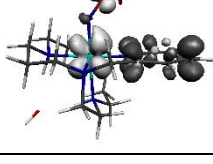
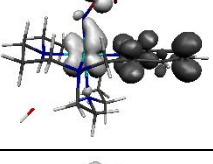
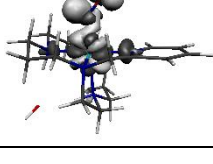


Tabla 2.4. Asignación del espectro electrónico de [4-NO]²⁺ en agua (pH = 2,03, I = 1,0 M NaCl, T = 298 K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro → gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
270	6256	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{NO})$	263,1	27,0	
		$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{NO})$	269,5	14,1	
		$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{NO})$	271,3	27,8	
288 (sh)	5132	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	291,8	24,8	
365	781	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	329,9	11,3	
		$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + e_g(\text{Ru})$	363,7	0,7	

aunque con rendimientos cuánticos de fotoliberación de NO• relativamente bajos. Esta característica permite, con los cuidados correspondientes, continuar la exploración electroquímica hacia las especies más reducidas. Al no haberse aislado el sólido de {RuNO}⁷, para poder continuar la caracterización electroquímica en un amplio intervalo de pH y así poder construir el diagrama de Pourbaix, es necesario recurrir a la técnica mencionada anteriormente. Con ella se electrogenera una solución concentrada de {RuNO}⁷ para luego realizar mezclas con los buffers desoxigenados adecuados de forma tal de medir voltametrías de onda cuadrada (SWV) que revelen la curva E vs. pH que delimita las regiones de estabilidad de {RuNO}⁷/ {RuHNO} y {RuNO}⁷/ {RuNO}⁸. Posteriormente es posible realizar experimentos de espectroelectroquímica, ya a una escala de concentración compatible con el monitoreo espectrofotométrico, para realizar

ajustes de pH una vez completada la conversión a $\{\text{RuNO}\}^7$ y luego evaluar los cambios espectrales al continuar la reducción en el pH deseado (estas EEQ suelen incluir también alguna en la que no haya ningún cambio de pH asociado, recorriendo el diagrama de Pourbaix con una recta únicamente vertical). Mediante estas estrategias es posible completar el diagrama de Pourbaix para así poder compararlo con el de otras especies relacionadas.

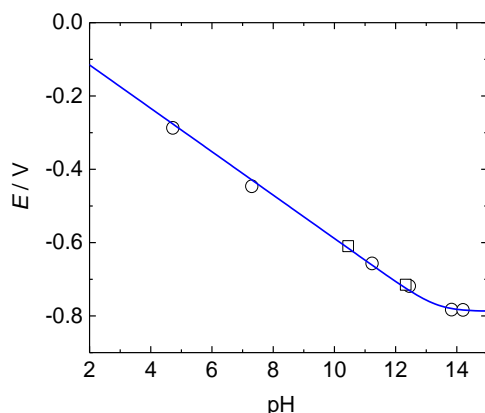


Figura 2.10. Dependencia potencial-pH para la reducción por 1 e^- de $[\text{4-NO}]^{2+}$. Los círculos representan los potenciales de pico de los experimentos SWV, mientras que los cuadrados son potenciales ajustados a partir de Nernst de experimentos de espectroelectroquímica ($I = 1,0\text{ M NaCl}$, $T = 298\text{ K}$). Parámetros del ajuste no lineal de la Ecuación 2.11 (en azul): $E_{78}^\circ = -0,79 \pm 0,02\text{ V}$ y $\text{p}K_a = 13,4 \pm 0,5$.

La exploración por SWV/EEQ permitió construir la curva que se muestra en la **Figura 2.10**. Los valores mostrados como círculos son los correspondientes a los potenciales de pico de experimentos de SWV mientras que los cuadrados representan valores de $E_{1/2}$ ajustados de experimentos de EEQ según un tratamiento quimiométrico basado en la ecuación de Nernst (Capítulo 7, Sección 4.10, método B). Análogamente a la curva incluida en la **Figura 2.2**, esta presenta dos regímenes. A $\text{pH} < \text{p}K_a$, la pendiente es cercana a -59 mV/pH , como es esperable para un proceso de transferencia electrónica acoplada a protón (PCET), es decir, la captación de 1e^- y 1H^+ . En las inmediaciones del $\text{p}K_a$ la pendiente disminuye (en módulo) para luego alcanzar un valor de potencial constante, el de E_{78}° . Realizando experimentos de EEQ (electrolizando la solución a potenciales menores que los de pico hallados por SWV) fue posible hallar la variación espectral a dos valores de pH diferentes, 10,45 (**Figura 2.11**, arriba) y 12,33 (**Figura 2.11**, abajo). La principal diferencia entre ambos experimentos es el hombro en aproximadamente 417 nm que aparece en la EEQ a $\text{pH} = 12,33$, el cual no se observa a $\text{pH} = 10,45$. Esta característica es evidencia de cierta proporción de $[\text{4-NO}]^+$ como producto de reducción a $\text{pH} = 12,33$, lo que indica que se está en las inmediaciones del $\text{p}K_a$. La curva puede ajustarse mediante la Ecuación 2.11, y el ajuste se muestra también en la **Figura 2.10**. Del análisis surgen los valores $E_{78}^\circ = -0,79 \pm 0,02\text{ V}$ y $\text{p}K_a = 13,4 \pm 0,5$, donde este último representa una estimación con bastante incerteza. Se espera que el valor real de $\text{p}K_a$ sea algo menor de acuerdo con lo concluido a partir de la EEQ a $\text{pH} = 12,33$. De hecho, en la **Figura 2.12** se muestra una titulación ácido-base con monitoreo espectrofotométrico, de donde pueden obtenerse con mayor exactitud y precisión tanto los espectros puros del par ácido-base como el valor de $\text{p}K_a$. Este experimento se llevó a cabo agregando pequeñas alícuotas de NaOH 1,0 M desoxigenado a una solución parcialmente reducida (25 % $[\text{4-NO}]^{2+}$ / 75 % $[\text{4-HNO}]^{2+}$) a $\text{pH} = 10,45$. El tratamiento quimiométrico de los pares

(pH, espectro) arrojó un valor de $pK_a = 13,0 \pm 0,1$, el cual es coherente con lo observado mediante EEQ. Resulta notable el valor elevado respecto de los medidos hasta entonces para $L^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ (Tabla 2.1), aunque esperable según la mayor capacidad donora del ligando pentadentado.

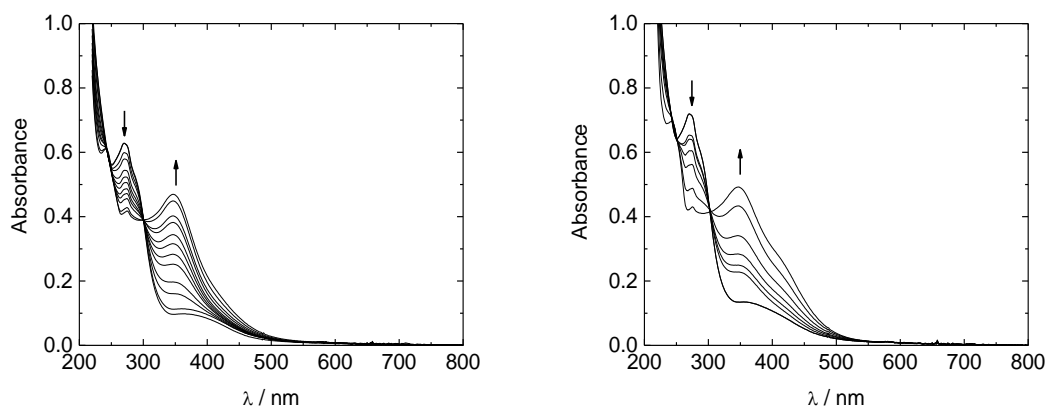


Figura 2.11. Exploración catódica en UV-vis de una solución de $[4\text{-NO}]^{2+}$ a pH = 10,45 (izquierda, $c_0 = 1,03 \times 10^{-4}$ M) y a pH = 12,33 (derecha, $c_0 = 1,20 \times 10^{-4}$ M). Condiciones: $T = 298$ K, $I = 1,0$ M (NaCl).

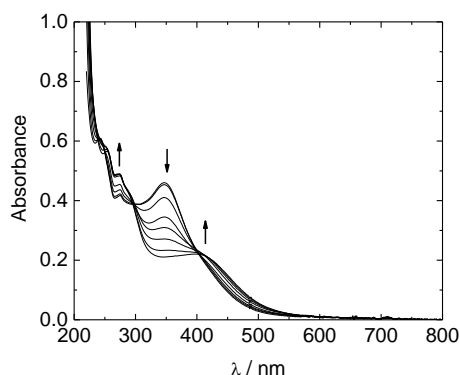


Figura 2.12. Espectros UV-vis mostrando la interconversión ácido-base $[4\text{-HNO}]^{2+}/[4\text{-NO}]^+$. Condiciones: $T = 298$ K, $I = 1,0$ M (NaCl). La solución electrogenerada contenía un 25 % de $[4\text{-NO}]^{2+}$ (reducción a pH = 10,45, $c_0 = 1,03 \times 10^{-4}$ M).

La comparación de los espectros deconvolucionados de las especies $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $[4\text{-NO}]^+$ contra los calculados mediante TD-DFT se muestra en la Figura 2.13. De los cálculos surge nuevamente que el metal se encuentra en un ambiente de simetría pseudo-octaédrica en ambos casos (Figura 2.14). Los principales parámetros se listan en la Tabla 2.5. Las distancias de enlace M-L sufren un incremento respecto del nitrosilo de 7 electrones en ambos casos, pero este es particularmente notorio en el caso de $[4\text{-NO}]^+$, donde el enlace $\text{Ru-N}_{\text{trans}}$ es $0,104$ Å mayor que en $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $0,109$ Å mayor que en $[4\text{-NO}]^{2+}$, debido al efecto trans predominante en $[4\text{-NO}]^+$. En la Tabla 2.6 y la Tabla 2.7 se listan las principales bandas de ambos espectros y sus asignaciones, mientras que en la Figura 2.15 se describe el diagrama de OMs limitado a los orbitales de frontera de ambos complejos.

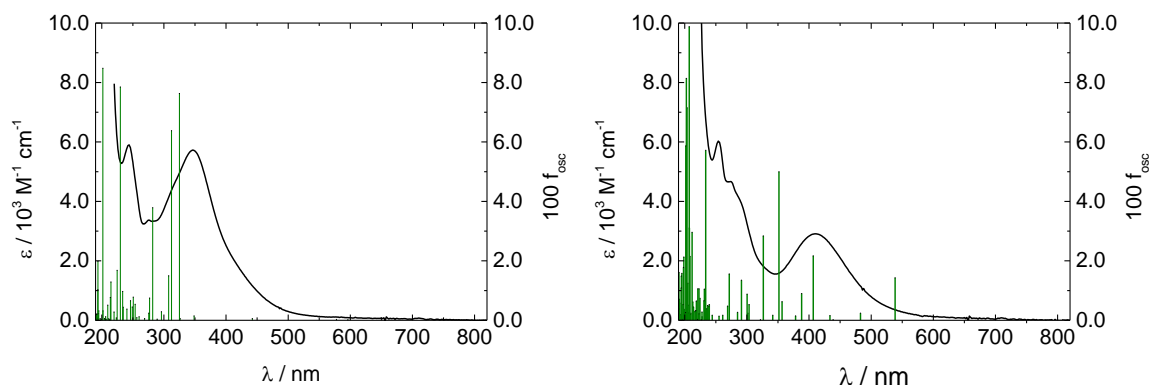


Figura 2.13. Espectros UV-vis de $[4\text{-HNO}]^{2+}$ (izquierda) y $[4\text{-NO}]^+$ (derecha) deconvolucionados por análisis global de la titulación espectrofotométrica de la Figura 2.12, superpuestos con las transiciones predichas por TD-DFT (barras verdes).

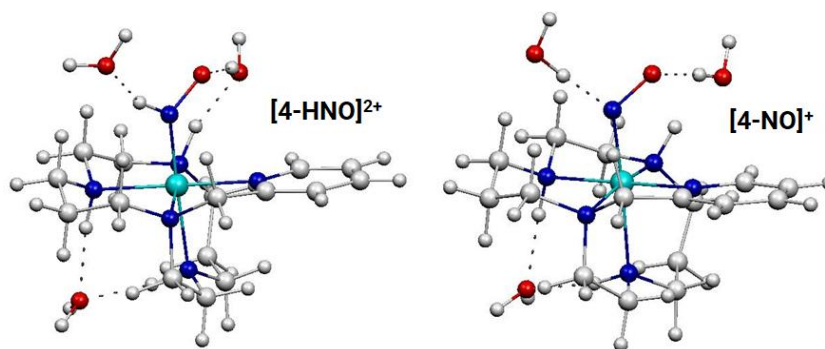


Figura 2.14. Estructuras optimizadas (DFT, agua, PCM) de $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $[4\text{-NO}]^+$ utilizando tres moléculas de H_2O explícita en cada caso para tener en cuenta las interacciones mediante enlace de H. La numeración es análoga a la de la Figura 2.5.

Tabla 2.5. Distancias, ángulos y $\nu(\text{N}_1\text{-O})$ para $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $[4\text{-NO}]^+$ (DFT, agua, PCM).

	$[4\text{-HNO}]^{2+}$	$[4\text{-NO}]^+$
Distancias de enlace (Å)		
Ru-N ₁	1,896	1,876
Ru-N ₂	2,134	2,126
Ru-N ₃	2,162	2,172
Ru-N ₄	2,219	2,323
Ru-N ₅	2,146	2,157
Ru-N ₆	2,188	2,199
N ₁ -O	1,244	1,256
Ángulo (°)		
Ru-N ₁ -O	129,35	122,55
Frecuencias de estiramiento (cm ⁻¹)		
$\nu(\text{N}_1\text{-O})$	1405	1330

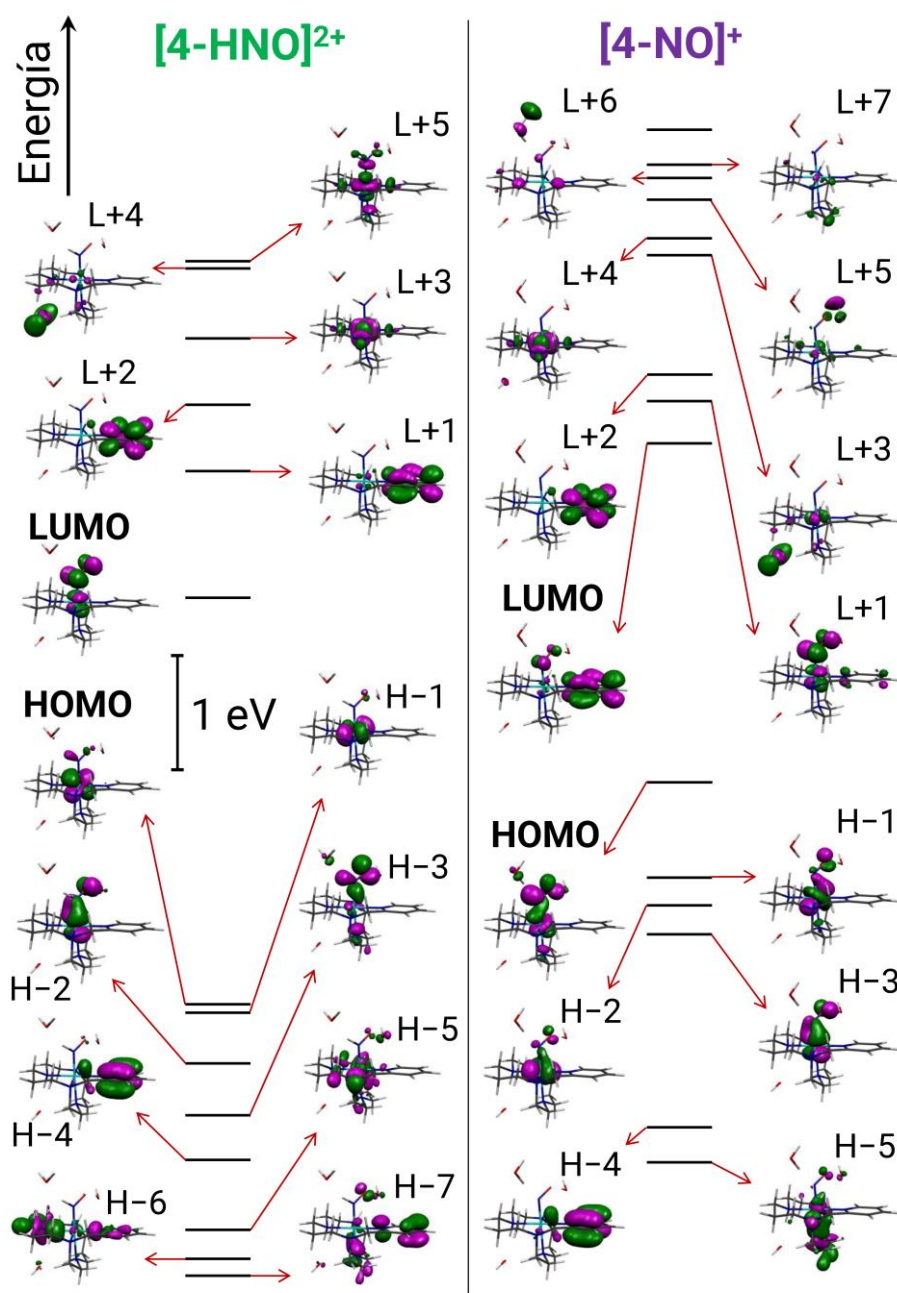


Figura 2.15. Diagrama de OM's frontera para $[4\text{-HNO}]^{2+}$ (panel izquierdo) y $[4\text{-NO}]^+$ (panel derecho) calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.

La banda a 346 nm de $[4\text{-HNO}]^{2+}$ puede asignarse a una serie de transiciones del tipo MLCT tanto hacia orbitales predominantemente $\pi^*(\text{HNO})$ como $\pi^*(\text{py})$. La deprotonación es la causa del corrimiento al rojo (máximo en 410 nm) de este conjunto de transiciones: la mayor densidad electrónica sobre el centro metálico aumenta la energía de los orbitales con alto carácter metálico, resultando en transiciones análogas de menor energía. La deprotonación también eleva

la energía de los orbitales $\pi^*(\text{NO}^-)$. Como tanto los estados de partida como los de llegada aumentan en energía, las transiciones MLCT continúan involucrando estados en los cuales los orbitales de llegada tienen cierto carácter de $\pi^*(\text{NO}^-)$.

Para $[\text{4-HNO}]^{2+}$, la banda centrada en 275 nm y el hombro a 316 nm involucran estados d-d y MLCT, mientras que la banda a 244 nm puede asignarse principalmente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ inter e intraligando. En el caso de $[\text{4-NO}]^+$, estas últimas pueden asignarse a una banda a ligeramente menor energía (254 nm), mientras que la absorción en el intervalo 268-310 nm se debe a una superposición de estados d-d y MLCT, de forma análoga a lo que sucede en $[\text{4-HNO}]^{2+}$, pero a ligeramente menor energía.

Tabla 2.6. Asignación del espectro electrónico deconvolucionado de $[\text{4-HNO}]^{2+}$ en agua ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).

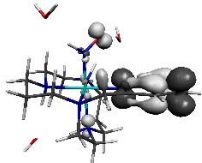
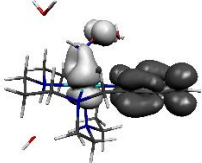
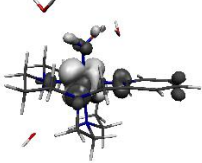
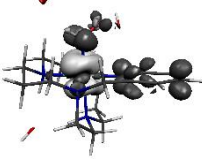
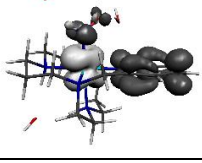
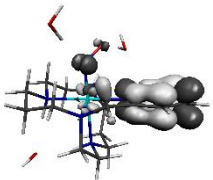
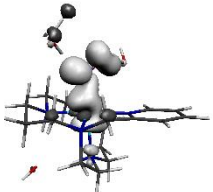
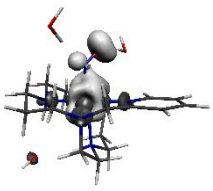
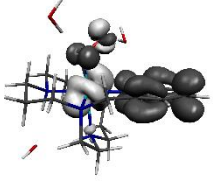
$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
244	5903	$\pi(\text{py}) + \pi(\text{HNO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	229,9	78,5	
275	3370	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{HNO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	281,9	37,9	
316 (sh)	4559	$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{HNO})$ $t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow e_g(\text{Ru})$	307,6	15,0	
		$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{HNO})$	312,2	63,8	
346	5725	$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{HNO})$	325,0	76,3	

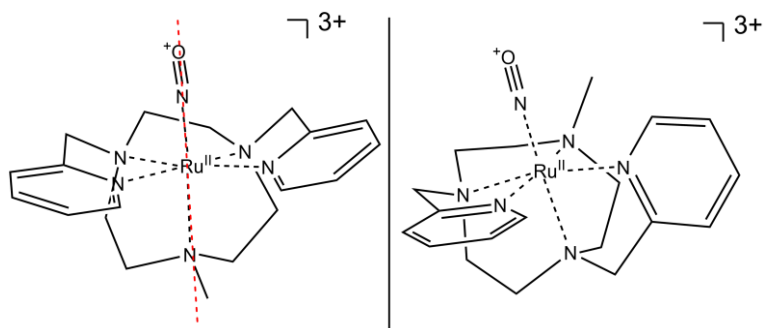
Tabla 2.7. Asignación del espectro electrónico deconvolucionado de $[4\text{-NO}]^+$ en agua ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
254	6029	$\pi (\text{py}) \rightarrow \pi^* (\text{py})$	233,7	57,2	
274	4667	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \sigma (\text{cyclampy}) + e_g (\text{Ru})$	271,6	15,6	
289 (sh)	4037	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \sigma (\text{cyclampy}) + e_g (\text{Ru})$	291,3	13,5	
410	2909	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{py}) + \pi^* (\text{NO})$	406,9	21,7	

2.2. $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$

2.2.1. Caracterización básica y cálculos de DFT

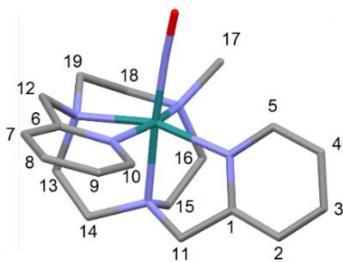
La síntesis y caracterización de $[\text{5-NO}](\text{PF}_6)_3$ se llevaron a cabo utilizando los procedimientos descritos anteriormente.⁸⁰ En esta sección se ampliará la asignación de señales de ESI-MS(+) y de RMN. En el primer caso se indicarán señales simulando los patrones isotópicos correspondientes. En el segundo se avanzará algunos pasos en la asignación de señales mediante la adquisición del espectro NOESY, complementando la información provista por el acoplamiento dipolar con la estructura optimizada por DFT. Se comenzará con una discusión de los distintos espectros de RMN medidos. Más adelante se estudiarán los estados reducidos por vía electroquímica para la construcción del diagrama de Pourbaix, caracterizando espectroscópicamente las especies y complementando los resultados mediante cálculos computacionales.



Esquema 2.5. Representación esquemática para los isómeros *symm* (panel izquierdo) y *asymm* (panel derecho) de $[5\text{-NO}]^{3+}$.

La espectroscopía RMN resultó fundamental para determinar el isómero aislado frente a dos posibilidades de coordinación del ligando, que se muestran en el **Esquema 2.5**. Una forma es el isómero que llamaremos *symm* (izquierda), el cual presenta un pseudoplaneo de simetría conteniendo al fragmento $\{\text{N}_{\text{trans}}\text{RuNO}\}$ (en rojo) y donde los grupos piridilo presentan un entorno químico cuasi equivalente, por lo que en el espectro de ^1H -RMN se esperan únicamente 4 señales para los átomos de H de los anillos. En esta configuración, el átomo de N trans al NO es el metilado. La otra opción (derecha) es una molécula sin elementos de simetría (grupo puntual C_1) que llamaremos *asymm*, en la cual los grupos piridilo no son químicamente equivalentes, resultando en 8 señales diferentes en el RMN protónico. De esta manera mediante un simple espectro ^1H -RMN es posible asignar el isómero aislado. Por otro lado, en la estructura *asymm* el N metilado se encuentra en posición cis al NO. Además, el isómero *asymm* es quiral, por lo que presenta enantiómeros.

El ligando L^5py se ha utilizado en varios otros compuestos de coordinación. Algunos ejemplos son especies hexacoordinadas basadas en Co(III) ,¹¹⁵ Fe(II)/Fe(III) ,^{110, 116, 117} y Ru(II)/Ru(III) ,¹¹⁸ en todas las cuales se adoptan las configuraciones *asymm*. Lo mismo sucede con el ligando pentadentado sin metilar, $(\text{CH}_2\text{py})_2[9]\text{aneN}_3$, con varios ejemplos de estructuras *asymm* en complejos octaédricos de Cr(III) ,^{119, 120} Mn(II) ,^{121, 122} Fe(II)/Fe(III) ,^{123, 124} Co(III) ,¹²⁵ y Zn(II) .^{126, 127} En el caso de $[5\text{-NO}]^{3+}$, también se determinó que el isómero aislado fue el *asymm*.⁸⁰ aunque no se lograron aislar monocristales para su estudio por DRX, se determinó su identidad mediante ^1H -RMN (ver más adelante). El espectro de ^{13}C (**Figura 2.16**) también mostró las 10 señales aromáticas correspondientes esperadas para el isómero *asymm*. Mediante COSY y HMQC fue posible además realizar una asignación parcial de señales, que se amplió luego midiendo el espectro de NOESY y considerando la estructura optimizada por DFT. La asignación se detalla a continuación con ayuda del **Esquema 2.6**, donde se numeran los átomos.



Esquema 2.6. Numeración de átomos en $[5\text{-NO}]^{3+}$ para asignación de espectros RMN.

El espectro ^{13}C de banda ancha (**Figura 2.16**) muestra las 19 señales esperadas. El espectro DEPT (**Figura 2.17**) permitió distinguir aquellas señales correspondientes a grupos metileno (negativas en DEPT, de los átomos de C 11 a 16, 18 y 19), la señal del metilo (positiva en DEPT, C 17) y las señales correspondientes a los átomos de C cuaternarios de los grupos piridilo (ausentes del espectro DEPT, pero presentes en el espectro de banda ancha, C 1 y 6). Todas estas señales se listan en las tablas más adelante junto con una asignación parcial.

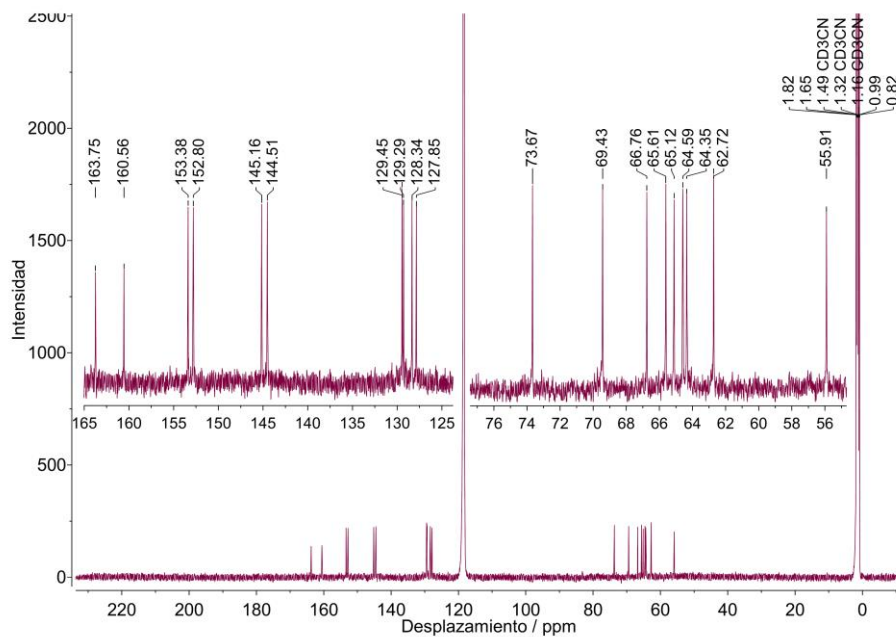


Figura 2.16. Espectro RMN- ^{13}C de $[\text{5-NO}](\text{PF}_6)_3$ (CD_3CN , 126 MHz, banda ancha, ^1H desacoplado).

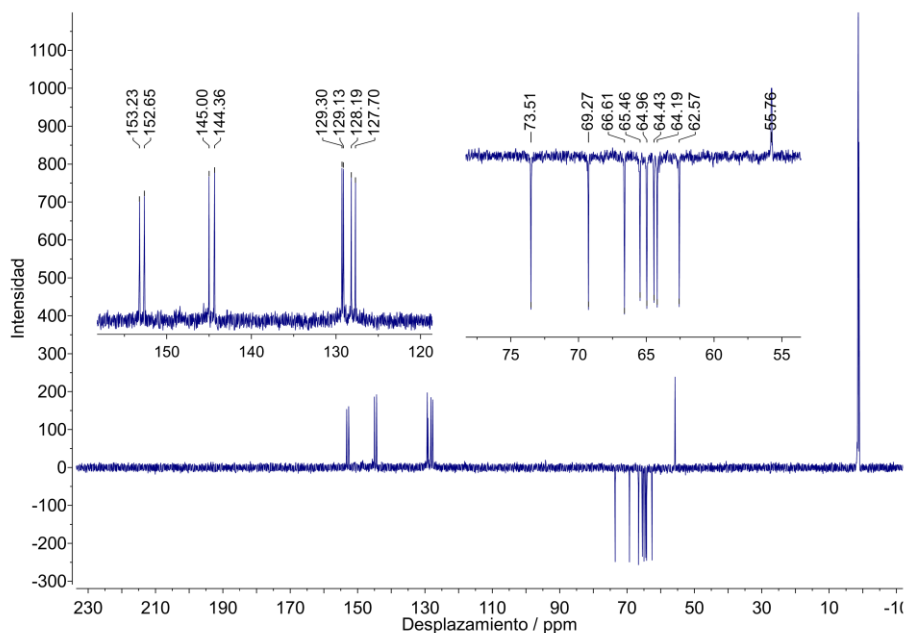


Figura 2.17. Espectro RMN- ^{13}C de $[\text{5-NO}](\text{PF}_6)_3$ en CD_3CN (126 MHz, DEPT).

El espectro protónico (**Figura 2.18**) resulta muy complejo debido principalmente a los patrones de acoplamiento no resueltos, lo que dificulta su asignación aun contando con los espectros de varias técnicas 2D. Para comenzar la asignación, en primer lugar, se distinguieron fácilmente las señales del grupo metilo (17) y de los grupos metileno puente (11 y 12). El singlete a 3,25 ppm que integra para 3 átomos de H corresponde claramente al grupo metilo, mientras que aquellos dobletes con un acoplamiento geminal característico de 16 ~ 17 Hz a 4 ~ 5 ppm se deben a los grupos X-CH₂-Y. La existencia del acoplamiento geminal demuestra la naturaleza no equivalente de los átomos de H en cada uno de estos grupos metileno, confirmando que se trata del isómero *asymm*. El resto de las señales del espectro protónico requieren de los espectros 2D para su asignación (la señal a ~ 6 ppm corresponde a NH₄⁺ coprecipitado).

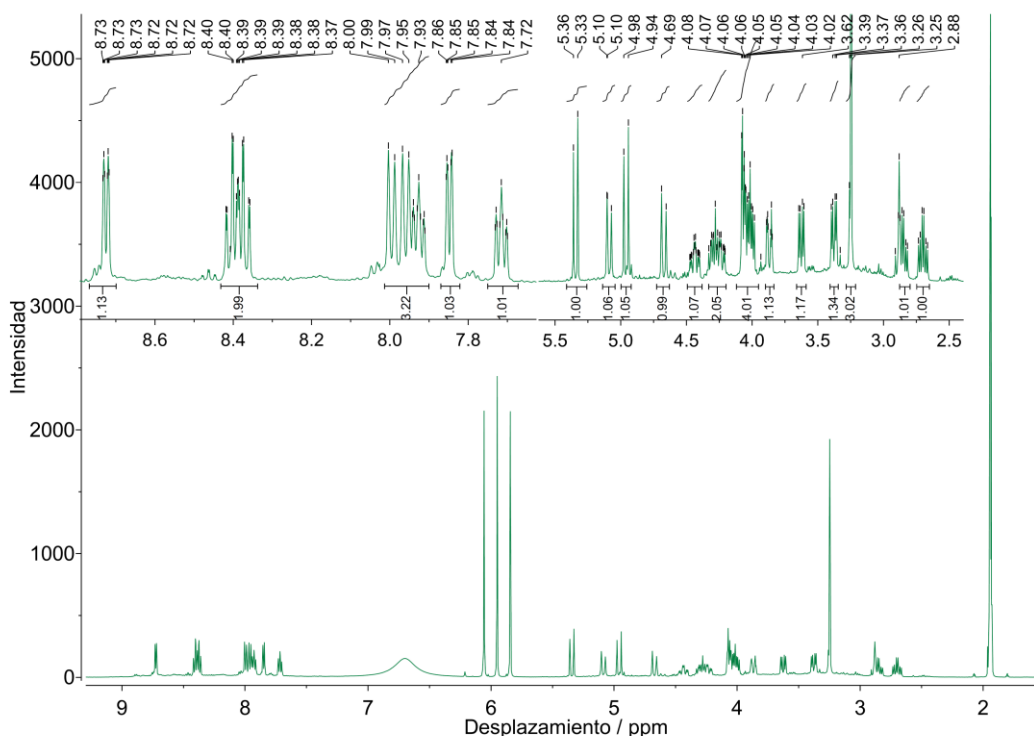


Figura 2.18. Espectro RMN-¹H de [5-NO](PF₆)₃ en CD₃CN (500 MHz).

Tabla 2.8. Asignación de señales alifáticas de [5-NO]³⁺.

¹³ C δ / ppm	¹ H δ / ppm	Número de átomos H	Multiplicidad	J / Hz	Asignación
55,9	3,25	3	s	—	17
69,4	4,67	1	d	17,3	11
	4,96	1	d	17,3	11
73,7	5,09	1	d	16,5	12
	5,34	1	d	16,4	12

El espectro HSQC (**Figura 2.19**) muestra pares de señales (¹H,¹³C) que corresponden a átomos de C y H unidos entre sí. De esta forma, una vez asignada la señal en el espectro ¹³C, queda también asignada en el ¹H, y viceversa.

Tabla 2.9. Lista de señales correspondientes a los grupos metileno del anillo Me[9]aneN₃ en [5-NO]³⁺.

¹³ C δ / ppm	¹ H δ / ppm	Número de átomos H	Multiplicidad	J / Hz
62,7	4,26 (4,35 – 4,18)	2	m	n/d
64,3	2,84	1	dd	14,1; 6,2
64,6	3,63	1	dd	14,2; 5,4
	4,44	1	tdd	13,8; 13,8; 5,5; 1,9
65,1	2,70	1	td	14,1; 14,1; 6,3
65,6	3,38	1	dd	14,4; 5,1
	3,87 (3,90 – 3,83)	1	m	n/d
66,8	4,04 (4,10 – 3,95)	4	m	n/d

Tabla 2.10. Asignación de señales aromáticas de [5-NO]³⁺.

¹³ C δ / ppm	¹ H δ / ppm	Número de átomos H	Multiplicidad	J / Hz	Asignación
127,8	8,00	1	d	7,9	7
128,3	7,96	1	d	8,0	2
129,3	7,93	1	td	6,9; 6,6; 1,2	4
129,5	7,72	1	td	6,6; 6,6; 1,2	9
144,5	8,41	1	ddd	7,9; 5,2; 1,4	3
145,2	8,37	1	ddd	7,8; 5,4; 1,4	8
152,8	7,85	1	dd	5,8; 0,7	10
153,4	8,72	1	d	5,5	5
160,6	—	—	—	—	6/1
163,7	—	—	—	—	1/6

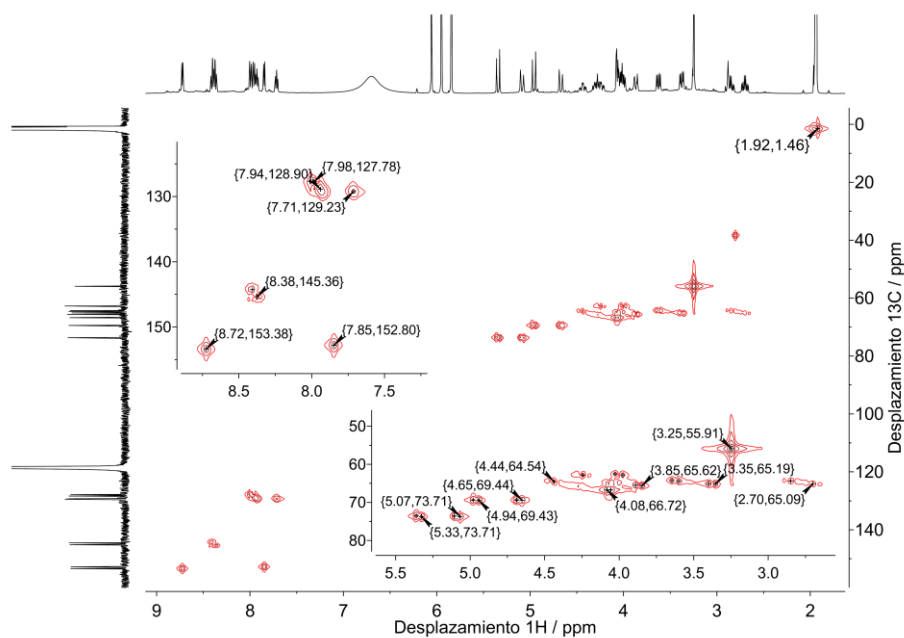


Figura 2.19. Espectro RMN HSQC (¹H, ¹³C) de [5-NO](PF₆)₃ en CD₃CN (500 MHz, 126 MHz).

El espectro COSY (**Figura 2.20**) y las constantes de acoplamiento que pudieron extraerse del espectro ^1H permitieron asignar cada una de las señales de los grupos piridilo a alguna de las posiciones 2-5 o 7-10. El espectro NOESY (**Figura 2.21**) permitió asignar unívocamente los grupos de señales 2-5 y 7-12 considerando la distancia calculada por DFT entre los núcleos de ^1H . El pico en (3,25;8,72) ppm en particular evidencia la proximidad de los núcleos 5 y 17 (predicha en 2,79 Å en ACN (PCM), la estructura optimizada se discutirá con los datos de la **Tabla 2.12**), identificando así al conjunto de señales correspondientes al anillo más cercano al metilo (1-5) y asignando el otro anillo por descarte. Esto completa la asignación descrita en las tablas más atrás. La **Tabla 2.9** lista las señales de los grupos metileno del anillo de Me[9]aneN₃.

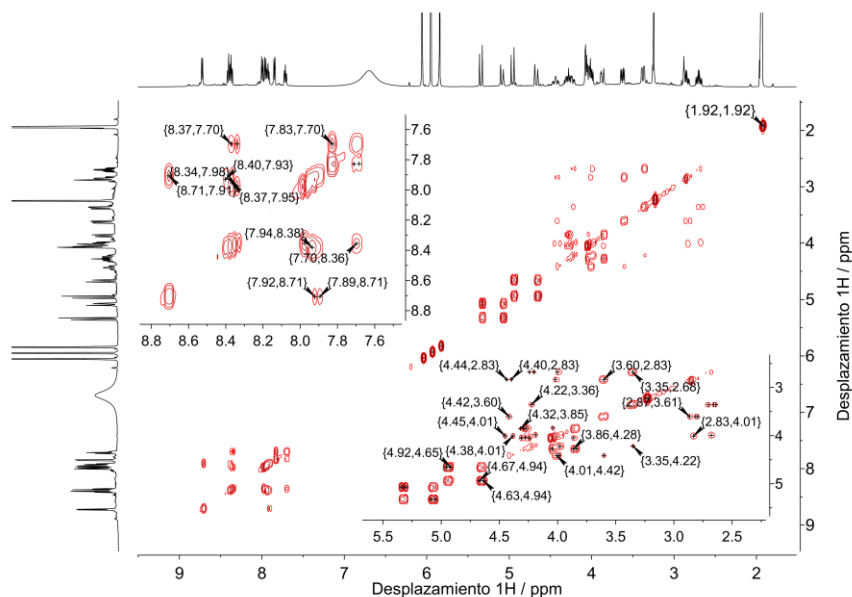


Figura 2.20. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de [5-NO](PF₆)₃ en CD₃CN (500 MHz).

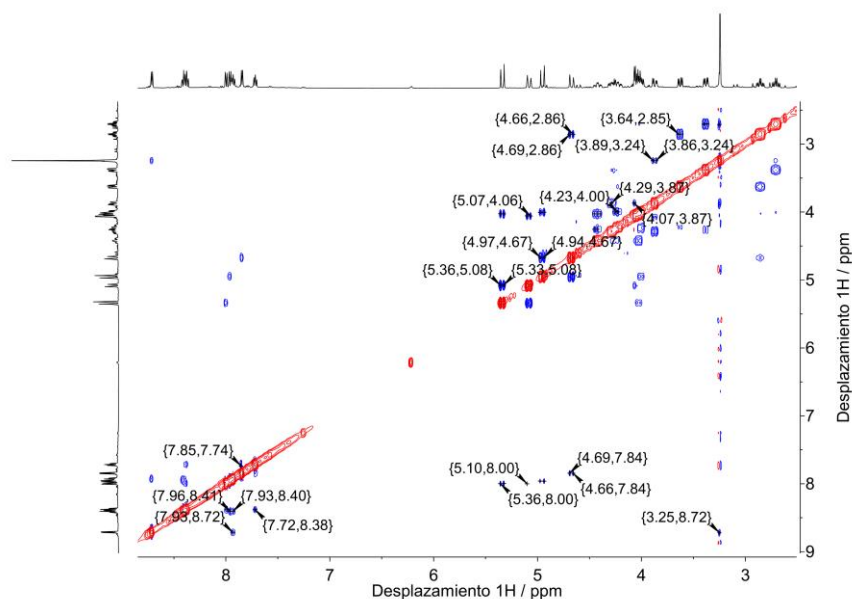


Figura 2.21. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de [5-NO](PF₆)₃ en CD₃CN (500 MHz).

La espectrometría de masa mediante ionización por *electrospray* permitió confirmar la identidad de $[5\text{-NO}]^{3+}$ al lograr encontrarse la señal del ion molecular. En el modo positivo se observaron las señales correspondientes a $[5\text{-NO}]^{3+}$, $[[5\text{-NO}] - \text{H}]^{2+}$, y $[[5\text{-NO}] + \text{PF}_6]^{2+}$, que se listan en la **Tabla 2.11**. En la **Figura 2.22** se muestran los patrones isotópicos experimentales y simulados para estas señales, cuya comparación satisfactoria permitió su asignación.

Tabla 2.11. Señales del espectro ESI-MS(+) de $[5\text{-NO}](\text{PF}_6)_3$ ($[5\text{-NO}]^{3+} = [\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{ORu}]^{3+}$) determinado en una mezcla agua/ACN.

m/z (experimental)	Fórmula	Asignación	m/z (calculado)
152.37593	$[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{ORu}]^{3+}$	$[1\text{-NO}]^{3+}$	152.37578
228.06008	$[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{ORu}]^{2+}$	$[[1\text{-NO}] - \text{H}]^{2+}$	228.06003
301.04589	$[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_6\text{OPRu}]^{2+}$	$[[1\text{-NO}] + \text{PF}_6]^{2+}$	301.04603

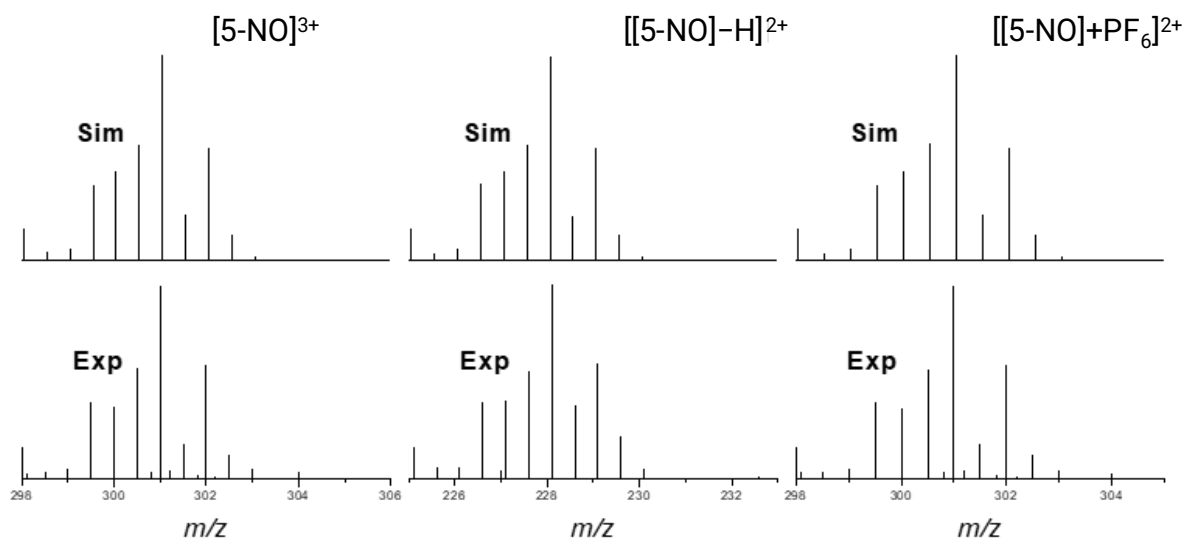


Figura 2.22. Patrones isotópicos experimentales y simulados para las señales listadas en la Tabla 2.11.

En esta sección también se presentarán los cálculos de DFT que han permitido acceder a geometrías optimizadas, frecuencias de estiramiento del enlace NO y más tarde a los espectros UV-vis predichos por TD-DFT, para cada especie relacionada con $[5\text{-NO}]^{3+}$. Los cálculos se han llevado a cabo, como en el resto de este trabajo, con la combinación de base y funcional def2TZVP/B3LYP. La elección de esta combinación frente a otras computacionalmente más económicas tiene que ver con la aplicación de los mismos métodos a especies análogas basadas en hierro, que se detallarán más adelante. Las comparaciones de espectros experimentales vs. calculados se irán presentando conforme se discuta la caracterización de cada especie en solución.

En la **Figura 2.23** se muestran las estructuras optimizadas en agua (PCM) y en la **Tabla 2.12** una selección de distancias y ángulos, junto con las frecuencias de estiramiento de NO (expresadas como número de onda), incluyendo también datos de estructuras optimizadas en ACN (PCM). $[5\text{-NO}]^{3+}$ presenta un átomo central en un octaedro distorsionado, con un ángulo RuNO que es prácticamente lineal ($176,83^\circ$) y distancias Ru-N₁ y N₁-O₁ muy similares a las de $[1\text{-NO}]^{3+}$

calculadas al mismo nivel de teoría (1,763/1,126 Å y 1,758/1,123 Å respectivamente). La diferencia principal entre las estructuras de $[5\text{-NO}]^{3+}$ y $[1\text{-NO}]^{3+}$ tiene que ver con la mayor flexibilidad del ligando pentadentado: mientras que en $[5\text{-NO}]^{3+}$ el ángulo de mordedura entre los dos anillos piridínicos se calcula en $97,2^\circ$, en $[1\text{-NO}]^{3+}$ el ligando 2,2'-bpy lo fija en $76,7^\circ$.

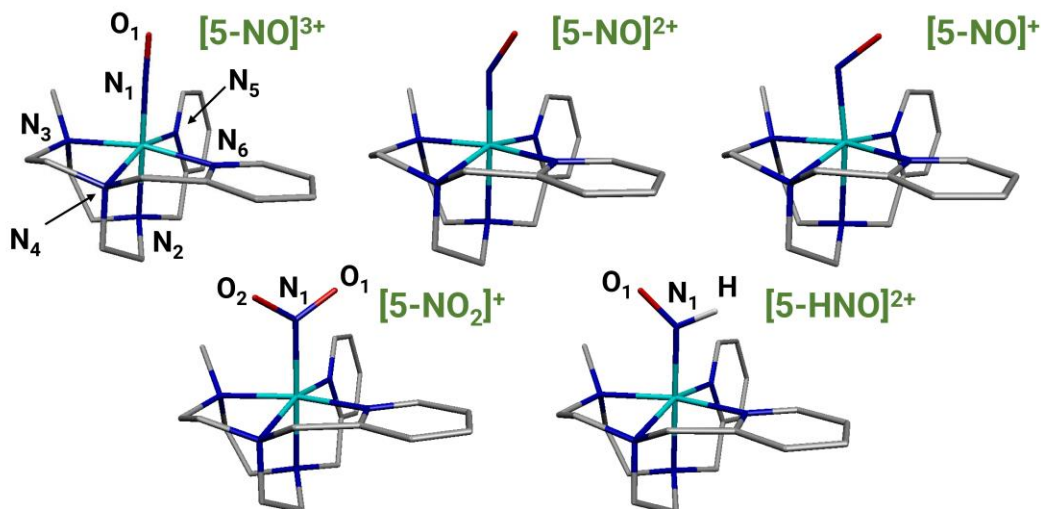


Figura 2.23. Estructuras optimizadas (DFT) en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP y esquemas de numeración para las diferentes especies $[5\text{-NO}]^{n+}$.

Tabla 2.12. Distancias, ángulos e información vibracional seleccionada (DFT, PCM) para las diferentes especies $[5\text{-NO}]^{n+}$ (B3LYP/def2TZVP).

	$[5\text{-NO}]^{3+}$		$[5\text{-NO}]^{2+}$		$[5\text{-NO}]^{+}$		$[5\text{-NO}_2]^{+}$	$[5\text{-HNO}]^{2+}$
	Agua	ACN	Agua	ACN	Agua	ACN	Agua	Agua
Distancias / Å								
Ru-N1	1.763	1.762	1.866	1.866	1.871	1.871	2.046	1.909
Ru-N2	2.130	2.130	2.168	2.168	2.305	2.306	2.147	2.171
Ru-N3	2.161	2.161	2.179	2.179	2.228	2.229	2.185	2.181
Ru-N4	2.104	2.107	2.103	2.104	2.119	2.119	2.115	2.102
Ru-N5	2.125	2.125	2.119	2.120	2.108	2.108	2.109	2.118
Ru-N6	2.123	2.123	2.111	2.111	2.092	2.092	2.099	2.121
N1-O1	1.126	1.126	1.174	1.174	1.235	1.234	1.247	1.231
N1-O2	—	—	—	—	—	—	1.251	—
N1-H	—	—	—	—	—	—	—	1.04
Ángulos / °								
Ru-N1-O1	176.83	176.99	144.16	144.15	123.19	123.17	119.62	133.07
Ru-N1-O2	—	—	—	—	—	—	122.65	—
ν_{NO} / cm^{-1}	1986	1987	1705	1707	1399	1404	—	1452

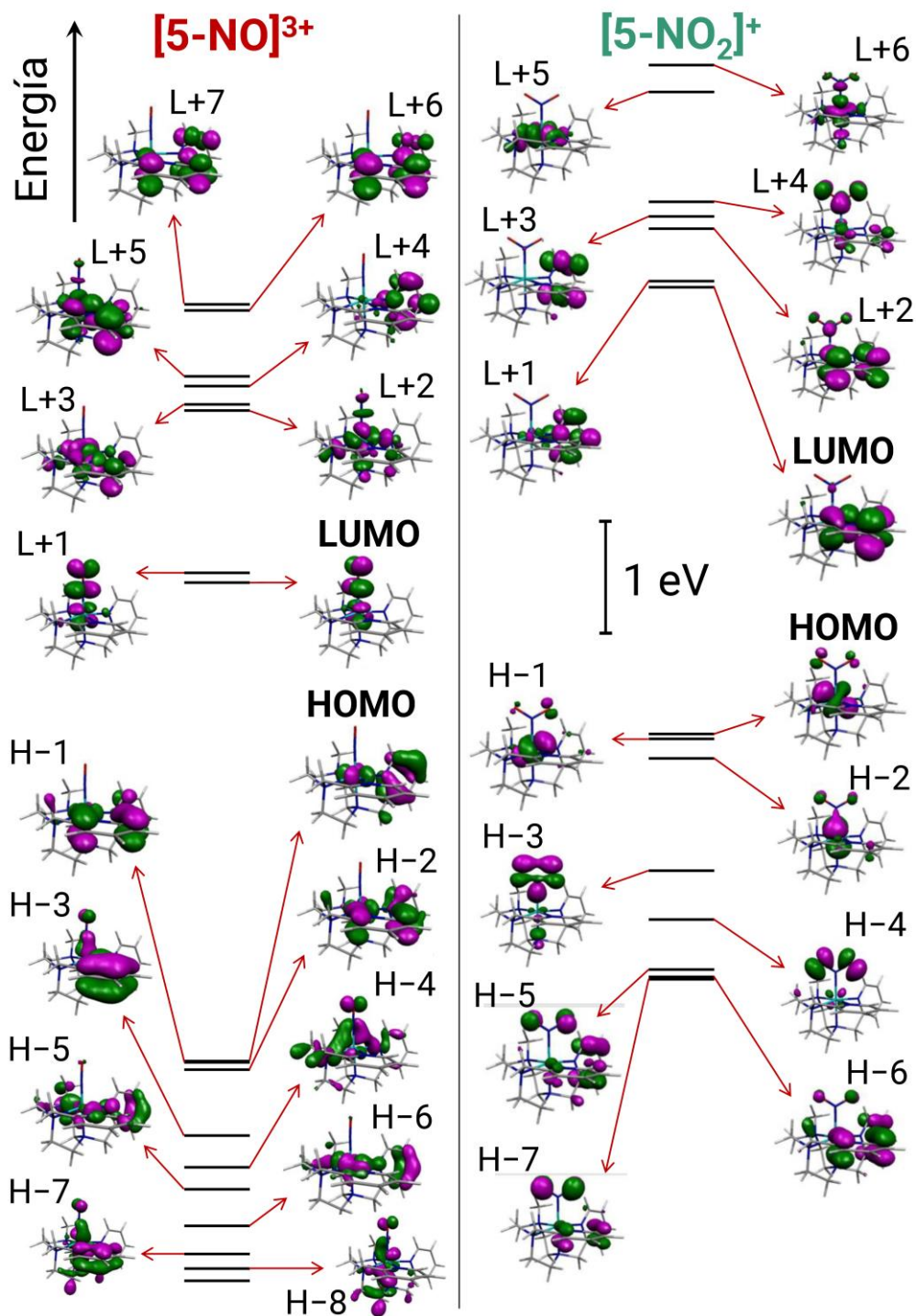


Figura 2.24. Diagramas de OMs frontera para $[5-NO]^{3+}$ (panel izquierdo) y $[5-NO_2]^+$ (panel derecho) calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.

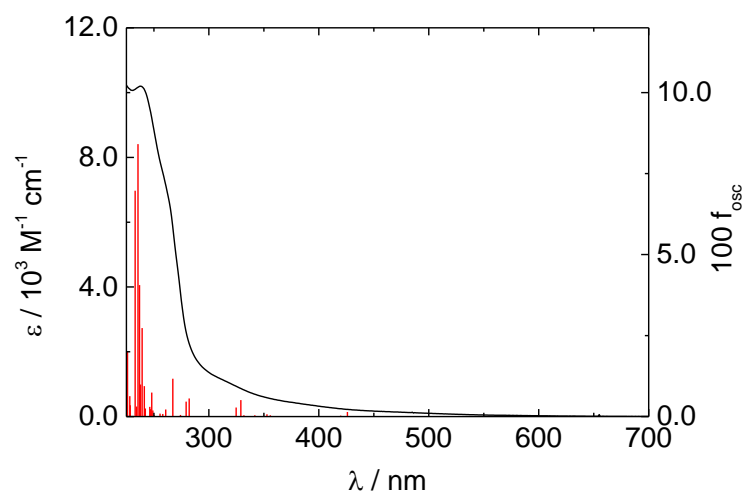


Figura 2.25. Espectro UV-vis de $[5\text{-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{pH} = 2,0$, $I = 1 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$), superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas).

Tabla 2.13. Asignación del espectro electrónico de $[5\text{-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{pH} = 2,0$, $I = 1 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
238	10197	$\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	233,0	69,7	
			235,5	84,1	
263 (sh)	6784	$\pi(\text{py}) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$	267,2	11,7	
318 (sh)	1047	$\pi(\text{py}) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$	329,1	5,1	

La **Figura 2.25** muestra el espectro UV-vis de $[5\text{-NO}]^{3+}$ a $\text{pH} = 2,0$ ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$, $I = 1.0 \text{ M NaCl}$) superpuesto con el cálculo teórico por TD-DFT. De forma similar a $[4\text{-NO}]^{3+}$, prácticamente no absorbe en el visible y la mayor parte de la absorción se da en el UV cercano. El espectro calculado simula muy bien al experimental, siendo las transiciones a mayor energía del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (la característica de mayor intensidad en el espectro). Para comprender el origen de los hombros que se observan hacia el visible, es necesario considerar el diagrama de OMs del estado fundamental (**Figura 2.24**, izquierda). En este se observa que los orbitales llenos del metal (que

bajo simetría puramente octaédrica llamaríamos t_{2g}) se combinan apreciablemente con aquellos de tipo π^* vacíos del NO, ejerciendo una estabilización significativa de los orbitales metálicos. De forma similar que en el caso de $[4\text{-NO}]^{3+}$, esto convierte al HOMO y al H-1 en orbitales π predominantemente centrados en los grupos piridilo, mientras que el LUMO y el L+1 son mayoritariamente π^* (NO), con 29% y 32% de orbitales del metal respectivamente. Por esta razón, el hombro a aproximadamente 263 nm involucra transiciones del tipo π (py) \rightarrow π^* ($\{\text{RuNO}\}$). Como en la sección anterior, la información relacionada a la asignación de transiciones se completa en la **Tabla 2.13**.

2.2.2. Equilibrio y reactividad del sistema $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})]^{3+}$ / $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO}_2)]^+$. Descripción de la estructura electrónica de $[5\text{-NO}_2]^+$

Las especies $\{\text{MNO}\}^6$ típicamente dan productos de adición nucleofílica al combinarse con distintos tipos de nucleófilos, debido al carácter de nitrosonio del NO coordinado.¹²⁸⁻¹³³ Como ya fue ejemplificado con $[1\text{-NO}]^{3+}$, la reacción de $[5\text{-NO}]^{3+}$ con OH^- en medio acuoso da lugar al nitrocomplejo $[5\text{-NO}_2]^+$ de acuerdo con la Ecuación 2.17.¹³⁴



Esto significa que el pH de la solución determina la especiación. Al igual que para $[1\text{-NO}]^{3+}$, esta reacción es reversible y mediante acidificación se recupera completamente el nitrosonio, en particular en este caso, $[5\text{-NO}]^{3+}$. En esta sección se discutirán resultados provenientes tanto de medidas de equilibrio como de medidas cinéticas del proceso descrito, así como también el estudio de la estructura electrónica calculada para $[5\text{-NO}_2]^+$.

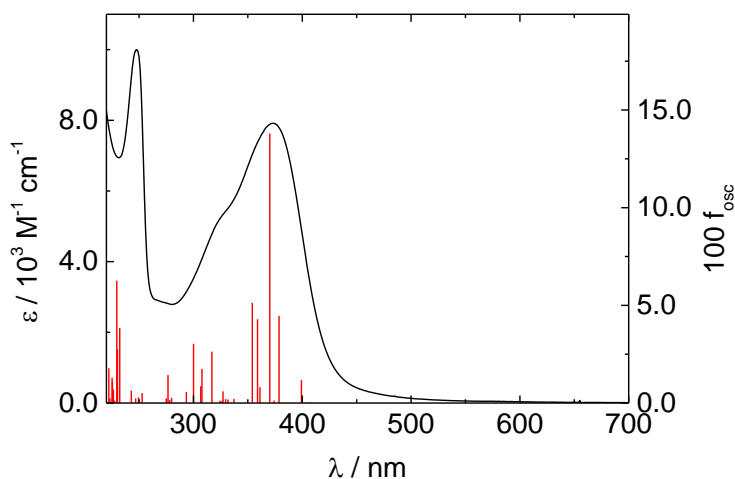
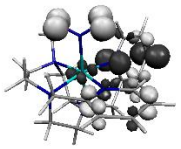
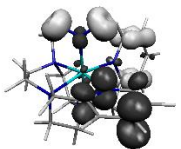
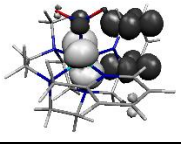
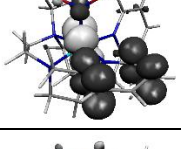
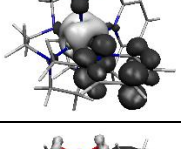
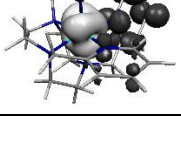


Figura 2.26. Espectro UV-vis de $[5\text{-NO}_2]^+$ en agua deconvolucionado a partir de los espectros de la Figura 2.27, superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas).

A diferencia de $[5\text{-NO}]^{3+}$, $[5\text{-NO}_2]^+$ absorbe en el visible con una banda centrada en 373 nm (**Figura 2.26**), mostrando además un hombro a mayor energía. Debido al menor carácter π -aceptor del ligando nitro (comparado con el nitrosonio), ahora los orbitales HOMO a H-2 resultan predominantemente t_{2g} , mientras que el LUMO y los orbitales inmediatamente por encima en

energía están centrados mayoritariamente sobre los anillos piridínicos (**Figura 2.24**). Por consiguiente, la banda prominente en el visible puede asignarse a transiciones del tipo MLCT $t_{2g} \rightarrow \pi^*(py)$. Los orbitales π^* del ligando nitro componen principalmente a los OM L+2 y L+4 (**Figura 2.24**), por lo que las transiciones correspondientes, también del tipo MLCT, involucran estados excitados de mayor energía, explicando el hombro centrado en aproximadamente 320 nm. Finalmente, la banda aguda a 248 nm corresponde a transiciones que involucran estados excitados del tipo $\pi-\pi^*$ (tanto intra como interligando) (**Tabla 2.14**).

Tabla 2.14. Asignación del espectro electrónico de $[5-NO_2]^+$ de la Figura 2.26.

λ_{exp} / nm	$\varepsilon / M^{-1} cm^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			λ_{teo} / nm	$10^3 f_{osc}$	EDDM
248	9997	$\pi(py) + \pi(NO_2) \rightarrow \pi^*(py)$	229,6	62,6	
			232,2	38,4	
320 (sh)	4985	$t_{2g} \rightarrow \pi^*(py) + \pi^*(NO_2)$	307,8	17,5	
			316,9	26,3	
			358,9	42,9	
373	7915	$t_{2g} \rightarrow \pi^*(py)$	370,2	138,0	

Las notorias diferencias espectrales entre $[5-NO]^{3+}$ y $[5-NO_2]^+$ permiten el seguimiento espectrofotométrico de la interconversión para el estudio tanto termodinámico como cinético del proceso representado por la Ecuación 2.25. De esta manera, la constante de equilibrio K_{eq} a 25,0 °C puede determinarse si se miden los espectros de soluciones equilibradas térmicamente a diferente pH, luego de aplicar un método quimiométrico. Para seleccionar los valores de pH adecuados debe considerarse la relación entre $pH_{50:50}$ (el pH en el cual se tiene una mezcla equimolar) y la K_{eq} , según la Ecuación 2.19.

$$\text{pH}_{50:50} = -\log(K_w \sqrt{K_{eq}})$$

2.18

La estequiometría de la Ecuación 2.25 impone un 99% de variación en la concentración de las especies dentro del intervalo $\text{pH}_{50:50} \pm 1$, por lo que los buffers de pH deben encontrarse en ese intervalo, con relativamente baja diferencia de pH entre sí ($\sim 0,1$ unidades de pH cerca del $\text{pH}_{50:50}$) para minimizar la incerteza de la medición. Considerando esto, se determinaron los espectros de mezclas mostrados en la **Figura 2.27**, de donde el ajuste del modelo arrojó $K_{eq} = (4,1 \pm 0,2) \times 10^{13} \text{ M}^{-2}$ (25,0 °C, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$), lo que determina $\text{pH}_{50:50} = 7,20$. Para $[4\text{-NO}]^{3+}$, este valor era de 7,78,¹⁰⁶ que es más elevado debido al mayor carácter donador del ligando cyclampy (es decir, $[5\text{-NO}]^{3+}$ tiene mayor carácter de nitrosonio). El valor hallado para $\text{pH}_{50:50}$ determina que si se desea tener una solución con 99% de $[5\text{-NO}]^{3+}$, el pH no debe superar 6,20. Como se ha mencionado anteriormente, esta cota resulta importante a la hora de estudiar las especies reducidas, ya que debe partirse de una solución de $[5\text{-NO}]^{3+}$.

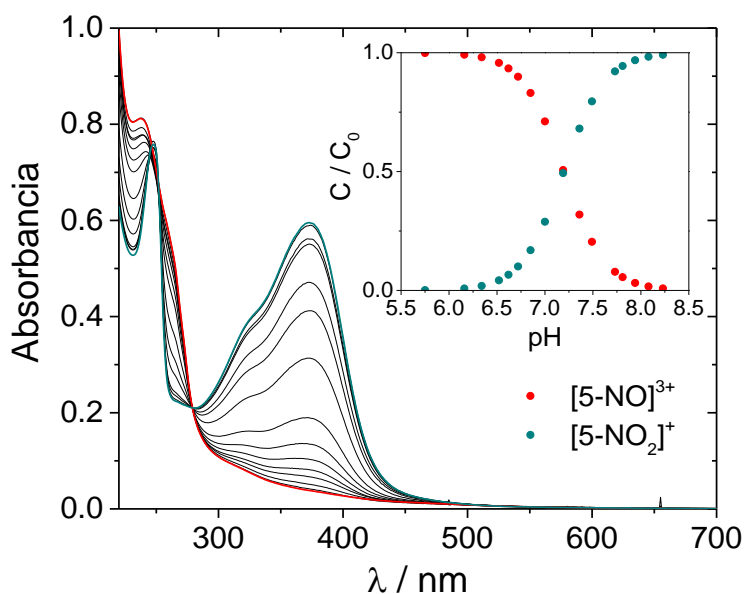


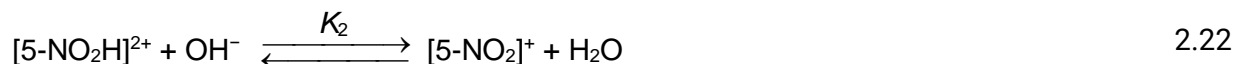
Figura 2.27. Espectros UV-vis de mezclas $[5\text{-NO}]^{3+}/[5\text{-NO}_2]^+$ en medio acuoso. En colores se muestran los espectros con al menos 99,9% de la especie mayoritaria. Condiciones: $c_0 = 7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M (NaCl)}$, $T = 298 \text{ K}$. Recuadro: perfil de concentraciones vs. pH.

La transformación a $[5\text{-NO}_2]^+$ sigue un proceso de primer orden en la concentración de $[5\text{-NO}]^{3+}$ si se trabaja en $[\text{OH}^-] = \text{cte}$. En la **Figura 2.28** se muestran algunas variaciones espectrales a lo largo del tiempo, a diferentes valores de pH, junto con las trazas deconvolucionadas a partir de los espectros puros ajustados anteriormente (ver sección experimental para detalles del método). En condiciones de pseudo-primer orden y a $\text{pH} \geq 8,20$, la ley de velocidad experimental puede aproximarse como lo indica la Ecuación 2.25.

$$v = k_{obs}[5\text{-NO}^{3+}]$$

2.19

Considerando ahora todo el intervalo de pH accesible, y como puede verse en la **Figura 2.28** (Panel **D**), el orden en $[\text{OH}^-]$ es variable, por lo que es necesario modelar un mecanismo como el siguiente, que pueda explicar este comportamiento.^{128, 134}



Para ello, se describe en primer lugar la formación de un par iónico entre electrófilo y nucleófilo, con una constante de equilibrio asociada K_{IP} . A partir de la formación del par se da el ataque nucleofílico, que como producto inmediato da lugar al complejo con ácido nitroso coordinado, $[\text{5-NO}_2\text{H}]^{2+}$. Si se asume que la deprotonación de este es muy rápida frente al tiempo característico del ataque nucleofílico, que las concentraciones de par iónico y $[\text{5-NO}_2\text{H}]^{2+}$ son despreciables durante la reacción, y aplicando la hipótesis de estado estacionario para el par iónico, se desprenden las siguientes ecuaciones:¹³⁴

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + \frac{k_{\text{OH}}}{K_{\text{eq}}[\text{OH}^-]} \quad 2.23$$

donde

$$k_{\text{OH}} = K_{\text{IP}}k_1 \quad 2.24$$

y

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{IP}}K_1K_2 \quad 2.25$$

En la **Figura 2.28** (Panel **D**) se muestra la dependencia entre la constante de pseudo-primer orden k_{obs} y $[\text{OH}^-]$ en un amplio intervalo de pH (aprox. 6,3 a 8,9), donde se ajustaron los datos a la Ecuación 2.23. El mínimo de la curva corresponde al valor de $[\text{OH}^-]$ equivalente a $\text{pH}_{50:50}$. El ajuste del modelo con dos parámetros (k_{OH} y K_{eq}) impone simetría alrededor de este valor, debido a que k_{obs} responde a un único tiempo característico, el del paso elemental 2.21, que equilibra a la misma velocidad en ambos sentidos. El ajuste resultó en $k_{\text{OH}} = (4,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $K_{\text{eq}} = (6,4 \pm 1,4) \times 10^{13} \text{ M}^{-2}$. Aunque este último difiere significativamente del valor para K_{eq} determinado de forma independiente midiendo soluciones en equilibrio térmico $[(4,1 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ M}^{-2}]$, el determinado a partir del ajuste no lineal de los datos cinéticos presenta mucha mayor incerteza.

Para encontrar k_1 , la verdadera constante de adición nucleofílica dentro del par, es necesario modelar K_{IP} , que puede ser estimada usando el formalismo de Eigen-Fuoss.¹³⁵ La **Tabla 2.15** resume todos los parámetros determinados hasta ahora. En el capítulo siguiente se pondrán en común con los de otros compuestos de rutenio, ampliando la discusión de resultados.

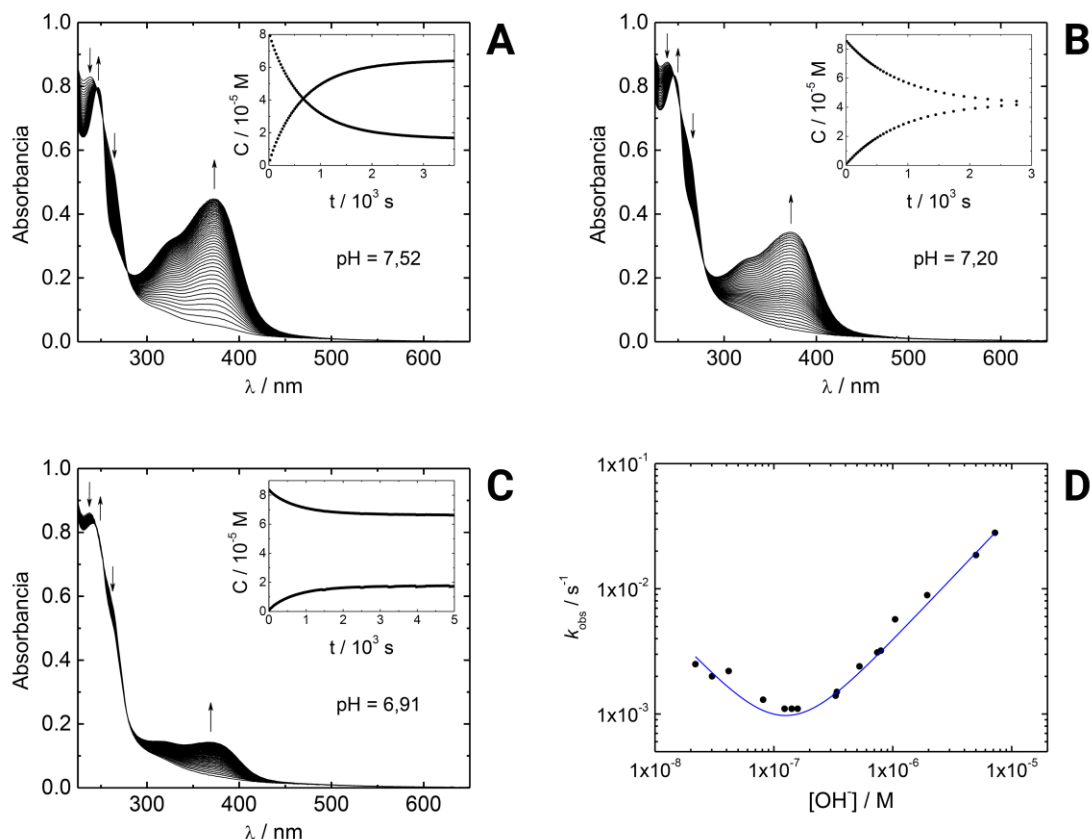


Figura 2.28. Paneles **A**, **B** y **C**: cambios espectrales y perfiles de concentración ajustados correspondientes a la conversión $[5\text{-NO}]^{3+} \rightarrow [5\text{-NO}_2]^+$ a pH = 7,52; 7,20 y 6,91 respectivamente ($c_0 = 7,92 \times 10^{-5}$ M; $8,53 \times 10^{-5}$ M y $8,34 \times 10^{-5}$ M respectivamente). Panel **D**: Variación de la constante de pseudo-primer orden k_{obs} con $[\text{OH}^-]$ y ajuste no lineal de la Ecuación 2.23, con $k_{\text{OH}} = (4,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $K_{\text{eq}} = (6,4 \pm 1,4) \times 10^{13} \text{ M}^{-2}$, $R^2 = 0,9929$. Condiciones: $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$.

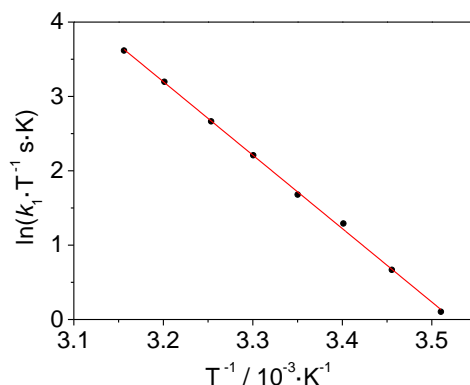
Tabla 2.15. Parámetros cinéticos y termodinámicos correspondientes al proceso de la Ecuación 2.17.

Compuesto	$K_{\text{eq}} / \text{M}^{-2}$	$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K_{\text{IP}} / \text{M}^{-1}$	k_1 / s^{-1}
$[5\text{-NO}]^{3+}$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^{13}$	$(4,2 \pm 0,4) \times 10^3$	$2,0 \pm 0,1$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^3$

Si se llevan a cabo los mismos experimentos a distintas temperaturas, pero empleando un mismo valor de pH, es posible extraer los parámetros de activación considerando el modelo de Eyring. Los resultados obtenidos se condensan en la **Figura 2.29** y en la **Tabla 2.16**, siendo similares a los de otros $\{\text{MNO}\}^6$.^{128, 130} La entalpía de activación se encuentra mayormente determinada por la energía de reorganización conforme el sistema avanza hacia una configuración angular del fragmento MNO luego de la adición de OH^- . Mientras tanto, la racionalización del valor de ΔS^\ddagger es un poco más compleja: debido a las cargas opuestas de las especies que intervienen y por tratarse de un proceso bimolecular, se esperaría que ΔS^\ddagger sea negativo. Sin embargo, los valores de ΔS^\ddagger hallados son positivos, probablemente motivados por la reorganización del solvente a lo largo del camino de reacción que lleva al intermediario $[5\text{-NO}_2\text{H}]^{2+}$ propuesto.

Tabla 2.16. Parámetros de activación de $[5\text{-NO}]^{3+}$ a pH fijo.

Compuesto	$\Delta H^\ddagger (k_1) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger (k_1) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$[5\text{-NO}]^{3+}$	82 ± 1	92 ± 1

**Figura 2.29.** Gráficos de Eyring de las medidas de k_1 a temperatura variable y pH = 8,38, buffer $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl). Ecuación ajustada (línea roja): $\ln(k_1/T) = -\Delta H^\ddagger/RT + \ln(\kappa k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$, parámetros hallados: $\Delta H^\ddagger = (82 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = (92 \pm 1) \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

2.2.3. Caracterización de especies mediante EEQ complementada con DFT y determinación de la acidez de HNO coordinado

Completada la caracterización del par ácido-base que surge del estado $\{\text{RuNO}\}^6$, se está en condiciones de avanzar el estudio electroquímico hacia los estados reducidos. La primera reducción hacia el estado $\{\text{RuNO}\}^7$ puede estudiarse tanto en medio acuoso como orgánico (ACN). En el primer caso, el pH de la solución debe ser menor que 6,2 para asegurar que predomine $[5\text{-NO}]^{3+}$, ya que $[5\text{-NO}_2]^+$ no es electroactivo, como también sucede con el par $[1\text{-NO}]^{3+}/[1\text{-NO}_2]^+$. La voltametría cíclica en HCl 0,1 M, $I = 1$ M (NaCl) (**Figura 2.30**) muestra una onda reversible compatible con un proceso de reducción por un electrón a $E^\circ = 0,101$ V, mientras que en ACN el proceso análogo se observa a $E^\circ = 0,421$ V.⁸⁰ Esta diferencia en el potencial correspondiente al mismo proceso al cambiar el solvente ya se ha observado en compuestos similares^{109, 136, 137} y tiene que ver con la menor constante dieléctrica del ACN, que dificulta el acceso a cargas más elevadas, por lo que $[5\text{-NO}]^{3+}$ presenta mayor tendencia a reducirse en ese medio.

Si comparamos los valores obtenidos con aquellos de la familia basada en $\text{L}^3 = \text{Me}[9]\text{aneN}_3$ (**Tabla 2.17**),⁸⁰ puede observarse que si bien estructuralmente $[5\text{-NO}]^{3+}$ guarda mayor similitud con $[1\text{-NO}]^{3+}$, la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ se parece más a la de $[2\text{-NO}]^{3+}$. Esto puede racionalizarse considerando que, en conjunto, dos grupos piridilo unidos como en 2,2'-bpy resultan más aceptores que dos grupos piridilo por separado, en particular si estos no conforman un mismo sistema π . La consecuencia evidente es que el ligando L^5py resulta incluso más donador que el conjunto $\text{Me}[9]\text{aneN}_3/\text{MeObpy}$. En la tesis anterior del grupo se describe un resultado similar para la espectroscopía EPR y la composición del SOMO calculada por DFT para las especies reducidas por un electrón. El conjunto de evidencias confluye en una estructura electrónica similar para los compuestos $[5\text{-NO}]^{3+}$ y $[2\text{-NO}]^{3+}$, sugiriendo que, aunque la estructura

de los coligandos sea bastante diferente, estos modulan la densidad electrónica en el fragmento {RuNO} de forma similar.

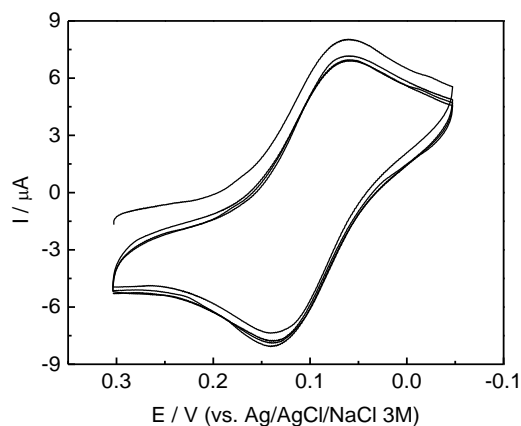


Figura 2.30. Voltametría cíclica de [5-NO](PF₆)₃ en agua (HCl 0,1 M, *I* = 1,0 M NaCl, *T* = 298 K) mostrando solamente el proceso {RuNO}^{6/7}. Velocidad de barrido: 100 mV s⁻¹. *E*₆₇^o = 0,101 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M.

Tabla 2.17. Potenciales de reducción correspondientes al proceso {RuNO}^{6/7} para los compuestos basados en L³ = Me[9]aneN₃ + [5-NO]^{3+/2+}.

Cupla	<i>E</i> ₆₇ ^o / V (agua)	<i>E</i> ₆₇ ^o / V (ACN)
[3-NO] ^{3+/2+}	0,346	0,573
[1-NO] ^{3+/2+}	0,211	0,502
[2-NO] ^{3+/2+}	0,126	0,415
[5-NO] ^{3+/2+}	0,101	0,421

El cálculo por DFT de la estructura optimizada de [5-NO]²⁺ (Tabla 2.12 y Figura 2.23) indica que la reducción impacta principalmente en el ángulo RuNO (ahora cercano a 144°) y en las distancias de enlace Ru-N₁ y N₁-O₁, que se alargan en 0,103 y 0,048 Å respectivamente. La distancia Ru-N₂ también se ve ligeramente afectada, aumentando en 0,038 Å respecto de [5-NO]³⁺ (en agua). Todos estos cambios son compatibles con la introducción de un electrón delocalizado en el fragmento {RuNO} de forma tal que el SOMO se compone en un 73,8% de funciones del NO (principalmente π*) y un 20,5% de funciones del Ru (principalmente *d*_{z²} y *d*_{xz}). El solapamiento σ entre *d*_{z²} y π*(NO) tiene que ver con la geometría angular del fragmento {RuNO}. La Figura 2.31 revela el carácter antienlazante del SOMO respecto del enlace Ru-N₂, explicando su elongación al reducir, una característica que se ha observado en muchos otros casos de especies {MNO}⁷ (M = Fe, Ru). También se compara el SOMO de [5-NO]²⁺ con el de [1-NO]²⁺, donde se observa que presentan una gran semejanza.

En la Figura 2.32 el diagrama de OM de spin-orbitales α y β que surge de un cálculo SCF puntual en agua (PCM) del confórmero más estable de [5-NO]²⁺, de donde mediante una transformación de orbitales correspondientes se obtuvo el SOMO. Puede observarse que este se asemeja al HOMO del set α y al LUMO del set β. Del set α, los OM H-4 y H-5 están principalmente centrados en el sistema π de los grupos piridilo, mientras que de H-1 a H-3 la principal contribución resulta

la de los orbitales de simetría π del metal. Los OM L+1 y L+2 se encuentran centrados en los grupos piridilo mientras que tanto el LUMO como los OM L+3 a L+6 presentan una contribución significativa del resto de los orbitales del rutenio, con cierto carácter de NO en los casos LUMO y L+6. Para el set β el panorama es similar, con la diferencia de que ahora LUMO, L+1 y L+7 son los OM con contribución del NO. Se retomará la discusión orbital al discutir el espectro electrónico de $[5\text{-NO}]^{2+}$ en los párrafos siguientes.

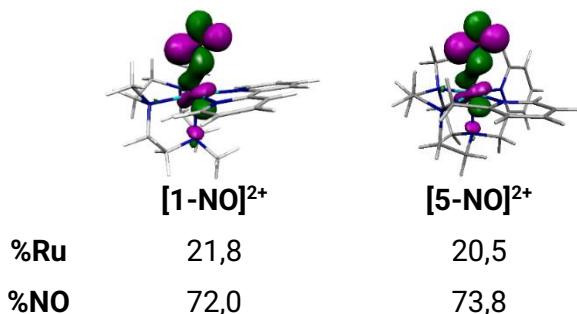


Figura 2.31. Orbitales SOMO calculados a partir de una transformación de orbitales correspondientes (COT) en ACN (PCM).

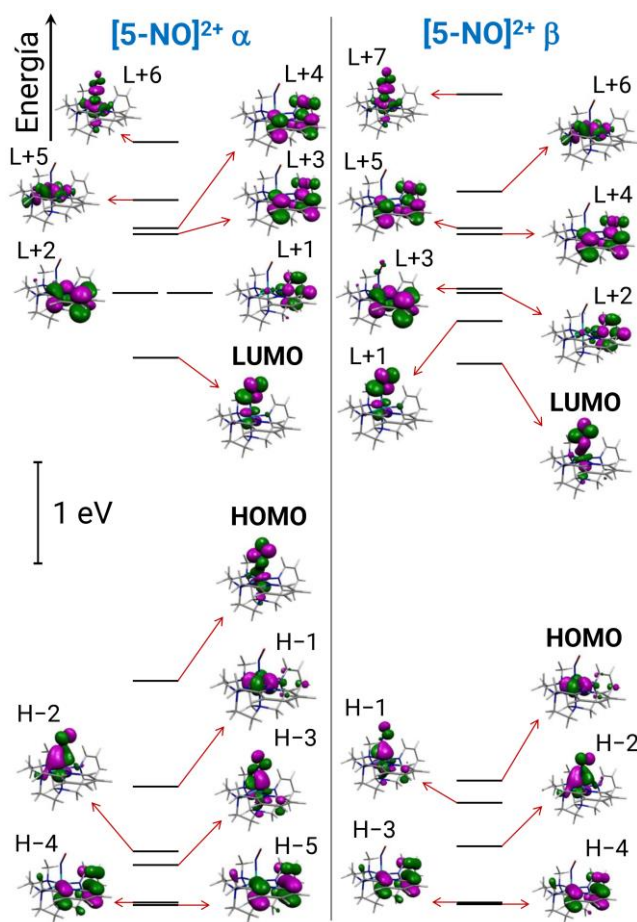


Figura 2.32. Diagrama de OM frontera para $[5\text{-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales α en panel izquierdo y spin orbitales β en panel derecho) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La

energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.

En la **Figura 2.33** se muestran las variaciones espectrales a lo largo del proceso $\{\text{RuNO}\}^6 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^7$ en ambos medios, que resultan muy similares, sugiriendo que la estructura electrónica de las especies oxidada y reducida no se ve significativamente influenciada por el solvente. En los dos medios se trata de procesos reversibles, donde es posible recuperar completamente a la especie $\{\text{RuNO}\}^6$ mediante oxidación a potenciales superiores al E° . También se incluyen los espectros puros deconvolucionados mediante un análisis global basado en la ecuación de Nernst, junto con las concentraciones de cada especie correspondientes a cada par (potencial espontáneo, espectro). De este análisis resultan los valores $E^\circ = 0,104$ y $0,448$ V en medios acuoso y orgánico respectivamente, coincidentes dentro del error de las determinaciones con aquellos medidos mediante voltametría cíclica. Las soluciones de $[\text{5-NO}]^{2+}$ son térmicamente estables y permanecen como tales si se las resguarda del aire. De otra forma, el O_2 produce la reoxidación a $[\text{5-NO}]^{3+}$. Si bien en este caso no se observaron cambios espectrales a lo largo de varias hs de irradiación con un LED a 450 nm, se trabajó bajo protección de la luz ambiente debido a que especies similares fotoliberan NO^\bullet , dando los solvento complejos.

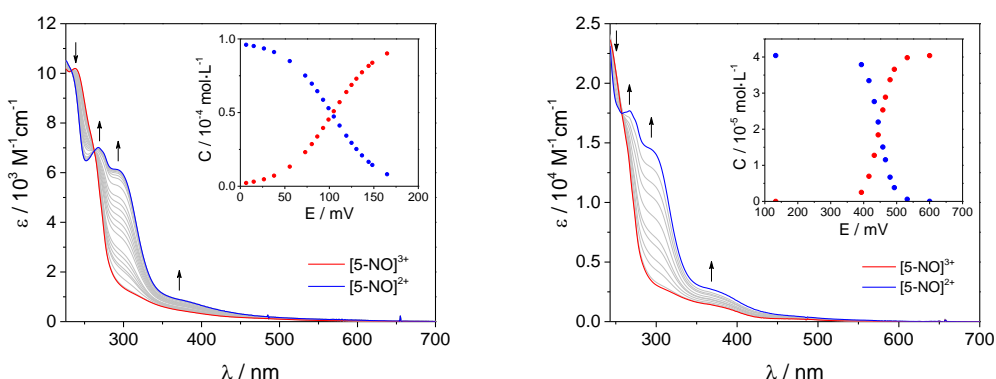


Figura 2.33. Espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[\text{5-NO}]^{3+}$ en medio acuoso (izquierda) y en ACN (derecha). Izquierda: $c_0 = 9,8 \times 10^{-5}$ M, pH = 5,53, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,2 M, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,104$ V. Derecha: $c_0 = 4,0 \times 10^{-5}$ M, $I = 0,2$ M Bu_4NPF_6 , $T = 233$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,448$ V.

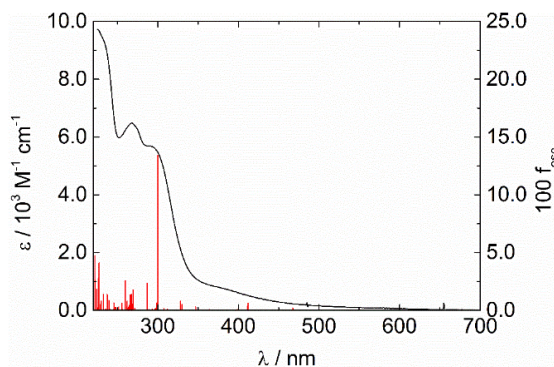
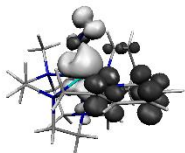
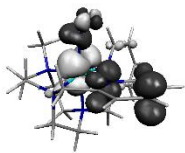
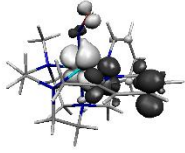
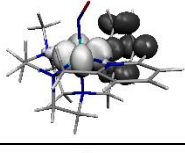
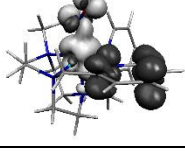


Figura 2.34. Espectro electrónico de $[\text{5-NO}]^{2+}$ en agua deconvolucionado a partir de los espectros de la Figura 2.33, superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas), agua (PCM), B3LYP/def2TZVP.

Contando ahora con el espectro deconvolucionado de $[5\text{-NO}]^{2+}$, es posible asignarlo mediante cálculos de TD-DFT (**Figura 2.34**, el análisis es análogo tanto para agua como para ACN). La principal diferencia respecto del espectro de $[5\text{-NO}]^{3+}$ es la mayor absorción hacia el visible. Esto se debe a un menor grado de mezcla de los orbitales del metal con los del NO, ya que este no es tan buen aceptor π como NO^+ (lo que se traduce en una menor diferencia de energía entre estados). Predominan entonces en el intervalo 250-300 nm transiciones de tipo MLCT que involucran orbitales vacíos de los grupos piridilo. También se calculan transferencias de carga a menor energía que involucran al SOMO centrado en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ y orbitales de simetría π de los anillos aromáticos, lo que explica la cola de absorción hacia el visible. Las transiciones de mayor energía en el UV son del tipo $\pi\text{-}\pi^*$, donde las centradas en el NO se superponen con las MLCT de mayor energía, mientras que las centradas en los grupos piridilo se predicen aun a mayor energía, explicando el aumento de la absorptividad molar hacia $\lambda \leq 225$ nm aproximadamente. En definitiva, el espectro presenta características muy similares a las de $[4\text{-NO}]^{2+}$. La **Tabla 2.18** resume la información espectroscópica.

Tabla 2.18. Asignación del espectro electrónico de $[5\text{-NO}]^{2+}$ en agua (pH = 5,53, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
268	6483	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{NO})$	259,6	25,6	
			269,7	17,9	
290 (sh)	5687	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	287,1	23,6	
		$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	300,2	134,1	
380 (sh)	768	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	412,1	6,1	

Continuando la exploración electroquímica, la voltametría cíclica utilizando un barrido más amplio en ACN muestra una segunda onda reversible asociada al proceso $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8$ a $E^0 = -0,628$ V.⁸⁰ Los potenciales E^0_{67} y E^0_{78} se encuentran separados 1,05 V en ACN, un valor

similar al determinado para $[1\text{-NO}]^{n+}$ (0,97 V) y los otros compuestos con $L^3 = \text{Me}[9]\text{aneN}_3$. La espectroelectroquímica en medio orgánico hacia $[5\text{-NO}]^+$ (Figura 2.35) también presenta cambios espectrales similares al caso $[1\text{-NO}]^{2+} \rightarrow [1\text{-NO}]^+$. El espectro de $[5\text{-NO}]^+$ presenta aún más absorción hacia el rojo que el de $[5\text{-NO}]^{2+}$, con la banda principal centrada en 388 nm (Figura 2.35, recuadro). La geometría optimizada por DFT presenta una elongación significativa del enlace N1-O1, llegando desde 1,174 Å en $[5\text{-NO}]^{2+}$ a 1,234 Å en la especie reducida, mientras que el enlace Ru-N1 se mantiene aproximadamente constante (1,871 Å, Tabla 2.12). El ángulo RuNO presenta cada vez menos amplitud ($123,17^\circ$), por lo que el solapamiento entre los orbitales $\pi^*(\text{NO})$ y d_{z^2}/d_{xz} es aún mayor. Debido al mayor grado de mezcla (Figura 2.36), se tiene también mayor composición de funciones del metal en el HOMO (24 % Ru, 65 % NO). Como en el caso del SOMO de $[5\text{-NO}]^{2+}$, este OM es antiligante respecto al enlace Ru-N₂, por lo que la mayor densidad electrónica sobre el centro metálico se traduce en un mayor efecto trans y el consecuente alargamiento del enlace Ru-N₂ (desde 2,168 Å a 2,306 Å). Considerando esta descripción orbital, se recurrió a cálculos TD-DFT para poder asignar el espectro electrónico (Tabla 2.19).

Las bandas centradas en 305 y 388 nm son el resultado de transiciones mayoritariamente del tipo MLCT, donde intervienen orbitales de los estados de llegada que reciben densidad electrónica en funciones del tipo π^* (py) (principalmente LUMO y L+1). Los estados de partida tienen carácter metálico predominante (el set de orbitales que bajo simetría puramente octaédrica serían t_{2g} , los cuales son la principal contribución a los OM H-1 a H-3), aunque también presentan carácter significativo de NO^- en el caso de H-1 y H-3 (por esta razón también tienen contribución de transiciones interligando). Por otro lado, la banda a 243 nm se encuentra dominada por transiciones intra e interligando (Tabla 2.19).

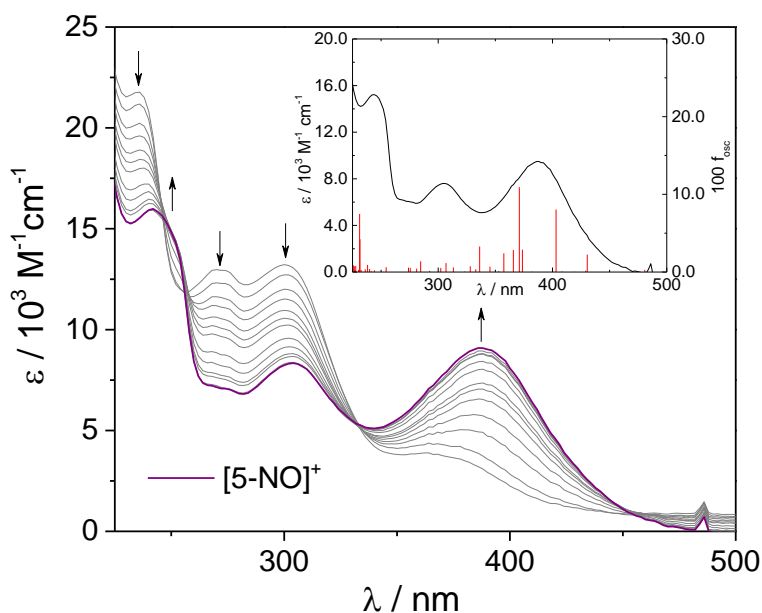


Figura 2.35. Exploración catódica en UV-vis de una solución de $[5\text{-NO}]^{2+}$ en ACN ($c_0 = 1,6 \times 10^{-5}$ M, $I = 0,1$ M Bu_4NPF_6 , $T = 243$ K). Recuadro: espectro de $[5\text{-NO}]^+$ superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas), ACN (PCM), B3LYP/def2TZVP.

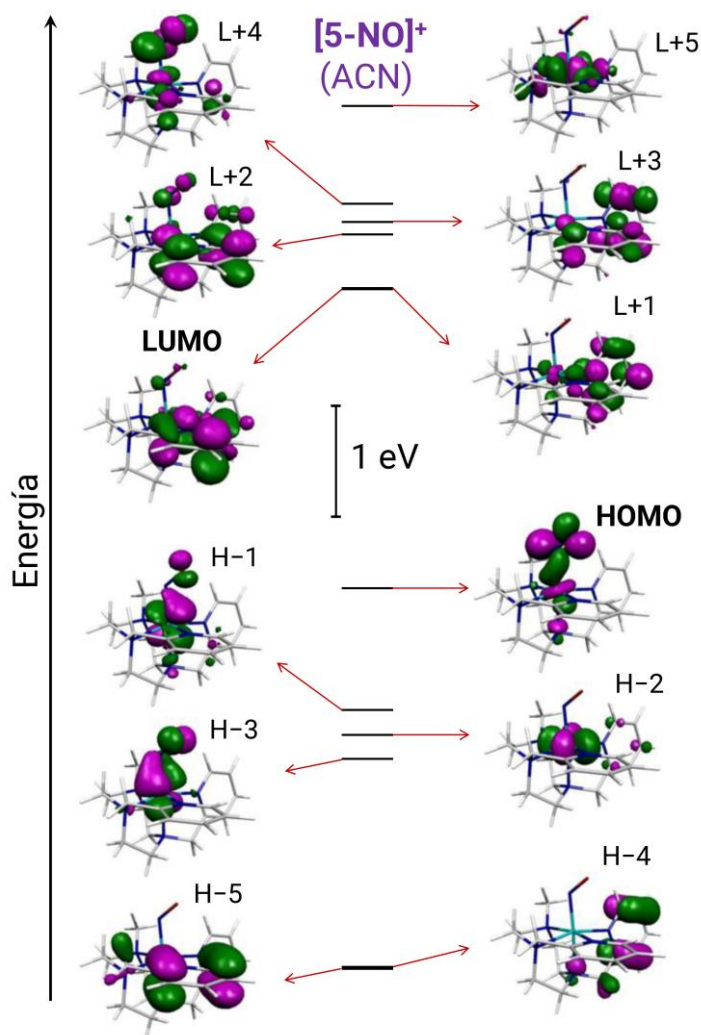


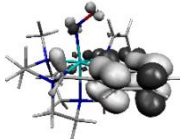
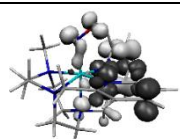
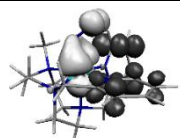
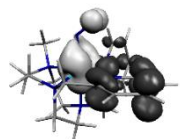
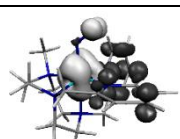
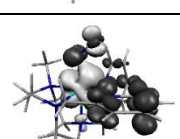
Figura 2.36. Diagrama de OM's frontera para $[5\text{-NO}]^+$ calculado mediante DFT en ACN (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP.

En agua, la ventana de potencial accesible para la exploración electroquímica es más limitada que en ACN. La reducción a H_2 , cuyo potencial es dependiente del pH, dificulta la observación clara del proceso $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8/\{\text{RuHNO}\}$ por encontrarse ambos procesos cercanos en potencial. En particular, a menor pH la ventana es cada vez más estrecha, la corriente debida a la reducción del solvente crece y es más difícil distinguir señales respecto de la línea de base (a similar concentración). En la **Figura 2.37** pueden observarse los barridos completos de voltametría cíclica a partir de $[5\text{-NO}]^{2+}$ donde únicamente a $\text{pH} = 9,73$ se puede apreciar la reversibilidad del proceso. También puede distinguirse un tercer proceso, ya estudiado mediante espectroelectroquímica reduciendo una solución de $[1\text{-HNO}]^{2+}$, donde el producto en medio acuoso resultaba ser $[1\text{-H}_2\text{O}]^{2+}$, evidenciando la descomposición del complejo con azanona coordinada.

Para contar entonces con pares de datos (potencial, pH) de menor incerteza, se llevaron a cabo experimentos electroquímicos de SWV a distinto pH, de forma análoga a lo realizado para construir la curva que involucra a $[4\text{-NO}]^{2+}$, $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $[4\text{-NO}]^+$. Este método consiste en el

monitoreo espectrofotométrico de la reducción de una solución concentrada de $[5\text{-NO}]^{3+}$ cuya absorbancia satura en el UV, pero es posible seguir su evolución a menores energías. Es importante que la solución sea lo suficientemente concentrada debido a que, si bien SWV es una técnica con menor límite de detección que CV, este continúa siendo relativamente alto y se requieren concentraciones del orden de 10^{-4} a 10^{-3} M. Además, la solución de $[5\text{-NO}]^{2+}$ electrogenerada se encuentra a un pH fijo (en este caso fijado por HCl diluido para que sea fácilmente modificable mediante el mezclado con el buffer purgado a elección) y será necesario diluirla con algún buffer de pH, de forma tal de modificar y fijar el pH, pero seguir contando con una buena relación señal/ruido en la SWV. Considerando todo esto es posible contar con pequeños volúmenes de soluciones de $[5\text{-NO}]^{2+}$ a distinto pH donde ahora sí la primera reducción observable corresponde al proceso $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8/\{\text{RuHNO}\}$.

Tabla 2.19. Asignación del espectro electrónico de $[5\text{-NO}]^+$ en ACN ($I = 0,1$ M Bu_4NPF_6 , $T = 243$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
243	15209	$\pi(\text{py}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	231,2	74,8	
			231,5	42,3	
305	7597	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	306,8	11,5	
388	9491	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ $t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + \pi^*(\text{NO})$	371,0	109,2	
			373,7	28,8	
			403,1	80,5	

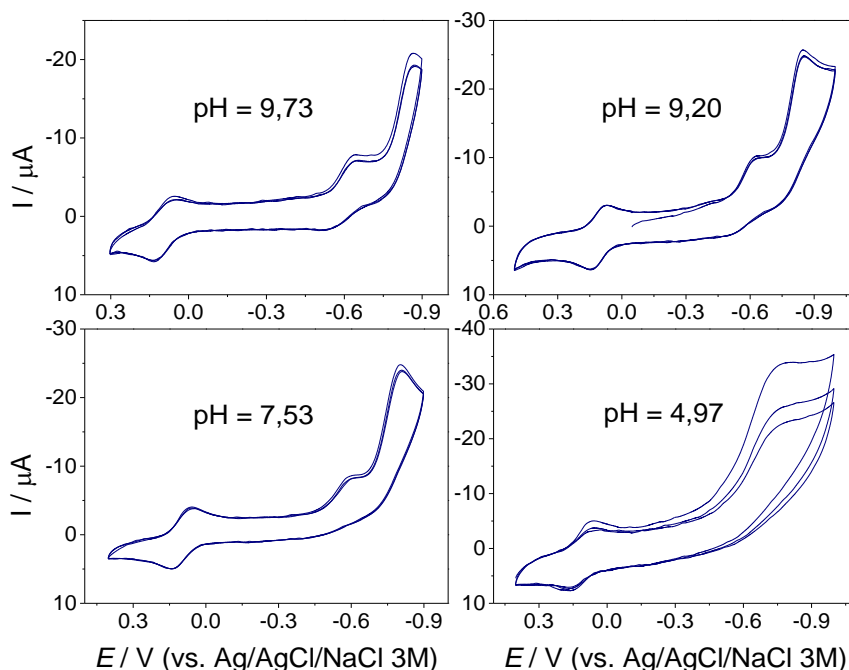


Figura 2.37. Voltagramas a 100 mV s^{-1} de soluciones de $[5\text{-NO}]^{2+}$ a diferente pH.

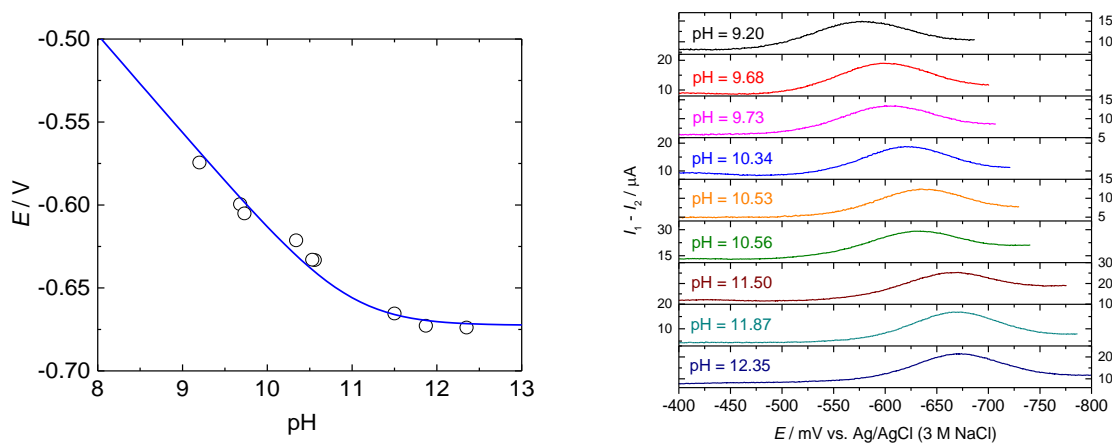


Figura 2.38. Izquierda: Dependencia potencial-pH para reducción por $1e^-$ de $[5\text{-NO}]^{2+}$. Ajuste no lineal de los datos a la Ecuación 2.11 (curva azul): $E_{78}^0 = -0,67 \pm 0,01 \text{ V}$ y $pK_a = 11,0 \pm 0,3$. Derecha: experimentos SWV en diferentes buffers de pH.

La **Figura 2.38** muestra la dependencia potencial-pH para el conjunto de soluciones analizadas (izquierda), donde los puntos blancos corresponden a los potenciales de pico (derecha). Nuevamente se observa un potencial independiente del pH en la zona alcalina, lo que puede relacionarse con la reducción a $[5\text{-NO}]^+$, tal como sucede en ACN. En cambio, en la zona ácida, el comportamiento es típico de un proceso PCET. Este comportamiento sugiere que es posible realizar un ajuste análogo al del sistema basado en cyclampy, lo que arroja los valores $E_{78}^0 = -0,67 \pm 0,01 \text{ V}$ y $pK_{a \text{ HNO}} = 11,0 \pm 0,3$. La separación entre los procesos $\{\text{RuNO}\}^6 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8$ ($0,774 \text{ V}$) es más pequeña en agua que en ACN, pero notablemente similar a aquella observada para los sistemas ya reportados (**Tabla 2.1**). Estos valores refuerzan la idea de que el

comportamiento descrito hasta ahora es común a todos estos nitrosilos de rutenio octaédricos. Una pregunta que surge en este punto (y que encararemos más adelante) es si este comportamiento es general para cualquier nitrosilo de rutenio o solamente es así si se guardan ciertas relaciones o similitudes estructurales.

Respecto de la exploración de estos procesos vía EEQ, cuando se intentó la reducción de $[5\text{-NO}]^{2+}$ a $[5\text{-NO}]^+$ en agua a pH lo suficientemente alcalino (ajustado luego de la primera reducción), se encontraron problemas relacionados a la descomposición del producto de reducción en la escala de tiempo del experimento (del orden de horas), lo cual no sucedía en los segundos o minutos que duraban los barridos por SWV. Por esta razón, no fue posible obtener el espectro de $[5\text{-NO}]^+$ en agua. Sin embargo, como esta especie sí fue caracterizada en medio orgánico, y considerando toda la información de los diagramas potencial-pH recopilada hasta ahora para especies similares (**Tabla 2.21**), es confiable asumir la identidad del producto de reducción en agua como $[5\text{-NO}]^+$. En el régimen ácido, en cambio, sí fue posible obtener el espectro de $[5\text{-HNO}]^{2+}$, aunque por un método distinto al del caso de la primera reducción. La exploración catódica, de forma muy similar a la de los sistemas con $L^3 = \text{Me}[9]\text{aneN}_3$, se muestra en la **Figura 2.39**. Durante este experimento resultó muy dificultoso contar con medidas confiables de potencial a circuito abierto o espontáneo (de forma tal de luego poder ajustar la ecuación de Nernst con los pares potencial, espectro durante el análisis global). En vez, se llevó a cabo la reducción hasta espectro constante, lo que se monitoreó a la vez que la corriente a través de la celda caía a cero. En el recuadro puede verse la predicción por TD-DFT superpuesta con el espectro final del experimento, asignado entonces a $[5\text{-HNO}]^{2+}$.

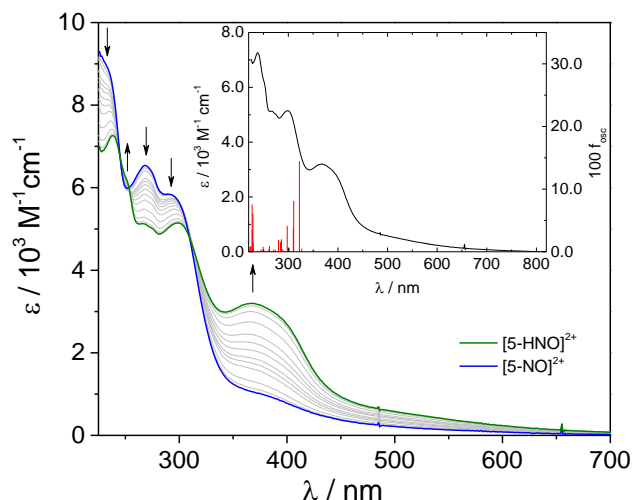


Figura 2.39. Exploración catódica por espectroelectroquímica de una solución de $[5\text{-NO}]^{2+}$ ($c_0 = 1,06 \times 10^{-4}$ M) a pH = 5,11 ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,2 M, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K). Recuadro: espectro de $[5\text{-HNO}]^{2+}$ superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT (barras rojas), agua (PCM), B3LYP/def2TZVP.

La protonación del NO^- involucra el par de electrones correspondientes al orbital HOMO de $[5\text{-NO}]^+$ que se mencionó antes. La interacción con H^+ estabiliza a este orbital, y en menor medida al set t_{2g} , revirtiendo el orden entre ellos (**Figura 2.40**). En $[5\text{-HNO}]^{2+}$, el OM que era el HOMO de $[5\text{-NO}]^+$ pasa a ser el H-3, y de esta forma, el orbital d_{xy} pasa a ser el HOMO. Esto se traduce en un

mucho menor efecto trans ejercido por HNO comparado con NO^- en $[\text{5-NO}]^+$, como se evidencia en las distancias de enlace $\text{N}_2\text{-Ru-N}_1\text{-O}_1$: mientras que el enlace Ru-N_1 se alarga de 1,871 Å en $[\text{5-NO}]^+$ a 1,909 Å en $[\text{5-HNO}]^{2+}$ y el enlace $\text{N}_1\text{-O}_1$ permanece aproximadamente constante, el enlace Ru-N_2 se acorta de 2,305 Å a 2,171 Å, un valor muy similar al de $[\text{5-NO}]^{2+}$ (Tabla 2.12). La formación del enlace $\text{N}_1\text{-H}$ también cambia la naturaleza del orbital LUMO, el cual ahora es del tipo π^* (HNO) (el OM correspondiente en $[\text{5-NO}]^+$ es el L+4). Estas modificaciones en la estructura electrónica también impactan la espectroscopía: por un lado, la estabilización de los orbitales del metal desplaza a las bandas MLCT $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (py) hacia mayor energía. Por el otro, las transiciones $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (HNO) se vuelven energéticamente accesibles y se superponen con las anteriores. Las transferencias de carga inter e intraligando que se ven a mayor energía se solapan con las MLCT, por lo que el espectro presenta un patrón complejo de bandas, que se listan en la Tabla 2.20.

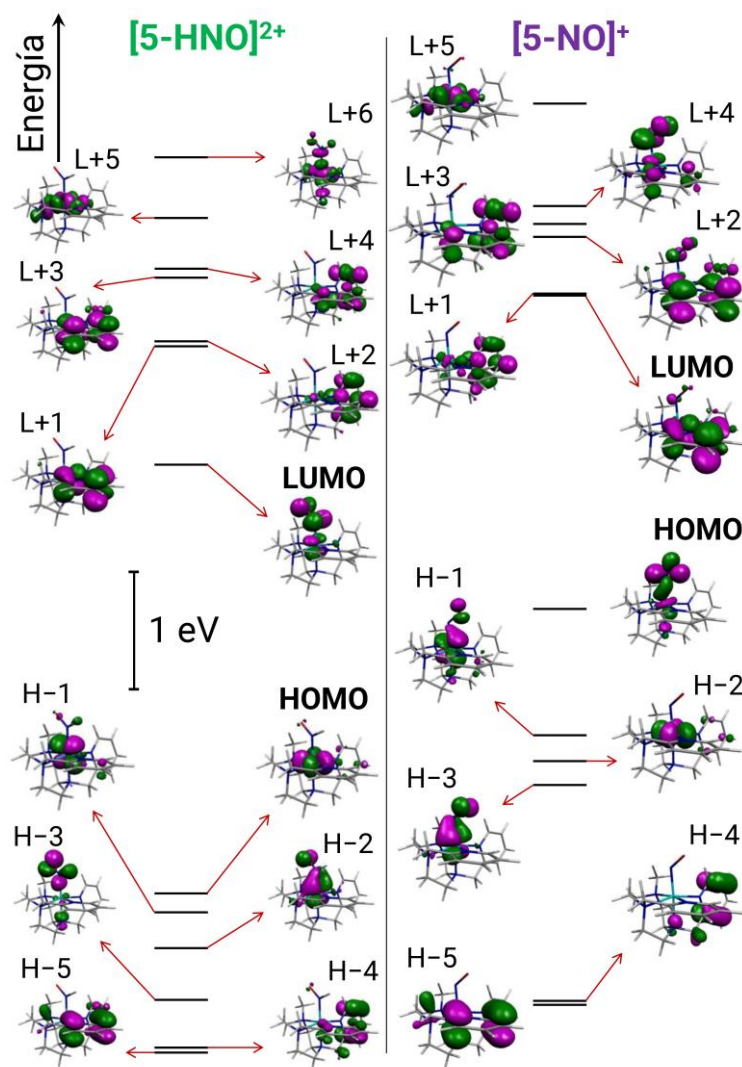
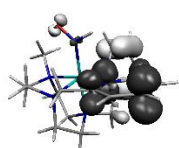
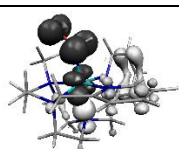
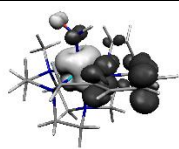
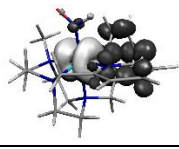
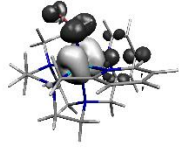


Figura 2.40. Diagramas de OM frontera para $[\text{5-HNO}]^{2+}$ (panel izquierdo) y $[\text{5-NO}]^+$ (panel derecho) calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para cada caso.

Tabla 2.20. Asignación del espectro electrónico de $[5\text{-HNO}]^{2+}$ en agua ($\text{pH} = 5,11$, $I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
238	7261	$\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{HNO})$ $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	228,6	60,8	
			229,1	14,9	
299	5148	$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	297,7	41,2	
			310,8	81,1	
369	3199	$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{HNO})$ $t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$	322,4	144,8	

Una vez caracterizadas las distintas especies intervinientes en los equilibrios redox y ácido-base, estamos en condiciones de construir los diagramas de Pourbaix correspondientes.

3. Construcción de los diagramas de Pourbaix. Correlaciones entre el pK_a de HNO coordinado y los potenciales de reducción E_{67}^0 y E_{78}^0

Considerando la información recopilada hasta ahora es posible construir los diagramas de Pourbaix de los sistemas $[4\text{-NO}]^{n+}$ y $[5\text{-NO}]^{n+}$, y superponerlos con los hallados para la familia $\text{L}^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$. La **Tabla 2.21** presenta los parámetros redox y ácido-base utilizados para la construcción de los diagramas de Pourbaix de la **Figura 2.41**.

Se observa que tanto $\text{pK}_a(\text{HNO})$ como E_{67}^0 y E_{78}^0 varían sustancialmente a medida que cambia la esfera de coordinación, por lo que en todos los casos se trata de magnitudes sensibles a la modulación electrónica introducida por los coligandos. En particular, la acidez de HNO coordinado varía ahora en más de 5 unidades de pH dependiendo de la especie, mientras que la diferencia barrida en cada potencial es cercana a $0,36 \pm 0,01 \text{ V}$ a lo largo de la serie.

Notablemente, la diferencia entre potenciales $E_{67}^0 - E_{78}^0$ permanece aproximadamente constante en $0,77 \pm 0,02 \text{ V}$, lo que indica que la región de estabilidad de la especie $\{\text{RuNO}\}^7$ es relativamente

similar para cada compuesto, aunque desplazada en potencial dependiendo del carácter donador/aceptor de los coligandos.

Tabla 2.21. Parámetros termodinámicos utilizados para construir los diagramas de Pourbaix de la Figura 2.41 ($T = 298\text{ K}$, $I = 1\text{ M NaCl}$).

Compuesto	E_{67}^0	E_{78}^0	$E_{67}^0 - E_{78}^0$	K_{eq}	$\text{pH}_{50:50}(\text{NO}^+/\text{NO}_2^-)$	$\text{p}K_{\text{a}}(\text{HNO})$
$[\text{3-NO}]^{\text{n+}}$	0,346	-0,434	0,78	$2,85 \times 10^{20}$	3,77	7,7(1)
$[\text{1-NO}]^{\text{n+}}$	0,211	-0,562	0,77	$1,78 \times 10^{16}$	5,87	9,7(2)
$[\text{2-NO}]^{\text{n+}}$	0,126	-0,625	0,75	$6,61 \times 10^{13}$	7,09	10,5(2)
$[\text{5-NO}]^{\text{n+}}$	0,101	-0,673	0,77	$4,07 \times 10^{13}$	7,20	11,0(3)
$[\text{4-NO}]^{\text{n+}}$	-0,013	-0,79	0,78	$2,75 \times 10^{12}$	7,78	13,0(1)

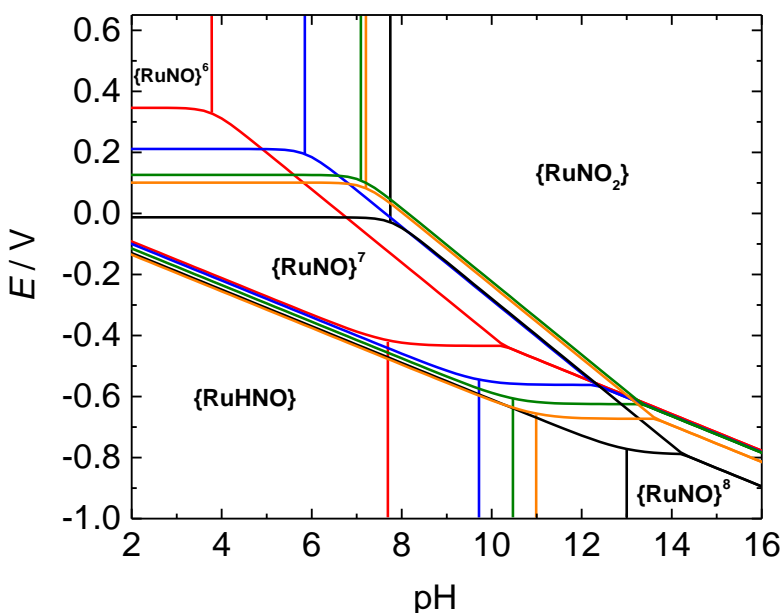


Figura 2.41. Diagramas de Pourbaix superpuestos de $[\text{1-NO}]^{\text{n+}}$, $[\text{2-NO}]^{\text{n+}}$, $[\text{3-NO}]^{\text{n+}}$ (Figura 2.1), $[\text{4-NO}]^{\text{n+}}$ (negro) y $[\text{5-NO}]^{\text{n+}}$ (anaranjado), construidos utilizando los parámetros termodinámicos mostrados en la Tabla 2.21.

Además, las curvas correspondientes a los procesos PCET presentan muy poca diferencia entre sí (siempre que $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}$ en cada caso). Es decir, el potencial redox asociado a la cupla $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuHNO}\}$ extrapolado a $\text{pH} = 0$ es aproximadamente el mismo dentro de la incerteza de las determinaciones. Es conveniente recordar en este punto a la Ecuación 2.14, que vincula este potencial con E_{78}^0 y $\text{p}K_{\text{a}}$. Como se explicó antes, los términos a la derecha reflejan la compensación energética que da lugar a un potencial constante para el proceso PCET independientemente de la esfera de coligandos. Esta nivelación se da porque conforme más fácilmente reducible es el estado de oxidación $\{\text{RuNO}\}^7$ (para un ligando más aceptor), menos ávido de H^+ resulta el producto reducido $\{\text{RuNO}\}^8$, ya que la esfera más aceptora extrae densidad electrónica del fragmento $\{\text{RuNO}\}$. En resumen, se sostiene el mismo comportamiento general para la serie de 5 compuestos, y este tiene que ver con la compensación entre la mayor facilidad

de reducción de la especie $\{\text{RuNO}\}^7$ y la menor basicidad de la especie $\{\text{RuNO}\}^8$ resultante conforme la esfera de coligandos es más aceptora.

En cambio, si se observa la otra curva PCET del diagrama (aquella que delimita las regiones de estabilidad de $\{\text{RuNO}_2\}$ y $\{\text{RuNO}\}^8$) junto con la posición del $\text{pH}_{50:50}(\text{NO}^+/\text{NO}_2^-)$, puede notarse ahora un comportamiento diferente entre la serie de compuestos $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$ y los nuevos ejemplos $[4\text{-NO}]^{n+}$ y $[5\text{-NO}]^{n+}$. Es necesario considerar que si bien esta curva simboliza una transferencia de $2e^-$ y 2H^+ , su pendiente teórica es mayor que la de la curva que delimita las regiones $\{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuHNO}\}$. Vale la pena recordar también que no fue observada experimentalmente en ningún caso, sino que su predicción teórica se calcula en términos de la Ecuación 2.13, por lo que depende de todos los parámetros del diagrama. Lo que se observa es que los nuevos compuestos superponen sus curvas con las de $[1\text{-NO}]^{n+}$ y $[2\text{-NO}]^{n+}$, mientras que solamente considerando la serie anterior se tenían todas curvas diferentes (**Figura 2.1**). La diferencia probablemente se deba a la menor variación de K_{eq} conforme el ligando se va haciendo más donador (**Tabla 2.21**). Otra forma de analizar el mismo fenómeno proviene de la comparación de las dos magnitudes ácido-base del diagrama, $\text{pH}_{50:50}$ y $\text{pK}_a(\text{HNO})$, las cuales no varían en forma proporcional: los valores de $\text{pH}_{50:50}$ difieren menos entre sí que los valores de $\text{pK}_a(\text{HNO})$ (**Figura 2.41**). Más aun, $\text{pH}_{50:50}$ no varía proporcionalmente a la variación de E_{67}^0 , E_{78}^0 o $\text{pK}_a(\text{HNO})$ a través de la serie de 5 compuestos, lo que puede encontrar un origen en que el reemplazo de coligandos no modifica de la misma manera la estructura electrónica del fragmento $\{\text{RuNO}\}$ que la de $\{\text{RuNO}_2\}$, produciendo una tendencia diferente para K_{eq} al incorporar $[4\text{-NO}]^{n+}$ y $[5\text{-NO}]^{n+}$ a la serie. Esto puede verse gráficamente en la **Figura 2.42**, donde se muestran las correlaciones entre pK_{eq} y los potenciales de reducción de $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$ (izquierda) y la dispersión sin funcionalidad aparente en el caso de $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[5\text{-NO}]^{n+}$ (derecha).

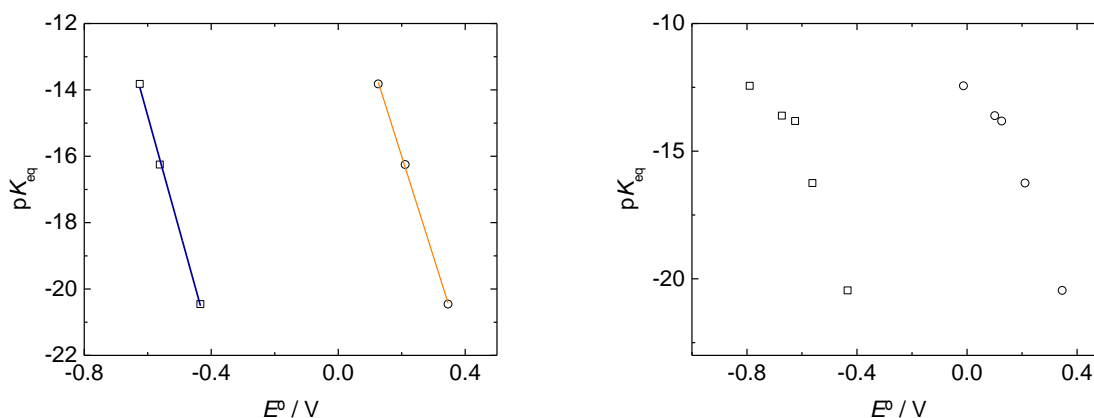


Figura 2.42. Izquierda: correlaciones entre pK_{eq} y los potenciales de reducción de las cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (círculos) y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (cuadrados) de $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$ ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$, E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl } 3\text{M}$). Parámetros de los ajustes lineales: $\text{pK}_{\text{eq}} = -(30,2 \pm 0,7) E_{67}^0 - (10,0 \pm 0,2)$, $R^2 = 0,9990$ (línea anaranjada) y $\text{pK}_{\text{eq}} = -(34,5 \pm 1,4) E_{78}^0 - (35,5 \pm 0,8)$, $R^2 = 0,9967$ (línea azul). Derecha: dispersión de valores pK_{eq} vs. los mismos potenciales de reducción, de $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[5\text{-NO}]^{n+}$.

La situación es diferente para la acidez de HNO coordinado. Como tanto la diferencia entre potenciales y la PCET permanecen aproximadamente constantes, es esperable que la acidez de HNO coordinado y los potenciales de reducción se encuentren vinculados mediante las

correlaciones de la **Figura 2.43**, ya presentadas anteriormente en la Figura 2.3, pero ahora incorporando los nuevos ejemplos. La tendencia manifiesta que la acidez de HNO y los potenciales de reducción en el fragmento {RuNO} son influenciados de la misma manera por la modulación de densidad electrónica introducida por la esfera de coligandos. La capacidad donora o aceptora promedio de esta pareciera ser el principal determinante de los parámetros E_{67}^0 , E_{78}^0 y pK_a , más que la identidad o similitud estructural de los coligandos. Es decir que estos parámetros dependen directamente de la densidad electrónica en el fragmento {RuNO}. Más adelante se analizará si otros ejemplos se ajustan a este comportamiento para continuar profundizando este razonamiento.

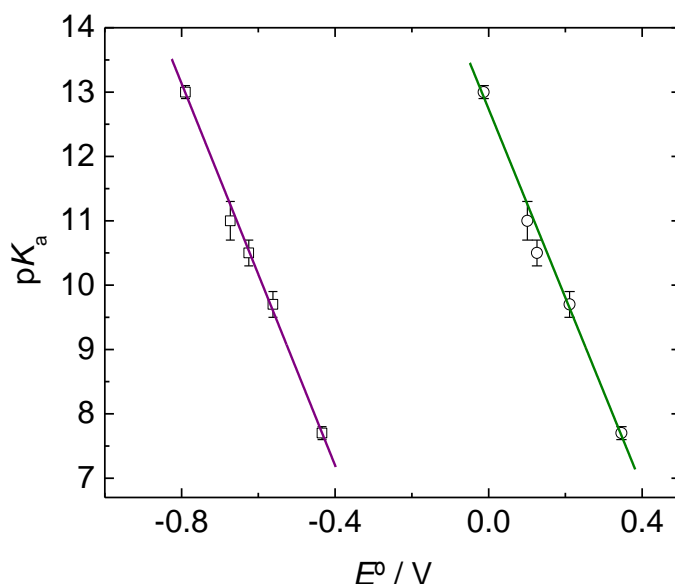


Figura 2.43. Correlaciones entre el pK_a de HNO coordinado y los potenciales de reducción de las cuplas {RuNO} $^{6/7}$ (círculos) y {RuNO} $^{7/8}$ (cuadrados) ($I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Parámetros de los ajustes lineales: $pK_{a\text{ HNO}} = -(14,7 \pm 0,5) E_{67}^0 + (12,7 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9951$ (línea verde) y $pK_{a\text{ HNO}} = -(14,8 \pm 0,2) E_{78}^0 + (1,3 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9991$ (línea púrpura).

4. Conclusiones parciales

En este capítulo se abordó la caracterización completa de los estados redox de dos complejos basados en ligandos pentadentados, los cuales presentan alguna similitud a otros estudiados anteriormente. A lo largo de las distintas secciones se fueron presentando a modo de ejemplo las diferentes técnicas, los análisis y experimentos que se utilizan regularmente para caracterizar estos sistemas, los cuales continuarán empleándose en el resto de los capítulos. Se discutieron las principales diferencias entre los estados de oxidación en términos estructurales y espectroscópicos, racionalizando las relaciones estructura-reactividad y estructura-espectroscopía mediante cálculos de DFT. Se construyeron los diagramas de Pourbaix correspondientes y se compararon con los preexistentes de compuestos similares, encontrando que las variaciones en los potenciales de reducción y en la acidez de HNO coordinado se encuentran íntimamente relacionadas con la densidad electrónica en el fragmento {RuNO}, modulada por la esfera de coligandos. Se hallaron correlaciones entre estos parámetros

termodinámicos que permiten generalizar (considerando una cierta similitud estructural) el comportamiento del fragmento {RuNO} sometido a esferas de coordinación de distinta capacidad aceptora/donora y predecir, mediante una simple medida electroquímica como puede serlo la determinación del potencial E_{67}^0 , la acidez de HNO coordinado. La utilidad de este tipo de predicciones dadas las condiciones de contorno para encontrar esta información (es decir, la necesidad de sintetizar el complejo de interés y caracterizarlo antes de dicha determinación) se contrastará con la capacidad de predicción que nos confieren las herramientas de cálculo disponibles en el Capítulo 4.

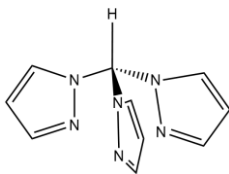
La extensión a compuestos pentadentados de los conceptos discutidos previamente otorga la posibilidad de llevar a cabo estudios similares en sistemas basados en hierro, los cuales son más bio-relevantes. La exploración de sistemas ferrosos se presenta como posibilidad utilizando ligandos pentadentados porque en general las esferas de coordinación de estos complejos son más lábiles que las basadas en elementos de períodos superiores, y los nuevos ligandos podrían brindar la robustez necesaria para abordar el reemplazo del ion central. Dependiendo de la identidad del metal, las diferencias en la estructura electrónica de los sistemas {MNO} son clave para luego interpretar las determinaciones empíricas de los parámetros termodinámicos en juego. Esta discusión se retomará más adelante en el Capítulo 5 cuando se exploren dichos sistemas mediante una nueva serie de ligandos pentadentados. Antes de sumergirnos en estos, se aplicarán las ideas discutidas a otros nitrosilos de rutenio a lo largo del Capítulo 3.

3. Capítulo 3

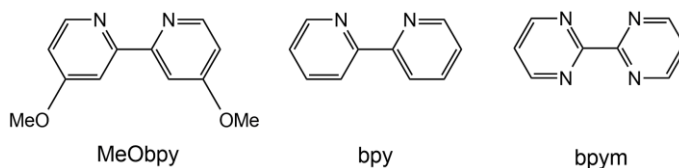
Síntesis, caracterización y reactividad de especies $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)]^+$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})]^{3+}$

1. Presentación de la familia de especies estudiada. Antecedentes y objetivos

Previo a la preparación y estudio de las propiedades de la familia de nitrosilos basada en $\text{L}^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ se habían aislado los complejos $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4)$, con el ligando tridentado tris(1-pirazolil)metano (**Esquema 3.1**).^{130, 138} Estos se caracterizaron mediante la batería de técnicas presentadas anteriormente en esta tesis (espectroscopías UV-vis, RMN, IR), sumando un análisis estructural y la caracterización electroquímica parcial, en la que se había obtenido el complejo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{NO})]^{2+}$ ($[\text{6-NO}]^{2+}$) y analizado su estabilidad térmica y fotoquímica, junto a la reacción de autooxidación a $[\text{6-NO}]^{3+}$ (por el O_2 del aire).¹³⁰ En ese momento, si bien se encontraron evidencias de la reducción a $[\text{6-NO}]^+$ en ACN, no se logró generar y estudiar las especies $\{\text{RuHNO}\}^8$ / $\{\text{RuNO}\}^8$, lo que se encontraba en sintonía con la alta reactividad esperada para las especies de azanona y nitroxilo, considerando el comportamiento ya conocido de las especies libres HNO y NO^- . En contraste con estas expectativas, la estabilidad térmica asociada a las especies reducidas en los trabajos relacionados con la familia de nitrosilos de $\text{L}^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ nos impulsó a revisar el estudio de las propiedades de $[\text{6-NO}]^{n+}$. Los resultados obtenidos hasta ese momento también nos sugirieron preparar una familia de complejos con tpm para llevar a cabo estudios similares.



Esquema 3.1. Estructura del ligando tris(1-pirazolil)metano.



Esquema 3.2. Estructura de los ligandos MeObpy, bpy y bpym.

Frente a estos antecedentes, se encaró la preparación de los compuestos con $\text{L}^3 = \text{tpm}$, empleando los coligandos L^2 ya presentados MeObpy, bpy y bpym (**Esquema 3.2**). La elección de estos ligandos presenta algunas ventajas: son accesibles comercialmente (MeObpy, bpy) o su síntesis es alcanzable si su costo es demasiado elevado (bpym), no son voluminosos y su geometría es aproximadamente planar, por lo que no presentan impedimento estérico para el intercambio del sexto ligando, y ya han demostrado variar ampliamente las propiedades del NO coordinado, como por ejemplo la acidez de HNO en complejos $\{\text{RuHNO}\}^8$ con $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$.⁸⁵

Los tres ligandos coordinan a través de los átomos de nitrógeno. Son buenos donores σ y aceptores π moderados. La presencia de distintos grupos sustituyentes modifica el carácter donador σ / aceptor π en cada caso, de forma que la capacidad de donación electrónica por vía σ varía en sentido opuesto a la capacidad aceptora π . El balance entre estos dos modos de interacción con el centro metálico resulta en la siguiente progresión de carácter donador neto: MeObpy > bpy > bpym. El empleo de un ligando globalmente más donador resulta en un aumento de la densidad electrónica sobre el centro de Ru, aumentando la capacidad de retrodonación π desde el metal hacia el ligando “NO⁺” coordinado en la especie {RuNO}⁶.

Los objetivos planteados para esta parte del trabajo de tesis fueron entonces aislar los complejos [6-NO]³⁺/[6-NO₂]⁺ (L² = bpy), [7-NO]³⁺/[7-NO₂]⁺ (L² = MeObpy) y [8-NO]³⁺/[8-NO₂]⁺ (L² = bpym), y caracterizar los diferentes estados de oxidación y conjugados ácido-base. Como ya se ha mencionado, se intentan establecer vínculos entre estructura y propiedades que luego permitan predecir las propiedades redox y ácido-base de otros fragmentos {RuNO}.

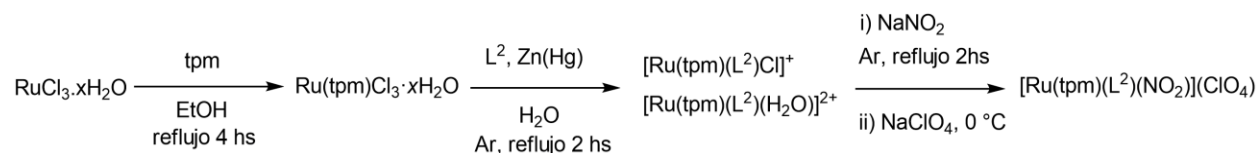
El ligando tpm pertenece a la familia de los “escorpionatos”, llamados de esta forma debido al modo de coordinación (que se asemeja a un escorpión utilizando sus pinzas y su cola), que resulta en estructuras *fac*. Este ligando se popularizó a fines de la década del ‘90, luego del desarrollo de los ligandos tipo hidrotspirazolilborato a fines de los ‘60.¹³⁹⁻¹⁴¹ Los ligandos tpm y tpb son similares, su principal diferencia es que tpm (basado en C) es neutro y tpb (basado en B) se encuentra cargado negativamente. El ligando tpm se comporta principalmente como donador σ , aunque también presenta capacidad de interacción por vía π . Su síntesis, optimizada en el año 2000,¹⁴⁰ se describe en el Capítulo 7 (sección experimental).

En esta sección se mostrarán primero la síntesis y caracterización de los nitrocomplejos precursores, para luego ahondar en las de los nitrosilos de tipo {RuNO}⁶. En cada caso se presentarán los cálculos de DFT que complementan la información espectroscópica experimental. Luego se estudiará la reactividad electrofílica del nitrosonio coordinado, y cómo la esfera de coligandos afecta a la misma. Por último, se presentarán las especies reducidas accesibles por vía electroquímica y se discutirán los resultados en un marco común que incluye a los compuestos presentados hasta ahora.

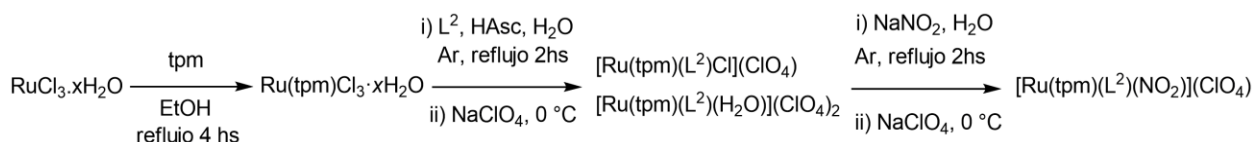
2. Síntesis, caracterización y reactividad de nitrocomplejos [Ru(tpm)(L²)(NO₂)](ClO₄)

2.1. Descripción general de las vías sintéticas empleadas

La estrategia sintética para la preparación de estos compuestos es similar a la utilizada para la familia con L³ = Me₃[9]aneN₃, donde primero se prepara el precursor RuL³Cl₃, para luego incorporar el ligando L² al tiempo que se reduce el metal, y por último incorporar el ligando nitro. Este procedimiento se resume en los siguientes esquemas.



Esquema 3.3. Vía de síntesis para la aislación de los nitrocomplejos [6-NO₂]⁺ y [8-NO₂]⁺.



Esquema 3.4. Vía de síntesis para la aislación del nitrocomplejo $[\text{7-NO}_2]^+$.

La preparación de $\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_3$ es sencilla y no reviste mayores dificultades, obteniéndose un precursor que puede almacenarse sin problemas hasta proseguir las diversas síntesis con los ligandos L^2 . La reacción entre $\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_3$ y alguno de estos en presencia de un agente reductor da lugar en general a una mezcla de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)\text{Cl}]^+$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Esta puede procesarse de forma tal de obtener cualquiera de ellos en forma pura, u optimizarse la síntesis desde un comienzo para tal fin,¹³⁸ pero el hecho de contar con la mezcla en solución no reviste un problema serio de cara a la obtención de los nitrocomplejos y nitrosilos, ya que la incorporación del ligando nitro se da en forma completa desde cualquiera de ellos.

Luego de la obtención de los complejos $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)]^+$ en solución, el único paso remanente es aislarlos en estado sólido seleccionando un contraión adecuado (en este trabajo se utilizó el anión perclorato) y empleándolo bajo condiciones de cristalización específicas. El anión ClO_4^- presenta la ventaja de dar sales lo suficientemente solubles en agua y ACN como para poder encarar los estudios de reactividad posteriores, al tiempo que suelen obtenerse cristales aptos para análisis por DRX luego de encontrar las condiciones ideales para su formación. En contraparte, la principal desventaja relacionada a su uso tiene que ver con su potencial explosivo, debido a su alto poder oxidante. Manipuladas en muy pequeñas cantidades (del orden de hasta decenas de mg) para minimizar los riesgos, las sales de perclorato de compuestos de coordinación son estables siempre que no se las someta a calor extremo, fricción y otras condiciones que puedan favorecer la descomposición mediante una reacción redox interna. Al manipular estas sales resulta entonces crucial nunca someterlas a procesos de molienda en cantidades superiores a unos pocos mg, ni “raspar” el vidrio de los recipientes que las contienen.

Un dato importante para considerar al llevar a cabo estudios sobre los productos obtenidos es que los monocristales de los complejos sintetizados presentan en general una cinética de disolución muy lenta en agua, mientras que los sólidos pulverulentos obtenidos directamente de la mezcla de síntesis se disuelven típicamente mucho más rápido.

Los detalles sintéticos en cada caso se resumen en el Capítulo 7 (sección experimental), aunque vale la pena comentar aquí las principales diferencias entre las síntesis con cada ligando L^2 . Estas tienen que ver con la elección del agente reductor y las diferentes solubilidades de los precursores y los complejos obtenidos. Tanto bpy como bpym son solubles en agua a temperatura ambiente, mientras que $\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_3$ requiere calentamiento. En el caso de MeObpy, es necesario utilizar mezclas EtOH/ H_2O , en las que el producto de reacción (el acuó o el cloro complejo) es soluble. Análogamente, los complejos $[\text{7-NO}]^{3+}/[\text{7-NO}_2]^+$ ($\text{L}^2 = \text{MeObpy}$) son menos solubles en agua que los $[\text{6-NO}]^{3+}/[\text{6-NO}_2]^+$ ($\text{L}^2 = \text{bpy}$) y los $[\text{8-NO}]^{3+}/[\text{8-NO}_2]^+$ ($\text{L}^2 = \text{bpym}$) (todos aislados como sales de ClO_4^-). Este patrón se repite para las especies reducidas $[\text{7-NO}]^{2+}$ vs. $[\text{6-NO}]^{2+}$ y $[\text{8-NO}]^{2+}$, como ya veremos más adelante. Otra diferencia en la síntesis de $[\text{7-NO}]^{3+}/[\text{7-NO}_2]^+$ en comparación con los demás complejos tiene que ver con la elección del agente reductor: en este caso no se obtuvieron los complejos buscados utilizando Zn(Hg) como reductor, por lo que se recurrió al ácido ascórbico. La desventaja de este reductor es que requiere el aislamiento

en estado sólido de la mezcla de complejos cloro/acuo antes de proseguir con la incorporación del ligando nitro (**Esquema 3.4**), mientras que el uso de Zn(Hg) es más simple: alcanza con eliminar el exceso de Zn(Hg) previo al agregado NaNO_2 a la solución (**Esquema 3.3**).

2.2. Caracterización estructural y cálculos de DFT

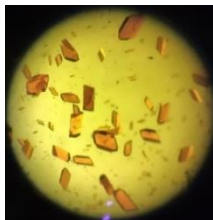


Figura 3.1. Fotografía de monocristales de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ tomada a través de una lupa.

El cambio lento en la polaridad del medio que otorga la difusión de Et_2O hacia soluciones relativamente concentradas de los complejos en ACN ha permitido la obtención de monocristales (**Figura 3.1**) cuyo análisis por difracción de rayos X permite la elucidación estructural. En esta sección se discutirán los resultados provistos por esta técnica de forma comparativa, incorporando los aspectos estructurales de las geometrías predichas por DFT. Antes de enfocar la discusión en los aspectos relevantes de la primera esfera de coordinación se discutirán los ensamblajes supramoleculares que dan lugar a las distintas estructuras cristalinas en cada caso. La **Tabla 3.1** resume los datos cristalográficos de cada medida.

Comenzando por $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$, la **Figura 3.2** muestra la estructura del catión y del anión (izquierda). Se observa que el ligando NO_2^- se orienta de forma perpendicular al plano de simetría del catión. Veremos más adelante que esta orientación no es la más estable de acuerdo con la optimización de geometría del catión $[6\text{-NO}_2]^+$ evaluada mediante DFT, por lo que probablemente las interacciones intermoleculares cumplan un rol determinante en este posicionamiento. Si bien el anión ClO_4^- puede describirse con elipsoides de desplazamiento térmico relativamente más grandes que el resto de los átomos, no se halló desorden estructural durante las etapas de resolución y refinamiento de los datos de difracción. En $[6\text{-NO}_2]^+$, el metal central se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado definido por los seis átomos de N de los ligandos, donde el ángulo más alejado del ideal (90°) es el de mordida de la bpy ($78,8^\circ$). El compuesto cristaliza como tal con el grupo espacial $P 2_1/n$ en una celda monoclinica conteniendo cuatro cationes $[6\text{-NO}_2]^+$ y cuatro aniones ClO_4^- , tal como se muestra en la **Figura 3.2** (derecha).

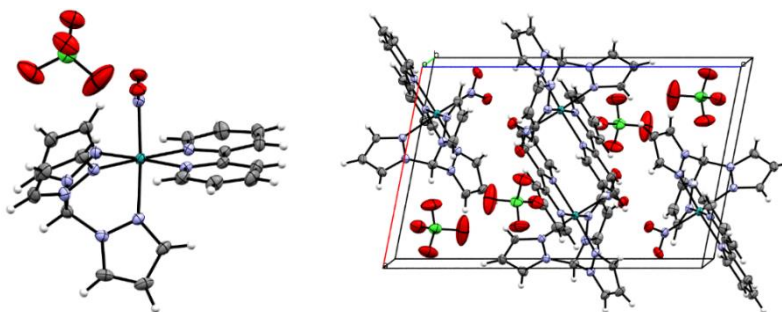


Figura 3.2. Izquierda: estructura del catión $[6\text{-NO}_2]^+$ y del anión ClO_4^- en $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad). Derecha: celda unidad de la estructura cristalina de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$.

Tabla 3.1. Datos cristalográficos del análisis por DRX de los monocristales de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$, $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	$[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$	$[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fórmula molecular	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_9\text{O}_6\text{ClRu}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_9\text{ClRu}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{11}\text{O}_8\text{ClRu}$
M_r	616,94	695,00	654,94
T / K	170(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$ (#14)	$P 2_1/c$ (#14)	$P \bar{1}$ (#2)
$a / \text{Å}$	10,0059(2)	10,1269(11)	10,0252(9)
$b / \text{Å}$	15,0496(3)	13,1675(11)	11,6820(11)
$c / \text{Å}$	15,5546(3)	21,818(4)	12,2176(12)
$\alpha / ^\circ$	90	90	84,180(8)
$\beta / ^\circ$	101,132(2)	100,145(16)	81,281(8)
$\gamma / ^\circ$	90	90	68,933(9)
$V / \text{Å}^3$	2298,22(8)	2864(1)	1318,1(2)
Z	4	4	2
Densidad calculada / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,783	1,600	1,650
μ (coef. de absorción) / mm^{-1}	0,858	0,701	0,761
$F(000)$	1240	1408	660
Dimensiones del cristal / mm^3	$0,23 \times 0,22 \times 0,18$	$0,20 \times 0,12 \times 0,08$	$0,22 \times 0,13 \times 0,04$
Hábito y color del cristal	Bloque rojo (romboidal)	Bloque anaranjado (romboidal)	Bloque rojo
θ (intervalo) / $^\circ$	3,803 – 27,000	3,694 – 26,499	3,667 – 26,997
Intervalo de índices hkl	$-12 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 0, -14 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 14$
Reflexiones colectadas/independientes	19897/4967 [R(int) = 0,0351]	12356/5946 [R(int) = 0,1146]	7496/5241 [R(int) = 0,0492]
Complejidad hasta $\theta = 25,242^\circ$	99,7 %	99,6%	94,3%
Corrección de la absorción	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Máxima y mínima transmisión	0,91588 y 1,00000	0,77038 y 1,00000	0,95057 y 1,00000
Método de refinamiento	Matriz completa, cuadrados mínimos sobre F^2		
Datos/restricciones/parámetros	4967/0/334	5946/14/376	5241/67/368
GoF (F^2) (bondad del ajuste)	1,048	0,954	1,016
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0274, wR_2 = 0,0608$	$R_1 = 0,0879, wR_2 = 0,2307$	$R_1 = 0,0592, wR_2 = 0,1391$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0339, wR_2 = 0,0648$	$R_1 = 0,1373, wR_2 = 0,2555$	$R_1 = 0,0864, wR_2 = 0,1584$

La **Figura 3.3** muestra los contactos cercanos correspondientes a interacciones intermoleculares. Los más estrechos son enlaces de hidrógeno $\text{C-H} \cdots \text{O}$ entre el grupo metino del tpm y un grupo oxo del anión (2,352 Å) y entre otro átomo de H de tpm y el grupo nitro (2,325 Å) vecino. Las distancias donador-aceptor $\text{D} \cdots \text{A}$ son 3,222 y 3,244 Å respectivamente. Una inspección más detallada revela que el primero de estos contactos podría considerarse un enlace de H de donador bifurcado,¹⁴² en el que dos grupos oxo del perclorato participan como aceptores en simultáneo [parámetros de la segunda interacción: 2,504 Å, $d(\text{D} \cdots \text{A}) = 3,416$ Å]. Si bien son más distantes, los otros dos contactos relevantes también son del tipo $\text{C-H} \cdots \text{O}$, entre otro H de tpm y el grupo nitro (2,559 Å, $d(\text{D} \cdots \text{A}) = 3,271$ Å) y entre la bpy y el grupo nitro (2,534 Å, $d(\text{D} \cdots \text{A}) = 3,422$ Å).

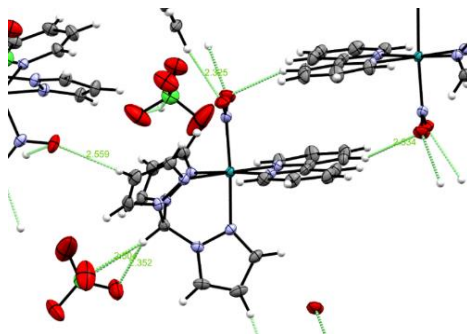


Figura 3.3. Contactos cercanos en la estructura cristalina de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,15 Å.

Este tipo de interacciones tienen una componente electrostática, otra que surge de la transferencia de carga $\text{D}\cdots\text{A}$ y otra con orígenes dispersivos.¹⁴³ La combinación de estas interacciones resulta en una interacción global fuertemente direccional que orienta a las moléculas en el ordenamiento periódico del cristal, el cual se muestra en la **Figura 3.4**.

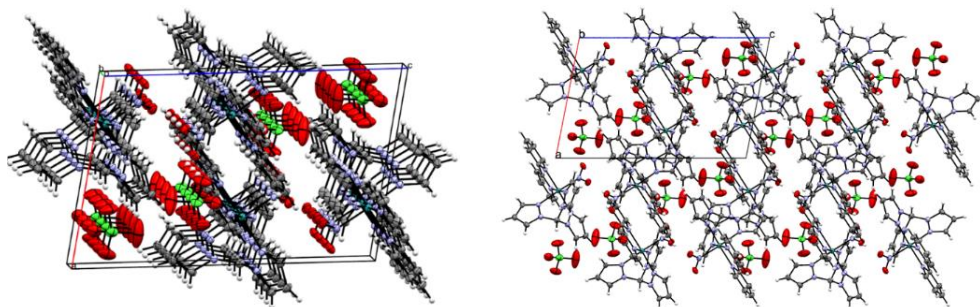


Figura 3.4. Vistas del ordenamiento periódico en el cristal a lo largo del eje b. Izquierda: repetición de cuatro celdas unidad en perspectiva. Abajo: bloque de $2\times 2\times 2$ celdas unidad (el plano ac coincide con el plano de la hoja).

De cualquier modo, las interacciones mediante enlaces de H no son las únicas importantes: el alineamiento en planos paralelos de los ligandos bpy pertenecientes a cationes vecinos (**Figura 3.5**) también sugiere la existencia de interacciones. Este tipo de apilamientos entre sistemas π ha sido observado en una gran cantidad de casos similares,¹⁴⁴ en donde la distancia interplanar entre centroides suele ser de 3,3 a 3,8 Å,²¹⁴⁵ exhibiendo comúnmente desplazamientos paralelos tales que el ángulo entre la normal de un anillo y el vector entre centroides es cercano a 20°. Estos desplazamientos paralelos se deben parcialmente a las contribuciones π - σ a las atracciones (entre los núcleos de H con cierta $\delta+$ y la nube π del anillo vecino con $\delta-$), las cuales predominan en dichos sistemas según las reglas Hunter-Sanders,¹⁴⁴ sobre todo en aquellos que cuentan con algún grupo electroattractor, como un heteroátomo, o incluso más electroattractor aún, como lo son los fragmentos que incluyen un metal central cargado positivamente.

Aunque en $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ la distancia entre los centroides más próximos de los anillos aromáticos es de 4,128 Å, la distancia entre algunos de los átomos de H orientados hacia el exterior de la esfera de coordinación y los centroides de los anillos vecinos es cercana a 3,5 Å. En la **Figura 3.5**

²La distancia típica entre centroides resulta aproximadamente dos veces el radio de Van der Waals de un átomo de C, 1,77 Å.

se ejemplifica esta distancia mediante la línea punteada de 3,466 Å, la cual resulta casi paralela al vector normal del anillo. De hecho, el ángulo entre este vector y el que une a los centroides más próximos es aproximadamente 27°, indicando que para este desplazamiento paralelo más acentuado que el común de los casos, la distancia máxima para considerar la existencia de este tipo de interacciones es mayor, como sugiere la correlación que muestra la **Figura 3.6** para una búsqueda en la base de datos cristalográfica de fragmentos metal-quinolina (similar a la bpy).¹⁴⁴ Esto podría sugerir la contribución de interacciones π - σ al apilamiento: a mayor desplazamiento paralelo entre anillos, más grande es la contribución.

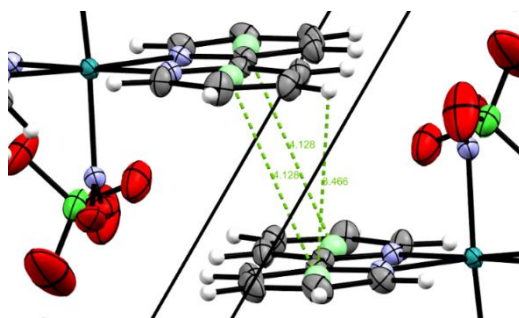


Figura 3.5. Acercamiento de la región interplanar entre dos ligandos bpy mostrando las distancias entre centroides (esferas verdes) y la distancia entre un átomo de H y el centroide cercano.

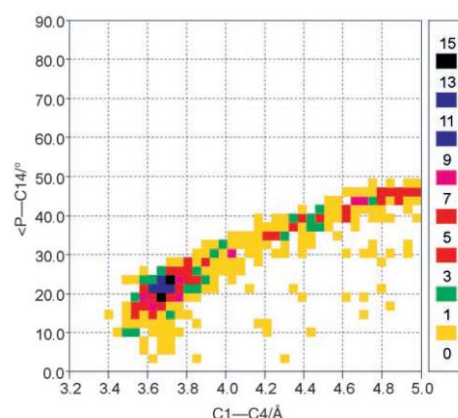


Figura 3.6. Diagrama de dispersión para los parámetros: ángulo entre vectores (°) (vector que une ambos centroides y vector normal a un anillo) vs. distancia entre centroides (Å) para un conjunto de 718 estructuras conteniendo el fragmento metal-quinolina (restricción aplicada: distancia intermolecular entre grupos entre 3,0 y 5,0 Å). Tomado de C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3885-3896.

Continuando con $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, la **Figura 3.7** (izquierda) muestra la unidad asimétrica de la celda unidad, que incluye una molécula de agua de cristalización y un anión ClO_4^- desordenado en dos posiciones cristalográficamente independientes (con ocupación $\frac{1}{2}$ cada una), tratándose de un caso de desorden posicional dinámico. A diferencia de la estructura de $[\text{6-NO}_2]^+$, el ligando nitro se orienta de forma casi paralela al plano de simetría del catión. El entorno del metal central muestra nuevamente un octaedro distorsionado, con el ángulo de mordida de la MeObpy en 78,0°. La estructura cristalina presenta una celda monoclinica (**Figura 3.7**, derecha) y pertenece al grupo espacial $\text{P } 2_1/\text{c}$. La celda unidad incluye cuatro cationes, cuatro aniones y cuatro moléculas de agua.

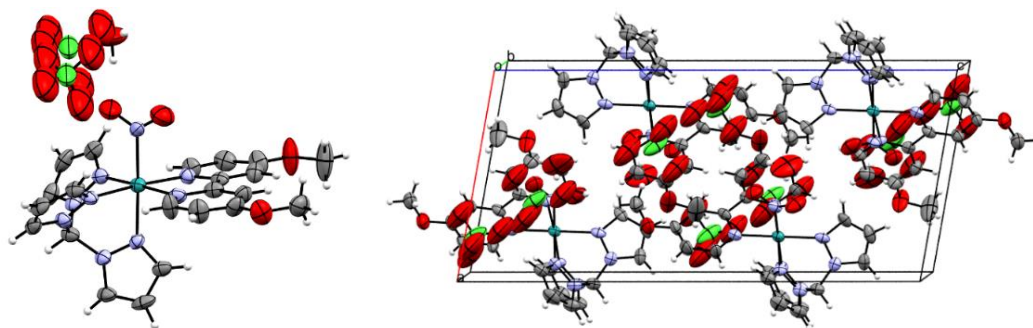


Figura 3.7. Izquierda: unidad asimétrica en $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Elipsoides de desplazamiento con probabilidad 50%. Derecha: celda unidad de la estructura cristalina de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

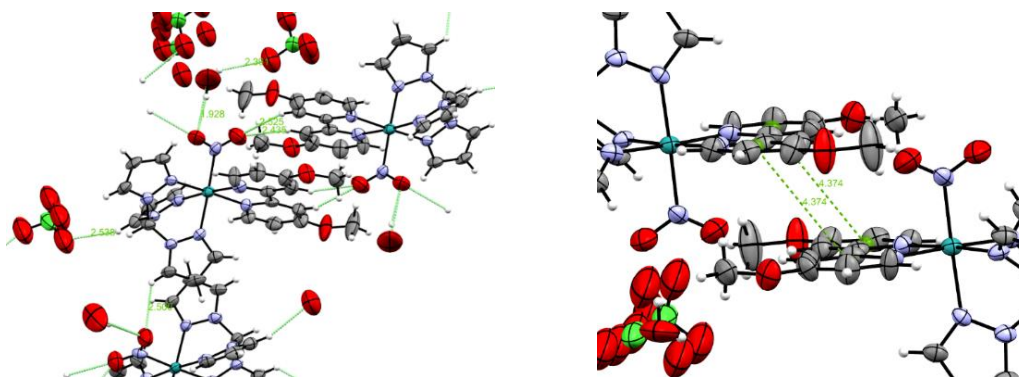


Figura 3.8. Izquierda: contactos cercanos en la estructura cristalina de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,15 Å. Derecha: distancias entre centroides (esferas verdes) de los anillos aromáticos de ligandos MeObpy.

Los contactos más cercanos pueden observarse en la **Figura 3.8** (izquierda) y todos son enlaces de H. El agua de cristalización forma un puente $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ uniendo una de las posiciones del ClO_4^- (2,391 Å) y un oxígeno del grupo nitro (1,928 Å), el cual también interacciona con un hidrógeno vecino del tpm (2,500 Å). El otro átomo de oxígeno del grupo nitro es un aceptor bifurcado¹⁴² de dos puentes $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2,435 y 2,525 Å). Por último, existe otro contacto $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ perclorato-tpm a 2,538 Å. Las distancias entre centroides son de 4,374 Å, con un ángulo entre la normal del anillo y el vector entre centroides de ca. 36°. En el diagrama de la **Figura 3.6** este punto se encuentra dentro de una zona poblada por otros ejemplos. Aunque sería difícil asegurar la existencia de interacciones entre los anillos, los átomos de H de los grupos metoxi orientados directamente hacia el anillo opuesto se encuentran a ca. 2,8 Å del mismo, por lo que podría pensarse en una interacción del tipo $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$.

Por último, analizaremos la estructura cristalina de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La **Figura 3.9** (izquierda) muestra la unidad asimétrica, donde se ve que una de las moléculas de H_2O está desordenada en dos posiciones con orientaciones diferentes (se trata del mismo tipo de desorden que tiene el ClO_4^- en $[7\text{-NO}_2]^+$). En este caso la celda unidad (**Figura 3.9**, derecha) es triclinica y más pequeña que en los anteriores, conteniendo únicamente dos cationes $[8\text{-NO}_2]^+$, dos aniones ClO_4^- y cuatro moléculas de H_2O . El compuesto cristaliza con el grupo espacial $P\bar{1}$: el centro de inversión se exhibe claramente en la figura, coincidiendo con el centroide de la celda unidad. Al igual que en

$[\text{7-NO}_2]^+$, el grupo nitro es paralelo al plano de simetría del catión, y el átomo de Ru se encuentra en un octaedro distorsionado. El ángulo de mordida de bpm es de $78,8^\circ$.

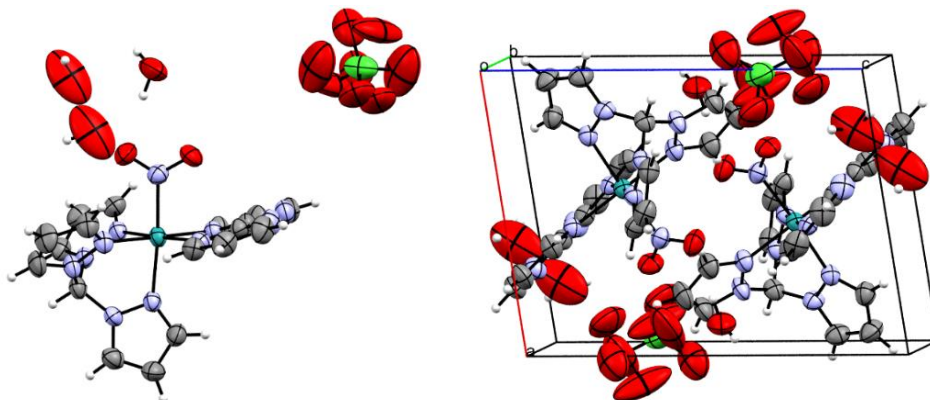


Figura 3.9. Izquierda: unidad asimétrica en $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elipsoides de desplazamiento con probabilidad 50%. Derecha: celda unidad de la estructura cristalina de $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

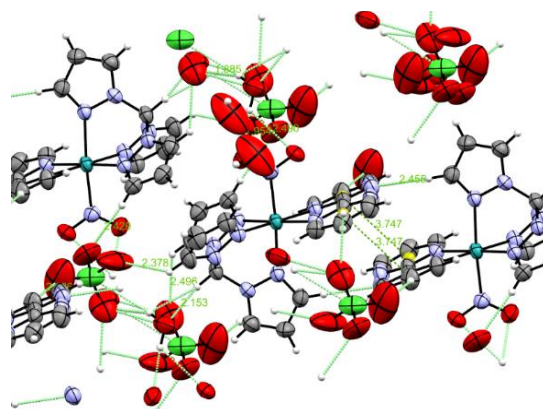


Figura 3.10. Contactos cercanos en la estructura cristalina de $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – $0,2 \text{ \AA}$. Los centroides de los anillos aromáticos se muestran en amarillo.

Una característica notable de esta estructura que no se observa en las otras es que el ligando L^2 se encuentra en un plano visiblemente inclinado respecto del plano ecuatorial del octaedro. En la **Figura 3.10**, que muestra los contactos cercanos principales, se observa cómo las moléculas se orientan de tal manera que las dos bpm vecinas se encuentran sobre planos paralelos. La cantidad de contactos en esta estructura es notoriamente mayor, por lo que el análisis de interacciones intermoleculares se vuelve más complejo. Todos los contactos son del tipo enlace de H, incluyendo $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{C-H}\cdots\text{N}$ y $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Una de las moléculas de H_2O es central en la red de interacciones ya que actúa tanto de forma donora como aceptora: forma un puente directamente entre cationes $[\text{8-NO}_2]^+$ [interacciones $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($2,153 \text{ \AA}$) y $\text{O-H}\cdots\text{O}$ donador bifurcado ($1,954$; $2,490 \text{ \AA}$)], además de interactuar con el perclorato cercano ($1,885 \text{ \AA}$). La molécula de H_2O desordenada, en cambio, solamente cumple la función de llenar un vacío estructural. Resalta también la interacción $\text{C}_{\text{tpm}}\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{bpm}}$ ($2,455 \text{ \AA}$) que es posible en este caso, a diferencia de los anteriores, por la naturaleza del ligando L^2 . Las distancias entre centroides vecinos son de $3,747 \text{ \AA}$, con un ángulo entre el vector normal al anillo y el vector entre centroides de ca. 22° , ubicándose en el

sector más densamente poblado del diagrama de la **Figura 3.6**. La presencia de interacciones π - σ , además del enlace de H mencionado, favorecen el apilamiento π de los ligandos L^2 vecinos.

Hasta ahora hemos discutido principalmente aspectos supramoleculares de la organización estructural en los cristales presentados, con la ocasional descripción de alguna cualidad de la esfera de coordinación. Ahora nos concentraremos en la estructura de los complejos propiamente dicha, cuyos parámetros más relevantes se resumen en la **Tabla 3.2**. La nomenclatura de los átomos puede consultarse en los diagramas de elipsoides (también al 50%) de la **Figura 3.11**. A su vez, en la **Figura 3.12** se muestran las estructuras optimizadas por DFT en agua, y sus parámetros también se comparan en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[6\text{-NO}_2]^+$, $[7\text{-NO}_2]^+$ y $[8\text{-NO}_2]^+$ obtenidas por DRX de monocristales y cálculos de DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM).

Parámetro	Estructura cristalina			DFT		
	$[7\text{-NO}_2]^+$	$[6\text{-NO}_2]^+$	$[8\text{-NO}_2]^+$	$[7\text{-NO}_2]^+$	$[6\text{-NO}_2]^+$	$[8\text{-NO}_2]^+$
Distancias (Å)						
Ru-N ₁	2,063(6)	2,009(2)	2,024(5)	2,034	2,036	2,037
Ru-N ₂ (L ³)	2,075(6)	2,082(2)	2,106(5)	2,128	2,129	2,132
Ru-N ₃ (L ³)	2,079(7)	2,081(2)	2,068(6)	2,108	2,110	2,106
Ru-N ₄ (L ³)	2,084(6)	2,078(2)	2,068(5)	2,109	2,110	2,106
Ru-N ₅ (L ²)	2,065(6)	2,054(2)	2,048(5)	2,079	2,073	2,071
Ru-N ₆ (L ²)	2,059(7)	2,050(2)	2,063(5)	2,081	2,074	2,071
N ₁ -O ₁	1,25(1)	1,249(3)	1,222(7)	1,245	1,243	1,240
N ₁ -O ₂	1,19(1)	1,252(3)	1,257(7)	1,246	1,245	1,245
Ángulos ($^\circ$)						
O ₁ -N ₁ -O ₂	121,4(8)	118,1(2)	118,4(5)	118,6	118,8	119,0
N ₄ -Ru-N ₁ -O ₂ (diedro)	119,0(7)	48,8(2)	135,1(4)	139,0	138,6	138,4

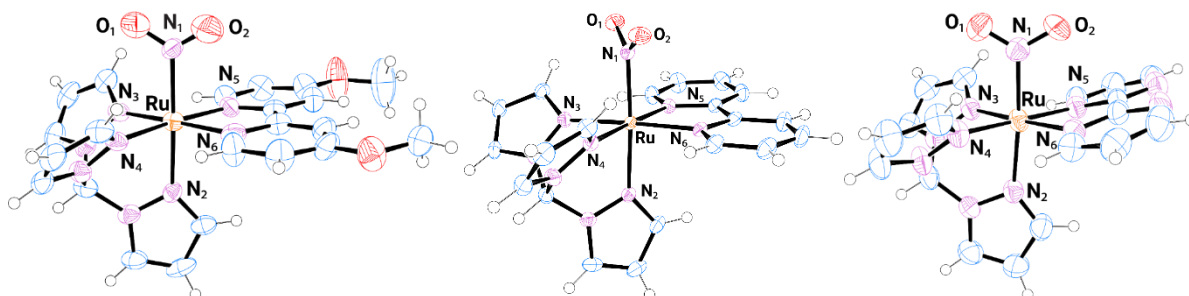


Figura 3.11. Gráficos de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad) de los complejos $[7\text{-NO}_2]^+$, $[6\text{-NO}_2]^+$ y $[8\text{-NO}_2]^+$ (de izquierda a derecha).

En las tres estructuras optimizadas por DFT, los conformeros de rotación del grupo nitro más estables son aquellos en los que el ángulo diedro N₄-Ru-N₁-O₂ ronda los 138-139 $^\circ$. En esta conformación, el grupo nitro se orienta en forma paralela al plano de simetría molecular. Esto se determinó escaneando la energía del sistema en función de esta coordenada en cada caso, e identificando los mínimos locales y el mínimo absoluto. De esta manera fue posible calcular la diferencia de energía entre los rotámeros: dependiendo del caso es de 1-2 kJ·mol⁻¹, con barreras energéticas de 8-9 kJ·mol⁻¹. Debido a estas pequeñas magnitudes, la orientación del grupo nitro

en fase sólida puede variar de acuerdo con las interacciones que lo involucren, como en el caso de $[\text{6-NO}_2]^+$: las tres interacciones $\text{C-H}\cdots\text{O}$ mencionadas anteriormente serían las responsables de la geometría de energía mínima observada en el cristal. Otra manifestación de este efecto es la geometría interna del grupo nitró en $[\text{7-NO}_2]^+$, que, a diferencia de los otros casos, se encuentra distorsionada por los enlaces de H que lo involucran (con una molécula de agua y otro ligando MeObpy vecino).

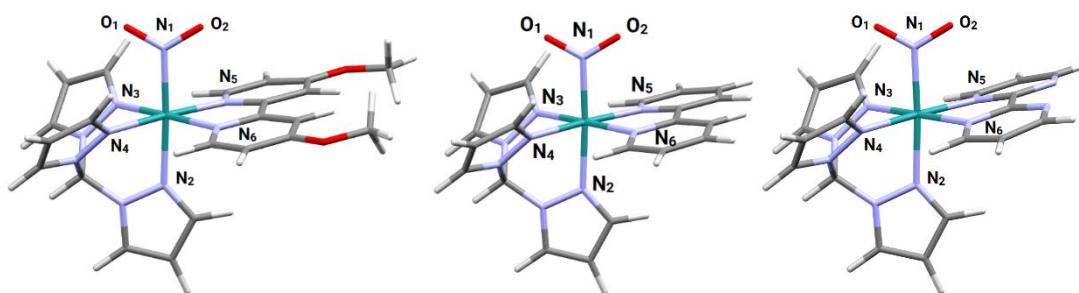


Figura 3.12. Estructuras optimizadas por DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM) de los complejos $[\text{7-NO}_2]^+$, $[\text{6-NO}_2]^+$ y $[\text{8-NO}_2]^+$ (de izquierda a derecha).

Estas interacciones no pueden reproducirse en los cálculos sin aumentar significativamente el costo computacional. En vez, se utilizó un modelo del continuo polarizable para simular efectos de solvatación, en un entorno muy diferente al del cristal, pero que predice parámetros estructurales globalmente más cercanos a los del cristal que los calculados en vacío (ver **Tabla 3.3**), salvo tal vez en el caso de $[\text{7-NO}_2]^+$. De todos modos, entre ambos métodos de cálculo las diferencias son muy sutiles, por lo que cualquier aproximación resulta útil. Aun así, en los casos en los que claramente las interacciones específicas en el cristal introducen fuertes distorsiones estructurales, prevalecerán las diferencias entre parámetros medidos y calculados.

Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-NO}_2]^+$, $[\text{7-NO}_2]^+$ y $[\text{8-NO}_2]^+$ optimizadas por DFT en vacío (B3LYP, def2TZVP).

Parámetro	$[\text{7-NO}_2]^+$	$[\text{6-NO}_2]^+$	$[\text{8-NO}_2]^+$
Distancias (Å)			
Ru-N ₁	2,039	2,039	2,036
Ru-N ₂ (L ³)	2,148	2,152	2,157
Ru-N ₃ (L ³)	2,103	2,108	2,104
Ru-N ₄ (L ³)	2,104	2,108	2,104
Ru-N ₅ (L ²)	2,076	2,070	2,073
Ru-N ₆ (L ²)	2,077	2,070	2,073
N ₁ -O ₁	1,235	1,235	1,233
N ₁ -O ₂	1,236	1,235	1,236
Ángulos ($^\circ$)			
O ₁ -N ₁ -O ₂	120,8	121,0	121,2
N ₄ -Ru-N ₁ -O ₂ (diedro)	138,9	138,8	138,7

Respecto del resto de los parámetros estructurales, al analizar únicamente las geometrías calculadas en agua es posible apreciar una tendencia muy sutil de alargamiento de los enlaces axiales y acortamiento de los ecuatoriales (es decir, una ligera distorsión tetragonal) al ir en el sentido $\text{MeObpy} \rightarrow \text{bpy} \rightarrow \text{bpym}$. En los cristales, la distancia de algunos enlaces Ru-N_n no sigue la tendencia hallada por DFT: las posiciones de los coligandos en el espacio se encuentran también condicionadas por las múltiples interacciones que se establecen en los cristales. Por otro lado, vale la pena remarcar que, al igual que ocurre en el cristal, en la estructura de $[\text{8-NO}_2]^+$ optimizada en agua también se observa una torsión de la bpym y su elevación por fuera del plano ecuatorial, sugiriendo que esta es una característica propia del catión, que no necesariamente encuentra su origen en el efecto de las interacciones intermoleculares.

Por último, en la **Figura 3.13** se muestran los histogramas obtenidos para algunos parámetros seleccionados a partir de una búsqueda de todos los fragmentos $\{\text{RuNO}_2\}$ existentes en la base de datos cristalográfica CSD¹⁴⁶ (actualizada a noviembre 2018) con el software ConQuest v2.0.0.¹⁴⁷ Incluyendo a $[\text{7-NO}_2]^+$, $[\text{6-NO}_2]^+$ y $[\text{8-NO}_2]^+$, se trata de 89 compuestos diferentes. En estos se puede observar que los parámetros de $[\text{7-NO}_2]^+$, $[\text{6-NO}_2]^+$ y $[\text{8-NO}_2]^+$ no se encuentran alejados de la media en cada caso, ni representan valores extremos.

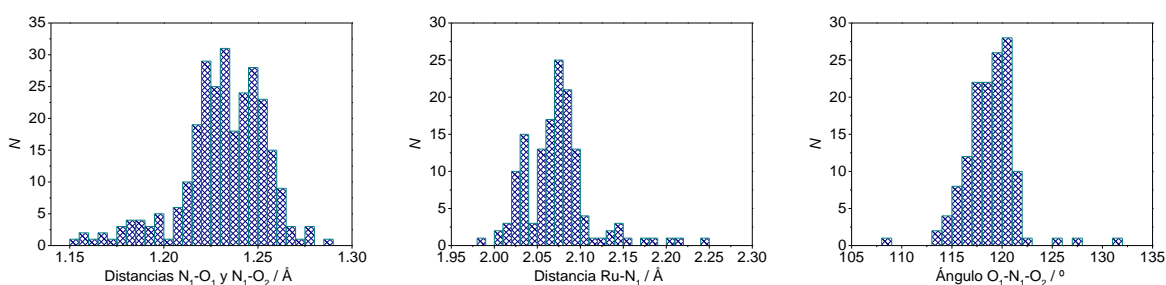


Figura 3.13. Histogramas para las distancias Ru-N_1 y $\text{N}_1\text{-O}_1 + \text{N}_1\text{-O}_2$ y el ángulo $\text{O}_1\text{-N}_1\text{-O}_2$ de los 86 compuestos con el fragmento $\{\text{RuNO}_2\}$ publicados a noviembre 2018, más los tres nitrocomplejos del presente trabajo.

2.3. Espectroscopía vibracional y cálculos de DFT

En la **Figura 3.14** se muestran los espectros IR (tomados en pastilla de KBr) de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$, $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los conjuntos de señales se resumen en cada caso en las tablas siguientes (**Tabla 3.4** a **Tabla 3.6**), donde se muestran las asignaciones mediante el espectro predicho según DFT (B3LYP/def2TZVP). Los modos vibracionales se especifican en estas tablas de acuerdo con la siguiente nomenclatura: ν_s , estiramiento simétrico; ν_{as} , estiramiento asimétrico; δ , flexión (simétrica); ω , deformación fuera del plano (*wagging*); ρ , balanceo (un tipo de flexión asimétrica). Estos modos vibracionales básicos se ejemplifican en la **Figura 3.15** para un sistema AB_2 como el grupo nitro. Las frecuencias correspondientes al contraión perclorato fueron asignadas mediante un espectro de NaClO_4 de bibliografía¹⁴⁸ (Nujol).

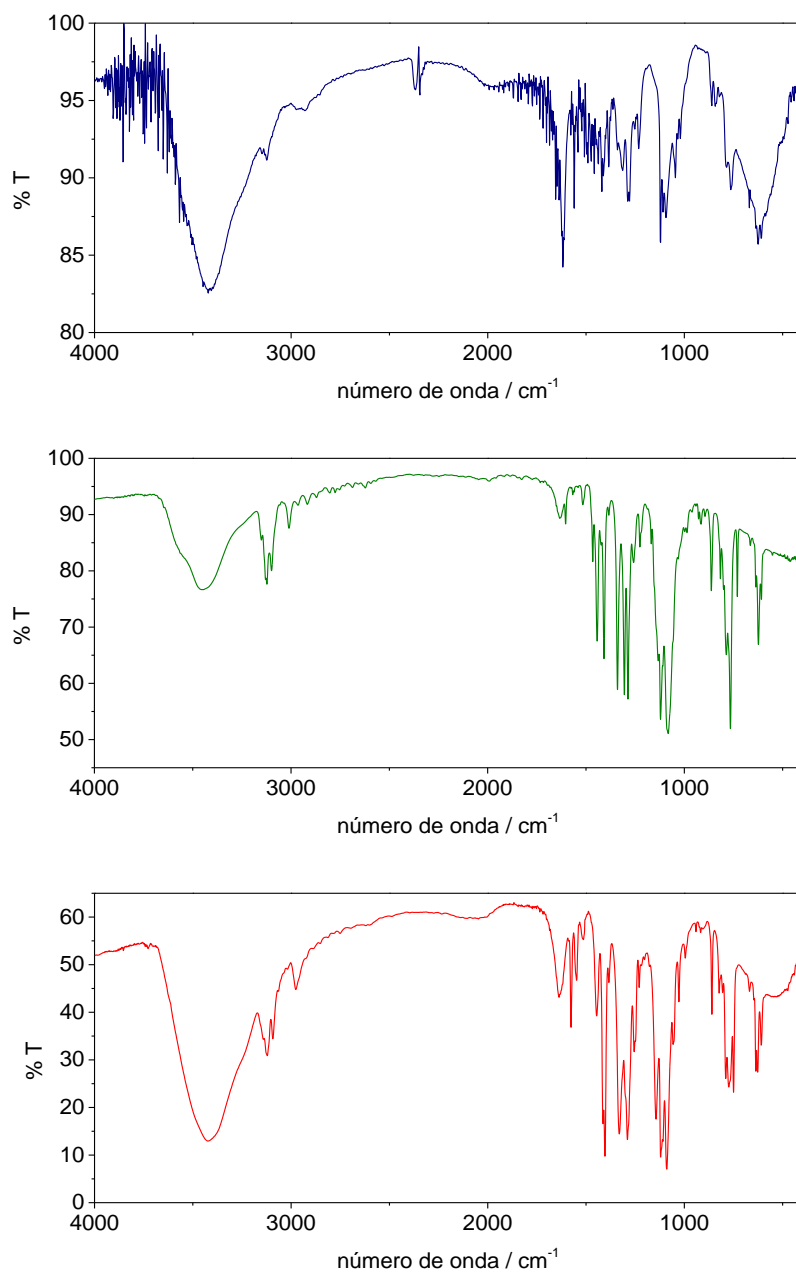


Figura 3.14. Espectros IR (pastilla de KBr) de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (arriba, azul), $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$ (centro, verde) y $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (abajo, rojo).

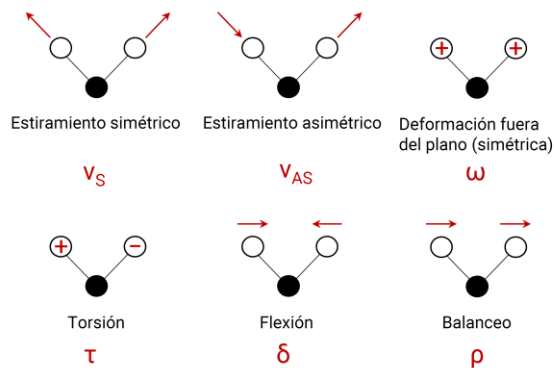


Figura 3.15. Notación de modos vibracionales básicos de un sistema AB_2 .

Tabla 3.4. Frecuencias experimentales y calculadas para $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Frecuencia experimental / cm^{-1}	Frecuencia teórica / cm^{-1}	Asignación
624,8	629,6	ω_{NO_2}
763,9	763,8	ω_{CH} tpm
860,4	833,8	δ_{NO_2}
1046,3	1059,7	δ_{CNC} MeObpy
1092,9	—	ClO_4^-
1108,4	1115,4	δ_{HCCH} tpm
1121,1	1116,8	δ_{HCCH} tpm
1232,2	1244,0	δ_{HCCH} MeObpy + v_{CC} MeObpy + ω_{CH_3}
1279,1	1265,8	ρ_{CH} tpm
1287,5	1275,2	δ_{OCC} MeObpy
1313,3	1320,0	v_S NO2
1384,7	1361,3	v_{AS} NO2
1419,5	1420,7	ρ_{CH} tpm
1457,8	1445,0	ρ_{CH} + ω_{CH_3} MeObpy
1490,8	1490,8	v_{CN} tpm
1522,0	1526,9	ρ_{CH} + ω_{CH_3} + $v_{\text{Csp}20}$ MeObpy
1560,0	1555,3	δ_{HCCH} + v_{CC} tpm
1618,0	—	ClO_4^-
1654,5	1651,3	v_{CC} MeObpy
2929,9	—	ClO_4^-
3123,8	3106,2	v_{AS} CH MeObpy
3420,0	—	H_2O

Tabla 3.5. Frecuencias experimentales y calculadas para $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$.

Frecuencia experimental / cm^{-1}	Frecuencia teórica / cm^{-1}	Asignación
607,9	609,1	ω_{CCC} tpm
623,3	628,9	ω_{NO_2}
636,2	656,0	δ_{CCC} + δ_{CNC} bpy
730,2	760,6	ω_{CH} bpy
765,5	761,4	ω_{CH} tpm
786,5	784,9	δ_{CCC} bpy
862,5	833,5	δ_{NO_2}

915,3	923,2	ω_{CH} tpm + bpy
1082,4	—	ClO_4^-
1088,1	1088,7	δ_{HCCH} tpm + bpy
1120,8	1116,9	δ_{HCCH} tpm
1168,5	1183,3	ρ_{CH} bpy
1226,1	1213,4	ρ_{CH} tpm
1225,8	1216,9	ρ_{CH} tpm
1257,8	1257,5	ρ_{CH} tpm
1286,6	1288,4	$\rho_{\text{CH}} + \nu_{\text{AS CCN}}$ bpy
1305,4	1324,0	$\nu_{\text{S NO}_2}$
1339,7	1368,3	$\nu_{\text{AS NO}_2}$
1408,3	1409,8	varios modos superpuestos tpm
1443,7	1444,4	$\nu_{\text{AS CC}} + \rho_{\text{CH}}$ tpm
1465,8	1466,8	ρ_{CH} bpy
1516,7	1521,8	$\rho_{\text{CH}} + \nu_{\text{S CCN}}$ bpy
1604,1	1601,3	$\rho_{\text{CH}} + \nu_{\text{S CCN}}$ bpy
1633,8	—	ClO_4^-
3010,1	3170,2	$\nu_{\text{Csp}^3\text{H}}$ tpm
3098,9	3200-3300	ν_{CH} bpy/tpm
3123,3	3200-3300	ν_{CH} bpy/tpm
3151,1	3200-3300	ν_{CH} bpy/tpm
3449,9	—	H_2O (humedad)

Tabla 3.6. Frecuencias experimentales y calculadas para $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Frecuencia experimental / cm^{-1}	Frecuencia teórica / cm^{-1}	Asignación
608,4	623,6	ω_{CCC} tpm
627,2	629,6	$\omega_{\text{NO}_2} + \omega_{\text{CCC}}$ tpm + bpym
636,3	656,3	δ_{CNC} bpym
749,6	765,8	ω_{CH} tpm
773,7	770,5	ω_{CH} tpm
789,3	795,2	δ_{NCN} tpm
805,4	806,5	$\delta_{\text{CCC}} + \delta_{\text{NCN}}$ bpym
822,7	830,6	ω_{CH} bpym
859,7	834,5	δ_{NO_2}
1027,6	1042,2	$\delta_{\text{CCC}} + \delta_{\text{NCN}}$ bpym
1089,1	—	ClO_4^-
1120,5	1117,8	δ_{HCCH} tpm
1144,0	1140,5	δ_{HCCH} bpym
1255,2	1255,3	ρ_{CH} tpm
1288,8	1271,5	ρ_{CH} bpym
1331,0	1325,6	$\nu_{\text{S NO}_2}$
1403,5	1378,8	$\nu_{\text{AS NO}_2}$
1445,0 (ancho)	1444,4; 1446,8	modos superpuestos tpm + bpym
1548,0	1553,8	$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{HCCH}}$ tpm
1576,3	1588,0	$\nu_{\text{AS CC,CN}} + \rho_{\text{CH}}$ bpym
1637,1	—	ClO_4^-
3093,3	3175,4	$\nu_{\text{Csp}^3\text{H}}$ tpm
3121,4	3184,8	ν_{CH} bpym
3422,3	—	H_2O

La mayoría de las señales corresponden a distintos modos vibracionales de los coligandos. Es posible encontrar frecuencias correspondientes a modos normales a los que contribuyen múltiples tipos de movimientos nucleares, aunque en general pueden establecerse intervalos en los que determinados modos son predominantes: las deformaciones fuera del plano y flexiones se encuentran dentro del intervalo $600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, mientras que los balanceos (flexiones antisimétricas) y los estiramientos C-C y C-N rondan los $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Los estiramientos C-H se activan a mucha mayor energía, cerca de $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$. Por último, la presencia de señales anchas a $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, que suelen corresponder a estiramientos O-H, es indicativa de la presencia de agua, ya sea perteneciente a la red cristalina o adsorbida en la muestra a partir de la humedad ambiente.

En la **Tabla 3.7** se detallan las señales diagnósticas correspondientes al fragmento $\{\text{RuNO}_2\}$ para los tres compuestos. Las frecuencias en las que aparecen los modos vibracionales correspondientes al ligando nitro son muy específicas y, en ausencia de otras evidencias directas como pueden llegar a serlo las estructuras moleculares determinadas por DRX, resultan indicativas de la presencia del ligando unido a rutenio. La deformación fuera del plano y la flexión (simétrica) suelen excitarse a 625 y $860 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, sin demasiada variabilidad en función del coligando bidentado. Mientras tanto, los estiramientos simétrico y antisimétrico son más susceptibles a la esfera de coligandos y suelen encontrarse en los intervalos $1300\text{-}1330$ y $1340\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esto puede deberse a que estos movimientos nucleares modifican las distancias de enlaces con mayor composición del metal, en mayor medida que los primeros. Sin embargo, no se observa una tendencia clara en general al analizar las frecuencias experimentales y calculadas de los distintos modos en función del ligando bidentado.

Tabla 3.7. Señales correspondientes a los modos vibracionales del fragmento $\{\text{RuNO}_2\}$.

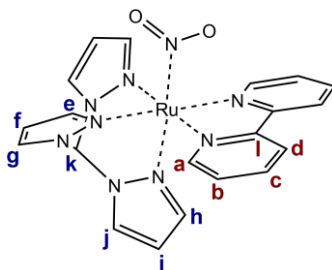
Modo vibracional	Símbolo	$[\text{7-NO}_2]^+$		$[\text{6-NO}_2]^+$		$[\text{8-NO}_2]^+$	
		Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.
Deformación fuera del plano (simétrica)	ω	624,8	629,6	623,3	628,9	627,2	629,6
Flexión (simétrica)	δ	860,4	833,8	862,5	833,5	859,7	834,5
Estiramiento simétrico	ν_s	1313,3	1320,0	1305,4	1324,0	1331,0	1325,6
Estiramiento antisimétrico	ν_{AS}	1384,7	1361,3	1339,7	1368,3	1403,5	1378,8

2.4. Espectroscopía RMN

Las técnicas de RMN representan un método rápido y sencillo para caracterizar sólidos aislados en diferentes pasos de síntesis. Aunque requieren de soluciones relativamente concentradas, las muestras son fácilmente recuperables, por lo que resultan muy convenientes en general.

En esta sección se presentarán tanto los espectros de ^1H y ^{13}C como los espectros bidimensionales (COSY, NOESY y HSQC) de los nitrocomplejos aislados. Junto a información cristalográfica, la adquisición de los últimos permite una asignación completa de todas las señales de RMN. El registro de esta información es parte de la caracterización básica en la síntesis de compuestos de coordinación y resulta útil para futuras síntesis de los mismos compuestos. $[\text{6-NO}_2]^+$, $[\text{7-NO}_2]^+$ y $[\text{8-NO}_2]^+$ pertenecen al grupo puntual de simetría C_s , al presentar

un plano de simetría (que biseca a L^2 y L^3), razón por la cual existen varios átomos de H equivalentes, lo que facilita la asignación.



Esquema 3.5. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$.

En las próximas cinco figuras se muestran los espectros de $[\text{6-NO}_2]^+$ en CD_3CN . Se detallará ahora el procedimiento mediante el cual se realizó la asignación de todas las señales (se procedió análogamente para $[\text{7-NO}_2]^+$ y $[\text{8-NO}_2]^+$, cuyas asignaciones se describirán más brevemente). En primer lugar, se determinó el espectro ^1H (**Figura 3.16**) y se midieron las constantes de acoplamiento de cada multiplete. El espectro protónico muestra once señales (**a-k**, **Esquema 3.5**) en la región de 6 a 9 ppm, con dos de ellas superpuestas a 6,68 ppm. De los datos de multiplicidad e integración de cada una surgen las distintas posibilidades de asignación, que se van descartando a medida que se incorpora la información de los espectros restantes. Las constantes de acoplamiento medidas (**Tabla 3.8**) permiten asignar las señales **a-d** de la bpy. La señal a 2,18 ppm corresponde a H_2O residual y la señal a 1,94 ppm es el pico residual del solvente,¹⁴⁹ con el cual se estableció la referencia para el desplazamiento de todas las señales. Los acoplamientos se verificaron en el espectro COSY (**Figura 3.21**), registrando trece señales fuera de la diagonal, cada una correspondiente a un acoplamiento escalar J_i .

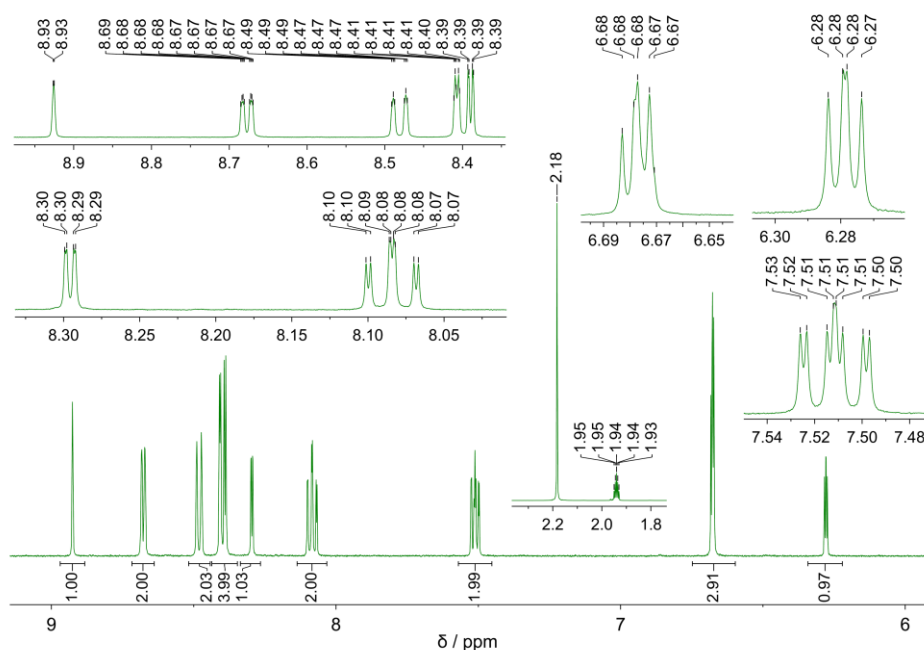


Figura 3.16. Espectro RMN- ^1H de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD_3CN (500 MHz).

Tabla 3.8. Asignación de señales de RMN de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD_3CN .

$\delta \text{ } ^1\text{H} / \text{ppm}$	Multiplicidad	Integración	J_1 / Hz	J_2 / Hz	J_3 / Hz	$\delta \text{ } ^{13}\text{C} / \text{ppm}$	Asignación
8,93	d	1	0,7	—	—	77,1	k
8,68	ddd	2	5,7	1,5	0,8	153,6	a
8,48	ddd	2	8,2	1,1	1,1	124,0	d
8,41	dt	2	2,1	0,7	0,7	148,5	e
8,39	dd	2	2,9	0,7	—	135,8	g
8,30	dd	1	2,9	0,7	—	135,9	j
8,08	ddd	2	8,2	7,6	1,5	138,1	c
7,51	ddd	2	7,6	5,6	1,4	126,8	b
6,68	m	2	2,9	2,1	—	109,8	f
6,68	m	1	2,2	0,7	—	145,6	h
6,28	dd	1	2,9	2,2	—	109,4	i
—	—	—	—	—	—	159,6	l

El espectro de ^{13}C (**Figura 3.17**) muestra las doce señales esperadas **a-l**. Por desplazamiento, la señal a 77,1 ppm es fácilmente assignable al grupo metino (**k**), mientras que las restantes pertenecen a los anillos. De este grupo, aquellas señales menos intensas (159,6, 145,6, 135,9 y 109,4) corresponden al carbono **l** y al anillo de tpm que se encuentra sobre el plano de simetría (**h-j**), ya que se trata de un átomo de C cuaternario y de señales correspondientes a un solo C, respectivamente (las siete señales restantes en el espectro ^{13}C corresponden a dos C equivalentes cada una).

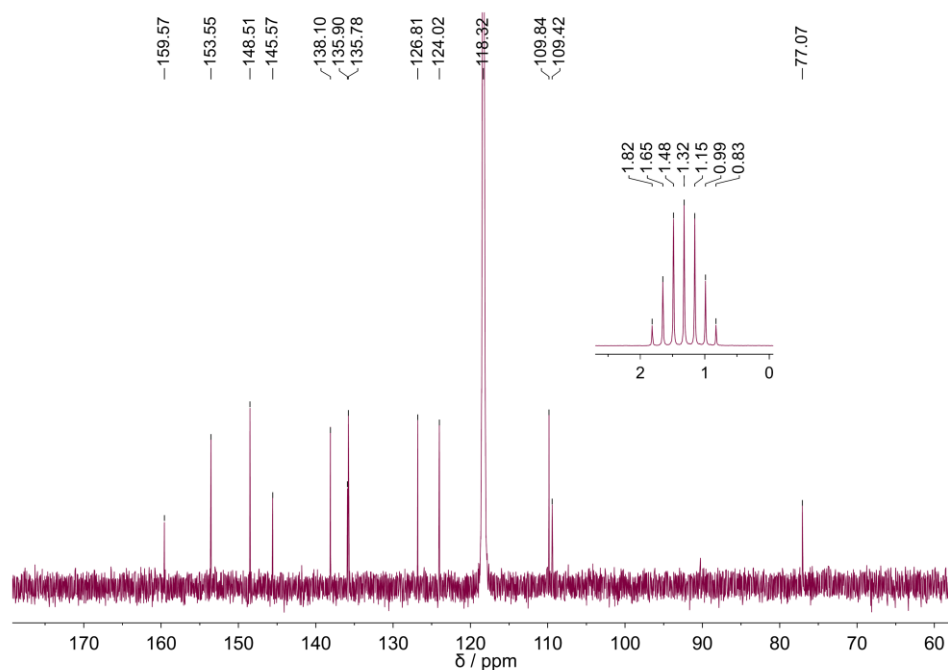


Figura 3.17. Espectro RMN- ^{13}C de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD_3CN (126 MHz).

El espectro HSQC (**Figura 3.18**) permite establecer un paralelismo unívoco entre los espectros de ^1H y ^{13}C , ya que muestra los acoplamientos entre C y H unidos entre sí. La ausencia de la señal a 159,6 del espectro ^{13}C en HSQC demuestra que se trata del carbono cuaternario **l**, mientras que el acoplamiento (8,93, 77,1) permite asignar la señal a 8,93 ppm del espectro ^1H como **k**. Esta asignación de la señal correspondiente al H metínico de tpm resulta llamativa porque en el espectro ^1H (**Figura 3.16**) se observa un doblete (aunque con una constante de acoplamiento escalar pequeña) donde se esperaba un singulete, según el espectro del ligando puro (**Figura 7.1**). Más tarde volveremos sobre esta asignación. El resto de los pares en HSQC se registran en la **Tabla 3.8**, con los pares **h-j** especialmente relevantes para poder asignar las señales a 6,68, 6,28 y 8,30 ppm al anillo central de tpm.

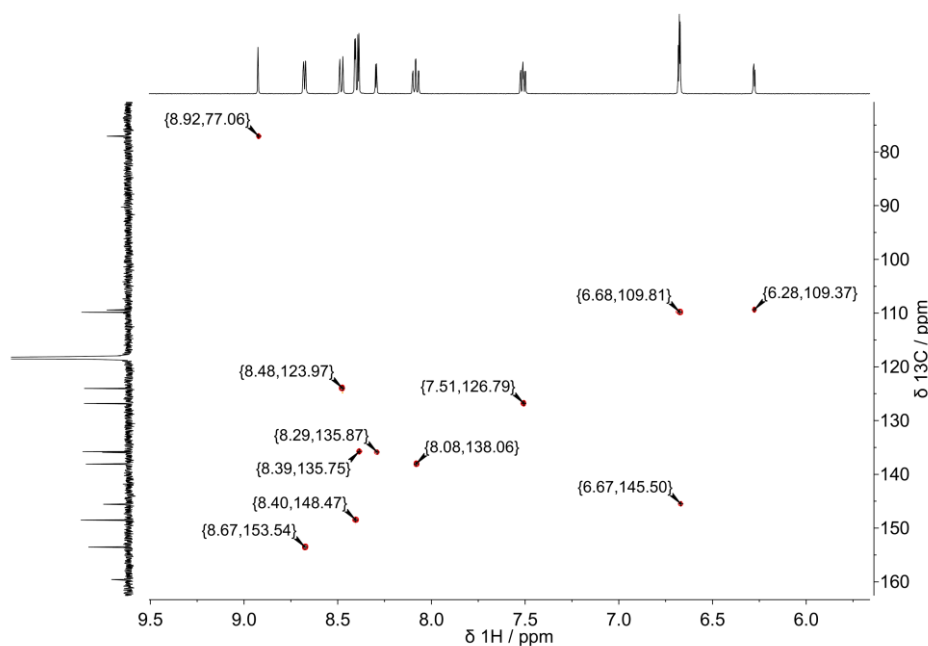


Figura 3.18. Espectro RMN HSQC (^1H , ^{13}C) de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD_3CN (500 MHz, 126 MHz).

El espectro NOESY (**Figura 3.19**) muestra correlaciones entre señales correspondientes a núcleos cercanos en el espacio. De esta manera, comparándolo con la estructura resuelta a partir de DRX (o también con la estructura optimizada en ACN mediante DFT), es posible asignar unívocamente varias señales. En el espectro NOESY se observan nueve señales fuera de la diagonal, seis de las cuales representan núcleos vecinos del mismo anillo, mientras que las otras tres son diagnósticas y contienen información relevante para la asignación. Se trata de los picos en (8,30, 8,93), (8,39, 8,93) y (8,41, 8,68). Los primeros pares permiten establecer la identidad de los núcleos **e-j**, ya que se trata de los acoplamientos de **j** y **g** con **k** debido a su cercanía espacial (2,590 Å y 2,586 Å respectivamente en la estructura cristalina, **Figura 3.20**). Junto a la información del espectro ^1H y el espectro COSY (**Figura 3.21**), es posible asignar el resto de los núcleos (**e**, **f**, **h**, **i**). Una vez asignada la señal **e** en 8,41 ppm, cobra relevancia el par mencionado en (8,41, 8,68), ya que permite confirmar la señal **a** de la bpy en 8,68 ppm (distancia entre núcleos: 2,497 Å en la estructura cristalina, **Figura 3.20**), asegurando también la identidad del resto de los núcleos de la bpy (**b-d**). En este caso (y en los que se describirá más adelante), el espectro NOESY resultó una pieza clave para poder completar la asignación, ya que la información provista por el espectro

COSY resulta insuficiente para una asignación unívoca (aún se presentaban ambigüedades entre los pares de núcleos **e** y **g**, **h** y **j**, y **a** y **d**). Finalmente, una vez asignado completamente el espectro ^1H , mediante las correlaciones del espectro HSQC es posible asignar totalmente el espectro ^{13}C . La asignación final se muestra en la **Tabla 3.8**.

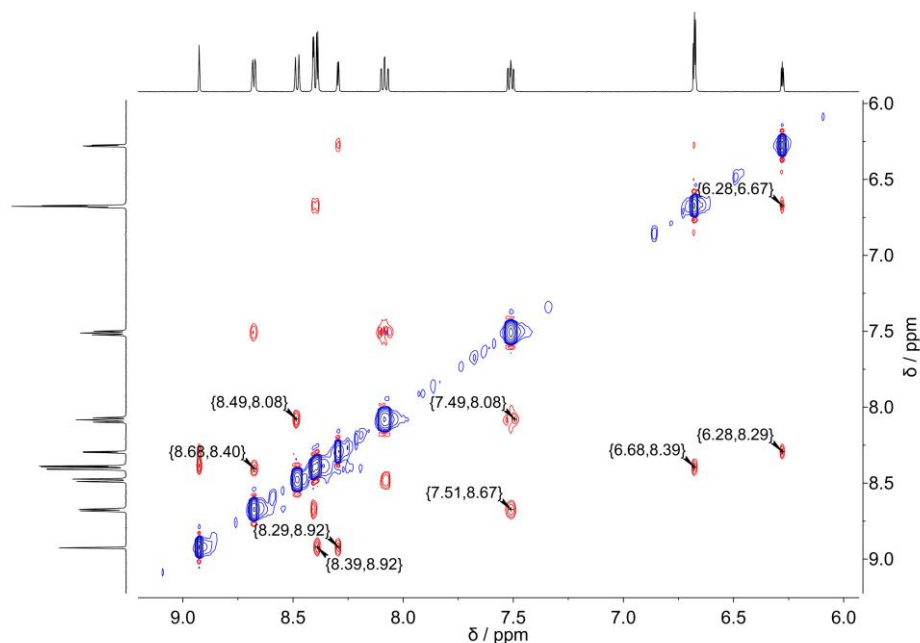


Figura 3.19. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD_3CN (500 MHz).

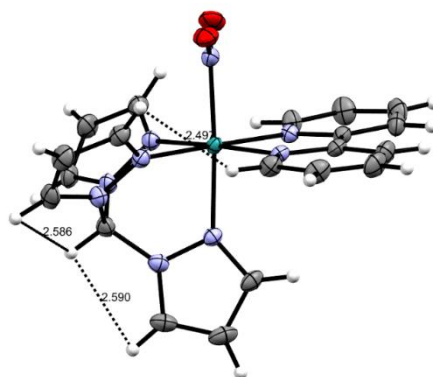


Figura 3.20. Estructura de $[6\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.

El espectro COSY confirma que el desdoblamiento de la señal del núcleo metínico (**k**) se produce a partir del acoplamiento escalar con el núcleo **e** (pico en 8,41, 8,93). Resulta notable que sea a cinco enlaces (H-C-N-N-C-H), tratándose de un acoplamiento de largo alcance¹⁵⁰ con $^5J = 0,7$ Hz, mientras que el acoplamiento 4J entre **k** y **g** no se observa en este caso. Esto podría tener que ver con la mayor densidad electrónica a través del camino de cinco enlaces que incluye el par de átomos de N respecto del camino de cuatro enlaces entre los núcleos **k** y **g**. Como se evidenciará pronto, este acoplamiento se encuentra presente en varios de los complejos presentados en este capítulo.

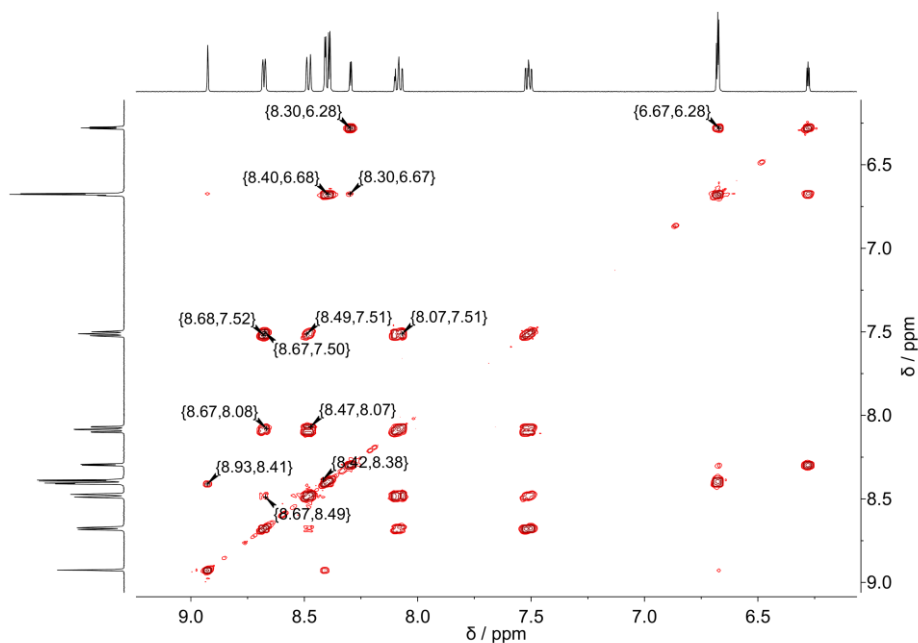


Figura 3.21. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$ en CD_3CN (500 MHz).

En las figuras y tablas más adelante se muestra la información análoga para los compuestos $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y a continuación se describen las asignaciones completas.

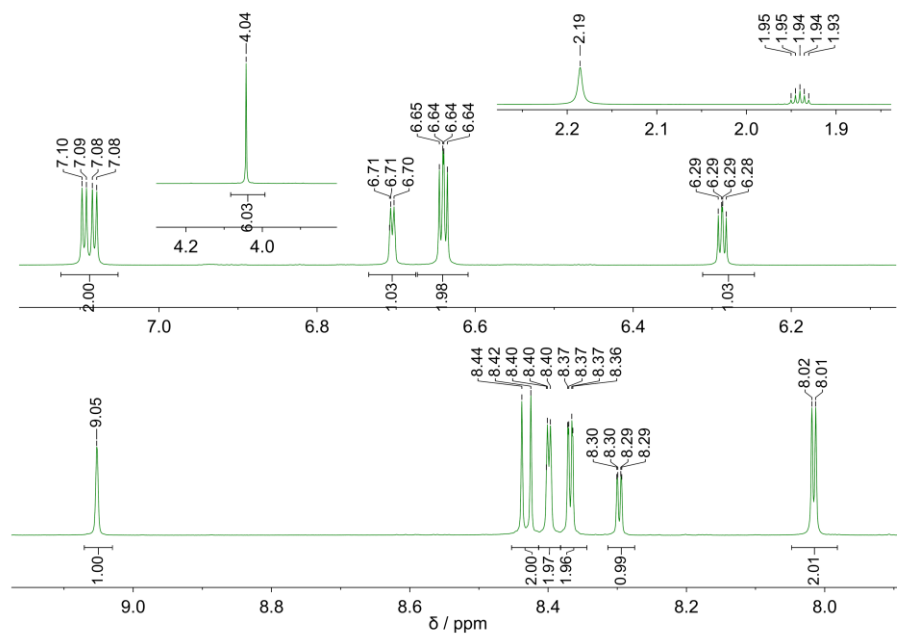
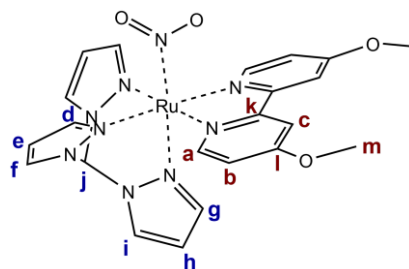


Figura 3.22. Espectro RMN- ^1H de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).



Esquema 3.6. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de [7-NO₂](ClO₄)·H₂O.

Tabla 3.9. Asignación de señales de RMN de [7-NO₂](ClO₄)·H₂O en CD₃CN.

δ ¹ H / ppm	Multiplicidad	Integración	J_1 / Hz	J_2 / Hz	J_3 / Hz	δ ¹³ C / ppm	Asignación
9,05	m	1	0,6	0,6	—	77,0	j
8,43	d	2	6,5	—	—	154,1	a
8,40	dt	2	2,2	0,8	0,6	148,3	d
8,37	dd	2	3,0	0,7	—	135,6	f
8,30	dd	1	2,9	0,7	—	135,7	i
8,02	d	2	2,7	—	—	111,0	c
7,09	dd	2	6,5	2,8	—	113,1	b
6,70	dt	1	2,1	0,8	0,6	145,3	g
6,64	dd	2	2,9	2,2	—	109,7	e
6,29	dd	1	2,9	2,2	—	109,3	h
4,04	s	6	—	—	—	57,5	m
—	—	—	—	—	—	167,9	l
—	—	—	—	—	—	160,4	k

En el caso de [7-NO₂]⁺, se observan once señales (**a-k**) en el espectro protónico (**Figura 3.22**) y trece señales en el espectro de RMN de carbono (**a-m**) (**Figura 3.23**). El singulete a 4,04 ppm corresponde a los grupos metoxi de la bipyridina sustituida (**m**), mientras que el resto de las señales se distribuyen en la región aromática del espectro. En el espectro de ¹³C hay seis señales de intensidad relativamente baja. Las dos a mayor desplazamiento (167,9 y 160,4 ppm) corresponden a los átomos de C cuaternarios **l** y **k** respectivamente, asignadas considerando la ausencia de pares correspondientes a ellas en el espectro HSQC (**Figura 3.24**) y los diferentes entornos químicos. Las restantes (145,3, 135,7, 109,3 y 77,0 ppm) son menos intensas por corresponder a un solo núcleo cada una (**g-j**).

El espectro COSY (**Figura 3.25**) muestra diez acoplamientos escalares. A diferencia del caso anterior, en [7-NO₂]⁺ se observan ahora dos pares que involucran al núcleo metínico del ligando tpm: (8,40, 9,05) y (6,70, 9,05). Nuevamente se trata de acoplamientos a 5 enlaces, con ⁵J = 0,6 Hz, correspondientes a los pares **j, d** y **j, g**, aunque la señal **j** se ve como un multiplete no resuelto (o singulete ancho) en el espectro protónico. Las señales **a** y **c** son dobletes con $J(\mathbf{a}, \mathbf{b}) > J(\mathbf{b}, \mathbf{c})$ por tratarse de acoplamientos ³J (orto) y ⁴J (meta) respectivamente, resultando **b** entonces en un doblete doblete conteniendo esas constantes de acoplamiento. El acoplamiento ⁵J (para) entre **a** y **c** no se observa. Los seis pares restantes en el espectro COSY corresponden a los

acoplamientos que surgen de las señales **d-i**, incluyendo cuatro acoplamientos 3J (orto) y dos 4J (meta). Para completar la asignación de los anillos de tpm, nuevamente recurrimos al espectro NOESY (**Figura 3.26**). Los pares (8,30,9,05) y (8,37, 9,04) resultan de la cercanía medida (2,594 y 2,612 Å) para los núcleos **i, j** y **f, j**, confirmando las asignaciones de **g** y **d** por descarte (**e** y **h** pueden asignarse fácilmente considerando que para cada uno de ellos se esperan dos acoplamientos 3J).

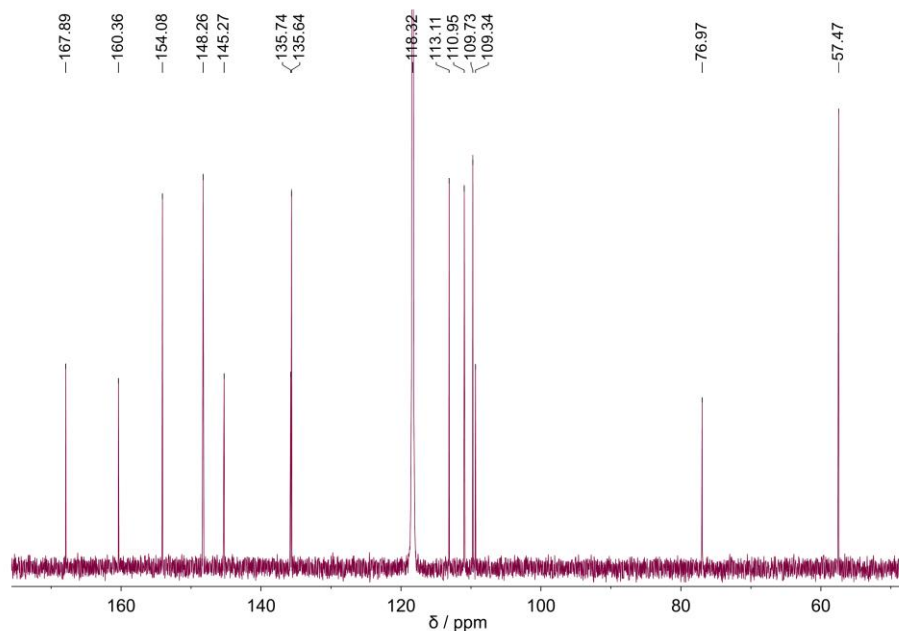


Figura 3.23. Espectro RMN- ^{13}C de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (126 MHz).

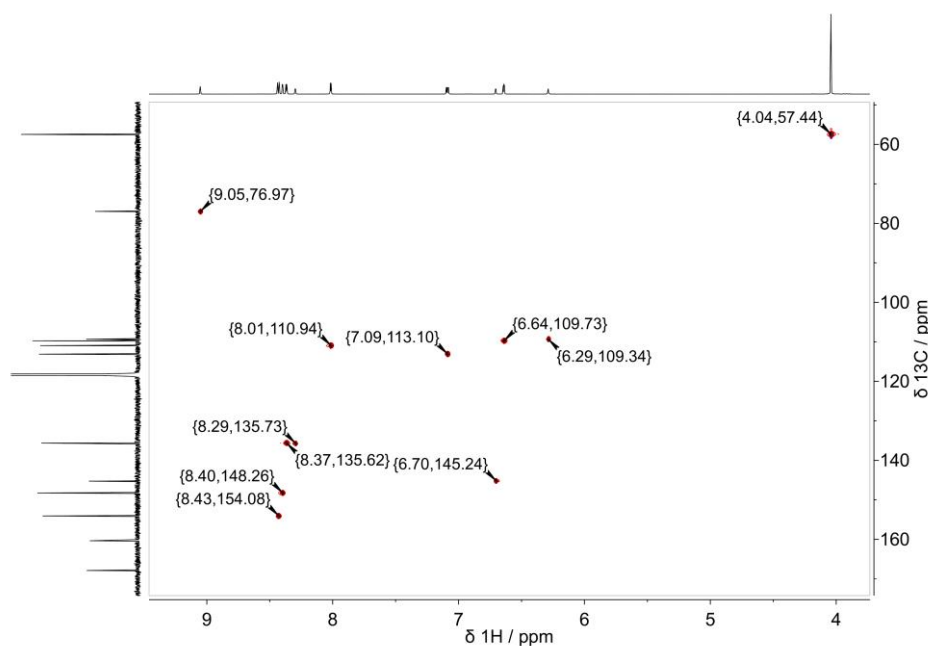


Figura 3.24. Espectro RMN HSQC (^1H , ^{13}C) de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz, 126 MHz).

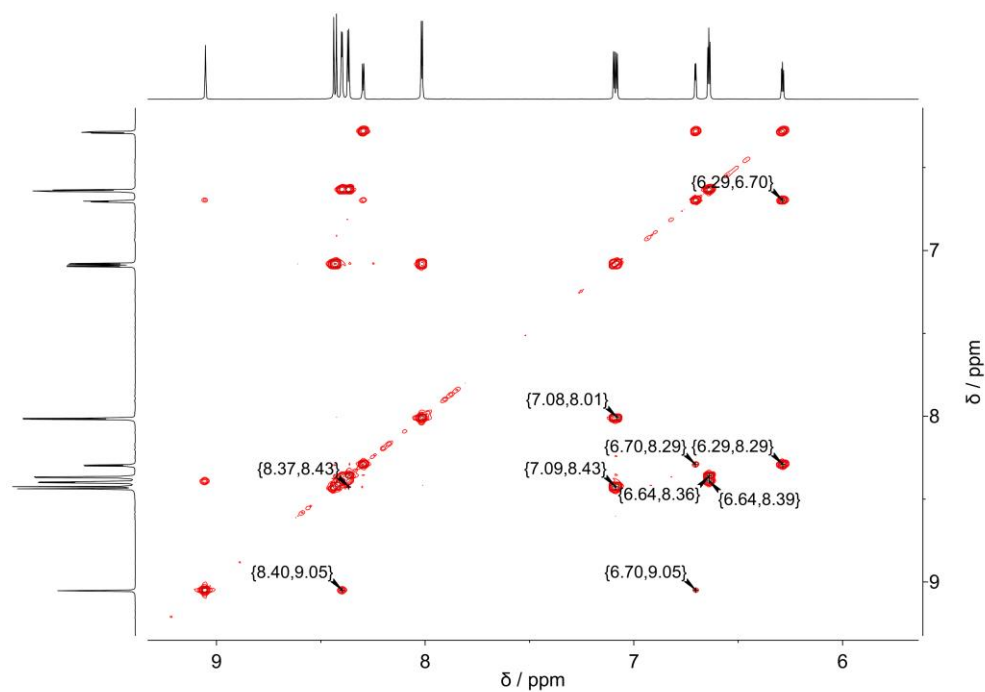


Figura 3.25. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

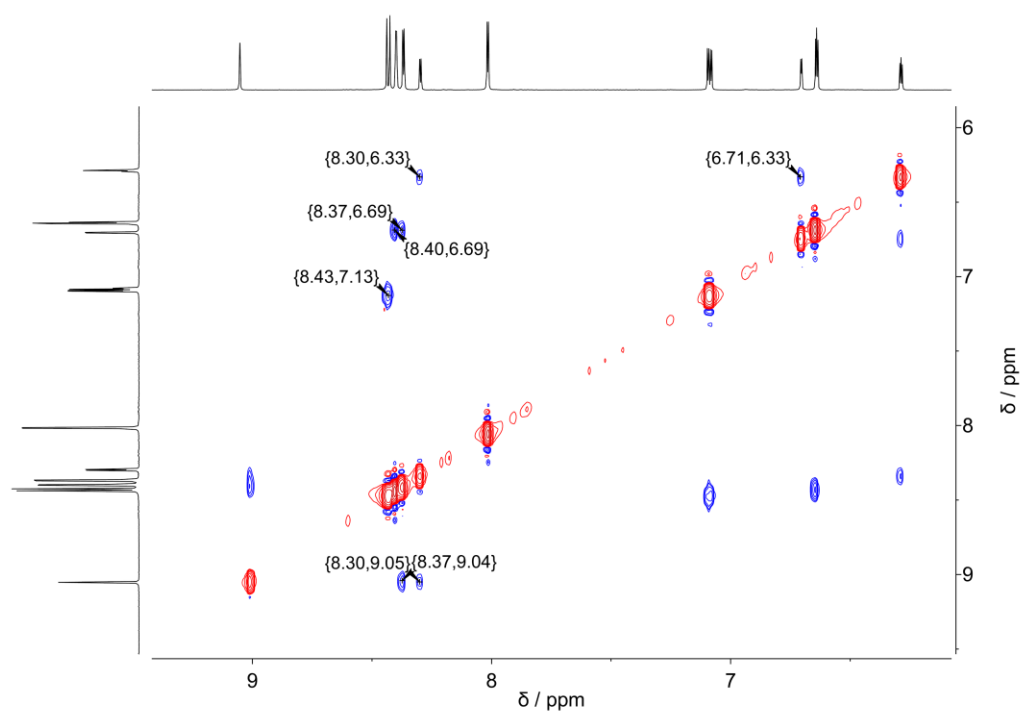


Figura 3.26. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

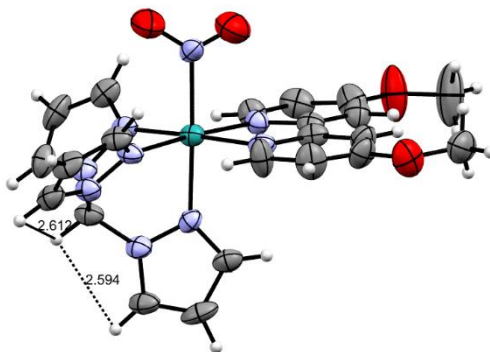
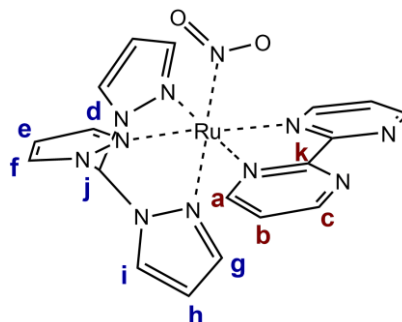


Figura 3.27. Estructura de $[\text{7-NO}_2]^+$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.

En el **Esquema 3.7** y en la **Tabla 3.10** se asignan las señales de $[\text{8-NO}_2]^+$. Los espectros se muestran más adelante.



Esquema 3.7. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros de ^1H y ^{13}C de $[\text{8-NO}_2]^+$ presentan diez y once señales respectivamente (**Figura 3.28** y **Figura 3.29**), una menos en cada caso respecto de $[\text{6-NO}_2]^+$, por el reemplazo de los fragmentos CH por N cuando se cambia bpy por bpm. Mediante el espectro HSQC (**Figura 3.31**) nuevamente es posible asignar las señales correspondientes a los núcleos **j** y **k**, así como también aparear el resto de las señales entre cada uno de los espectros anteriores. En este caso todas las señales excepto las correspondientes a **j** (doblete) y a **d** (doble triplete) son dobles dobletes con acoplamientos 3J (orto) y 4J (meta). El núcleo **d** presenta un acoplamiento extra 5J con el núcleo **j**, de magnitud similar al acoplamiento 4J (**d, f**), razón por la cual se observa como doble triplete, aunque con baja resolución (**Figura 3.28**). Las constantes de acoplamiento se ven manifestadas en el espectro COSY (**Figura 3.30**). El espectro NOESY (**Figura 3.32**) permite completar la asignación, al igual que en el caso de $[\text{6-NO}_2]^+$, mediante el set de tres señales diagnósticas correspondientes a los pares **a, d / f, j / i, j**, ya que estos núcleos presentan acoplamiento dipolar por la cercanía espacial (**Figura 3.33**). Dentro del ligando tpm, los núcleos **f, j** se encuentran a 2,610 Å y los núcleos **i, j** a 2,577 Å. Mientras tanto, los núcleos **a, d**, cada uno perteneciente a un ligando polidentado, se encuentran a 2,675 Å. El acoplamiento 3J entre **a** y **b** es de mayor magnitud que entre **b** y **c**, razón por la cual la señal **b** se observa como un doble doblete.

Tabla 3.10. Asignación de señales de RMN de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN .

$\delta \text{ } ^1\text{H}$ / ppm	Multiplicidad	Integración	J_1 / Hz	J_2 / Hz	J_3 / Hz	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ / ppm	Asignación
9,18	d	1	0,7	—	—	76,9	j
9,14	dd	2	4,8	2,0	—	158,2	c
8,85	dd	2	5,7	2,1	—	161,0	a
8,44	dd	2	3,0	0,6	—	135,7	f
8,36	dd	1	3,0	0,4	—	136,0	i
8,15	dt	2	2,3	0,8	0,7	148,5	d
7,58	dd	2	5,7	4,7	—	123,0	b
6,97	dd	1	2,2	0,7	—	146,9	g
6,67	dd	2	2,9	2,3	—	110,0	e
6,32	dd	1	3,0	2,3	—	109,4	h
—	—	—	—	—	—	166,1	k

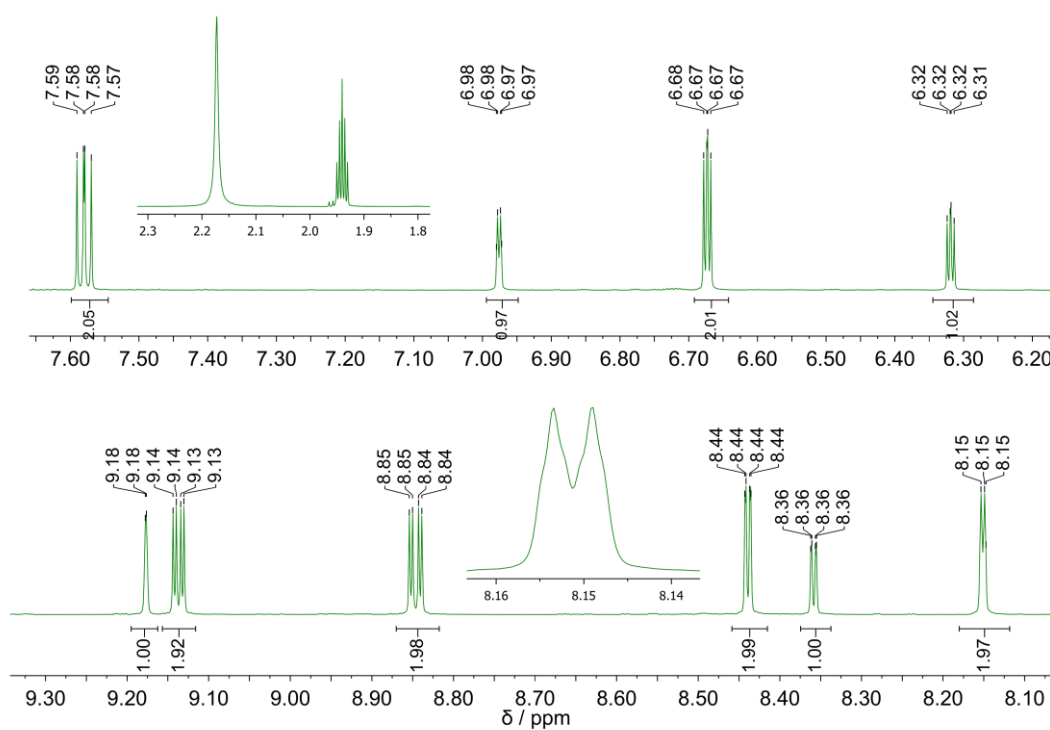


Figura 3.28. Espectro RMN- ^1H de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

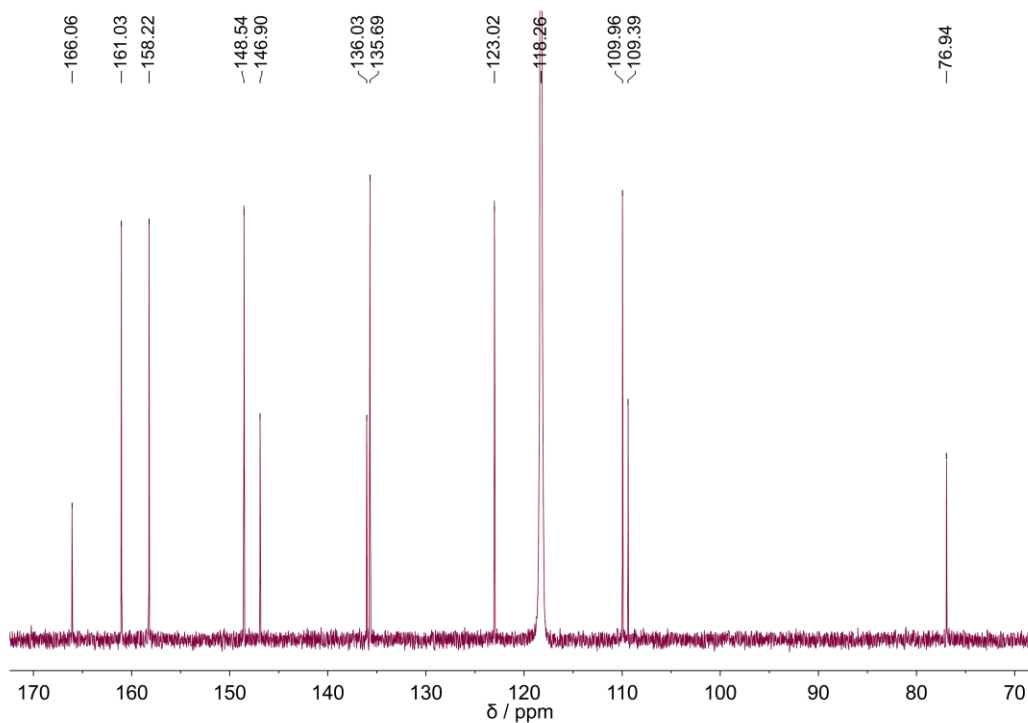


Figura 3.29. Espectro RMN- ^{13}C de $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (126 MHz).

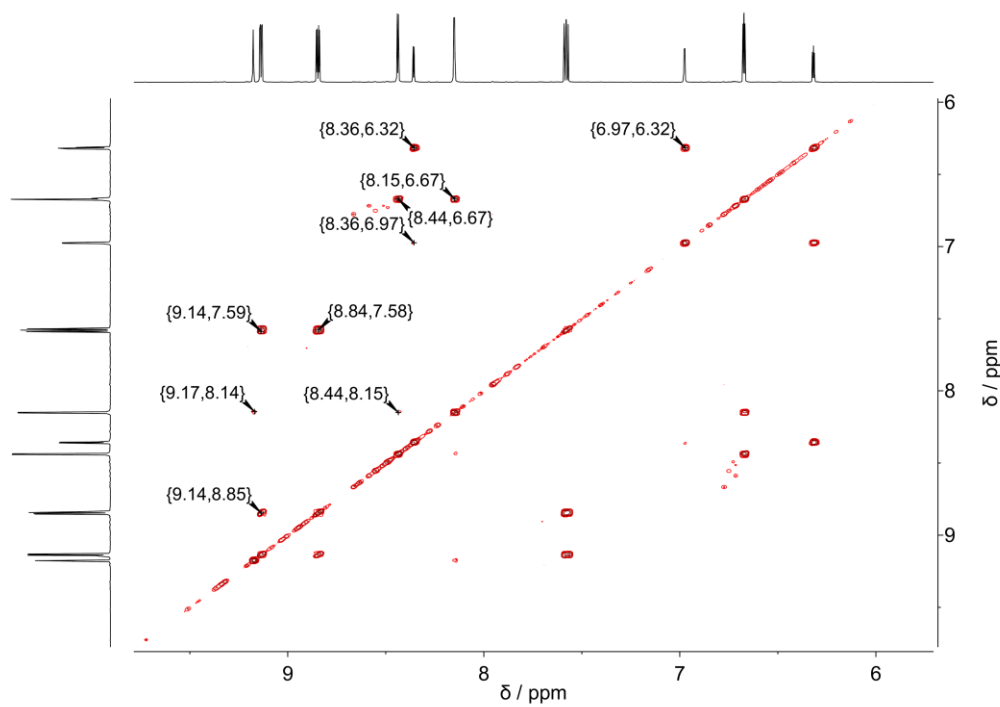


Figura 3.30. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

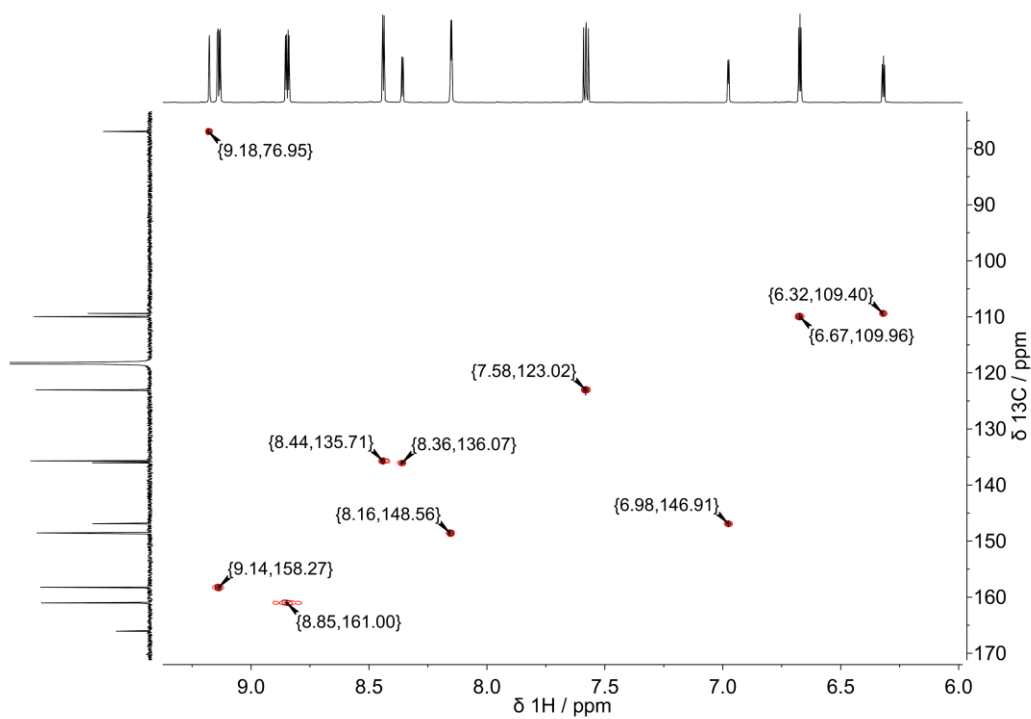


Figura 3.31. Espectro RMN HSQC (^1H , ^{13}C) de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz, 126 MHz).

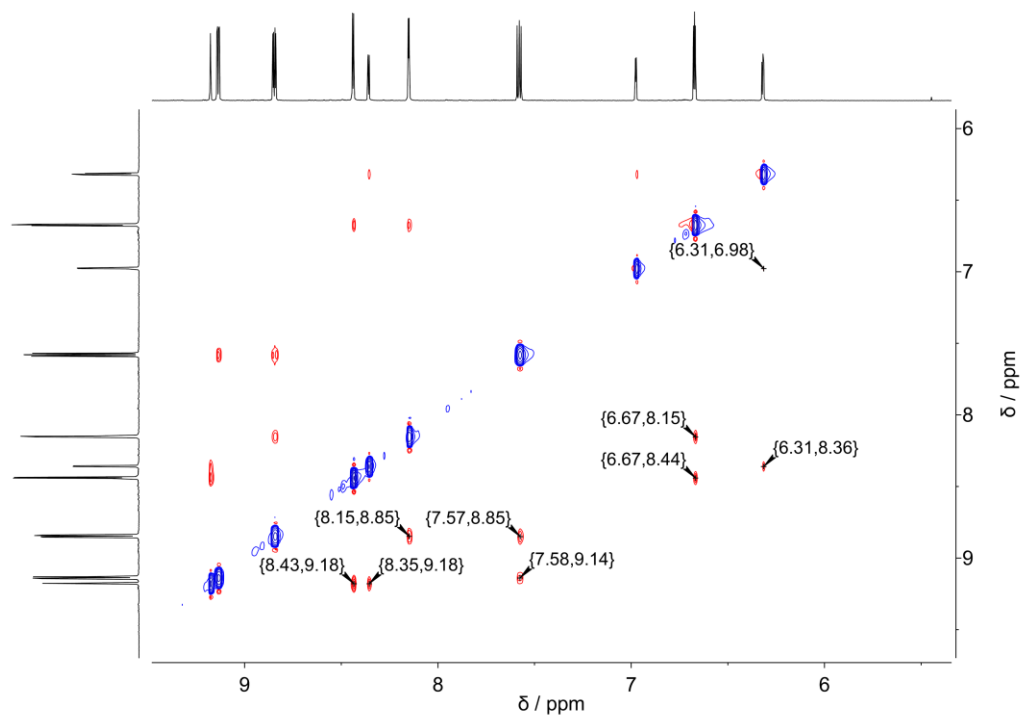


Figura 3.32. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de $[8\text{-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

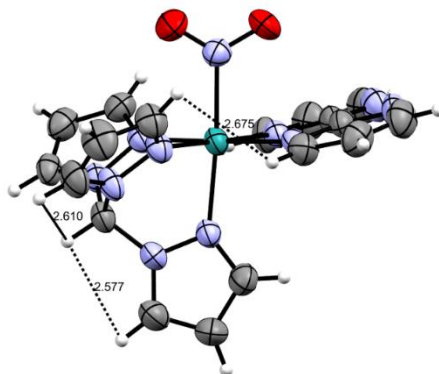


Figura 3.33. Estructura de $[\text{8-NO}_2]^+$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.

2.5. Espectroscopía electrónica y cálculos de DFT

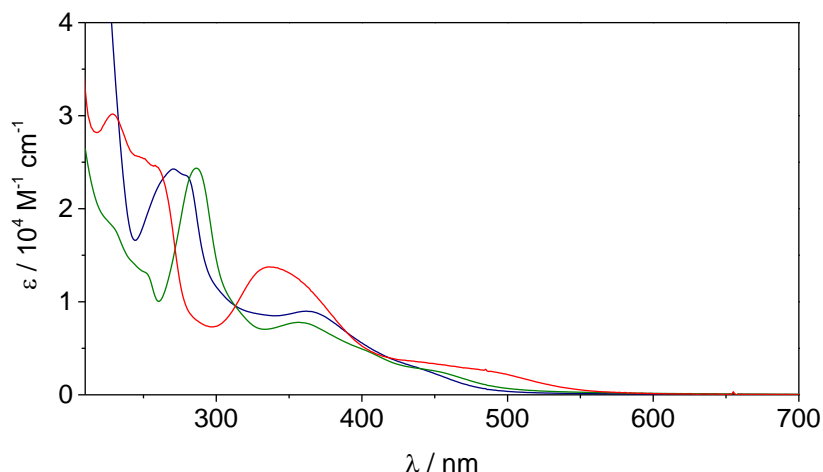


Figura 3.34. Espectros UV-vis de $[\text{6-NO}_2]^+$ (verde), $[\text{7-NO}_2]^+$ (azul) y $[\text{8-NO}_2]^+$ (rojo) en $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (ac) 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl).

En la **Figura 3.34** se superponen los espectros UV-vis de $[\text{6-NO}_2]^+$ (verde), $[\text{7-NO}_2]^+$ (azul) y $[\text{8-NO}_2]^+$ (rojo) en agua. Los tres presentan características similares, con absorción en el visible originada por bandas centradas a aproximadamente 350 nm en promedio (y hombros a menor energía), de menor intensidad que las bandas que dominan la región UV del espectro. Estudiaremos ahora el origen de las transiciones que dan lugar a las bandas observadas mediante cálculos de TD-DFT.

La **Figura 3.35** condensa los diagramas de OM de los nitrocomplejos en una misma escala de energía. En los tres casos la estructura electrónica desde H-4 hasta L+1 es muy similar, encontrando la mayor componente metálica en estos OM (principalmente en HOMO a H-2). El resto de los OM también presenta un ordenamiento similar, pero con algunas inversiones. Los orbitales LUMO y L+1 son en los tres casos predominantemente π^* (L^2). Considerando esto, y en forma similar a lo observado en $[\text{5-NO}_2]^+$, se esperan transiciones del tipo MLCT en el UV cercano o hacia el visible. Si se compara la energía promedio de cada conjunto de orbitales, se observa cómo la misma disminuye conforme se avanza en la serie desde $\text{L}^2 = \text{MeObpy}$ ($[\text{7-NO}_2]^+$) hasta L^2

= bpym ($[8\text{-NO}_2]^+$). Este resultado puede racionalizarse en términos del carácter donador global del ligando bidentado, ya que la repulsión interelectrónica es menor mientras en el balance neto este resulte menos donador.

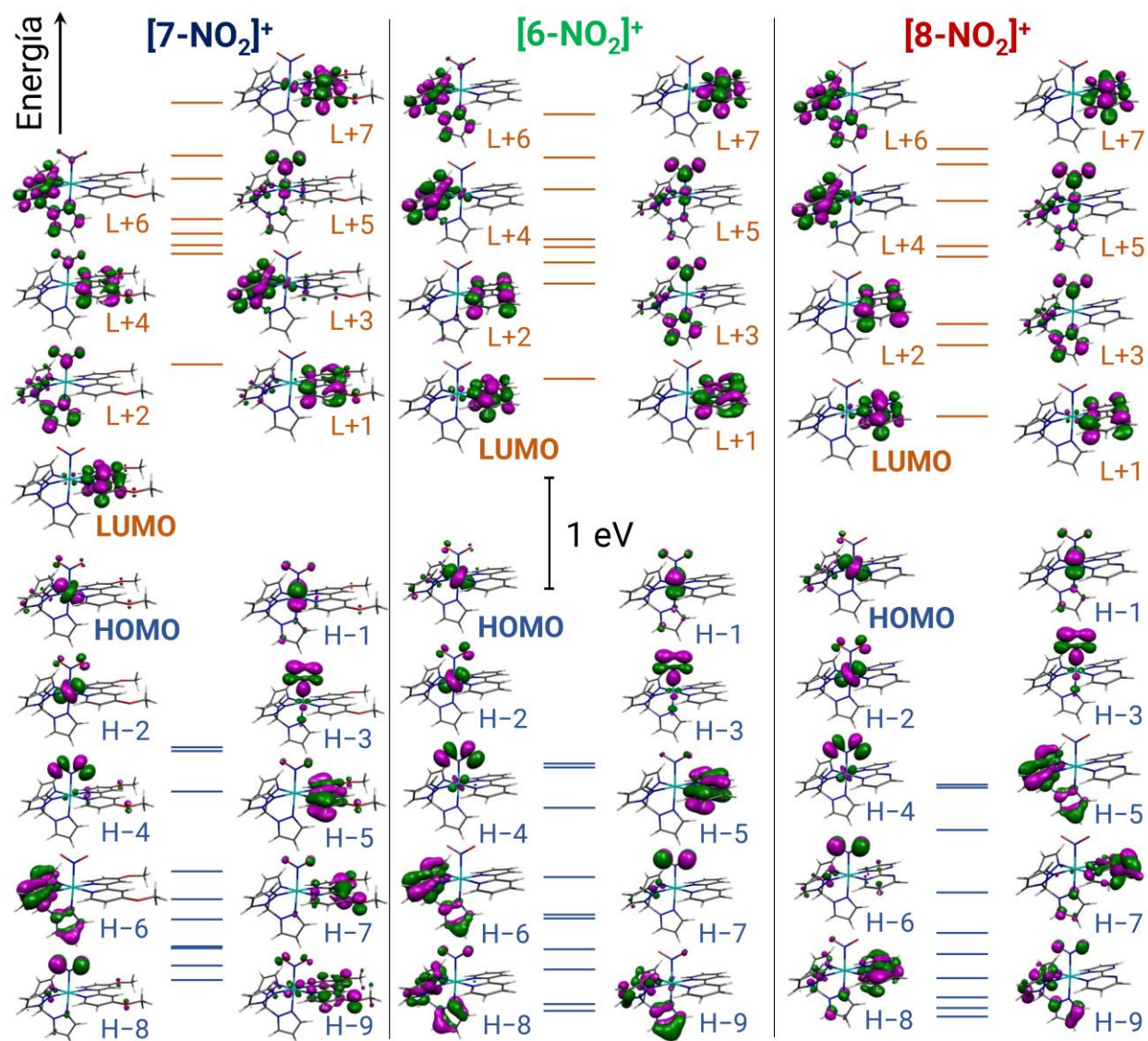
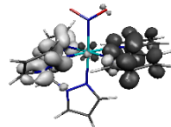
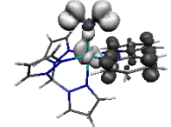
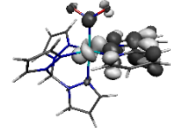
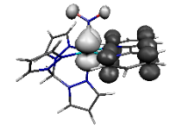
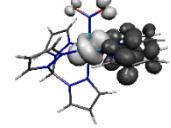
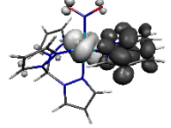
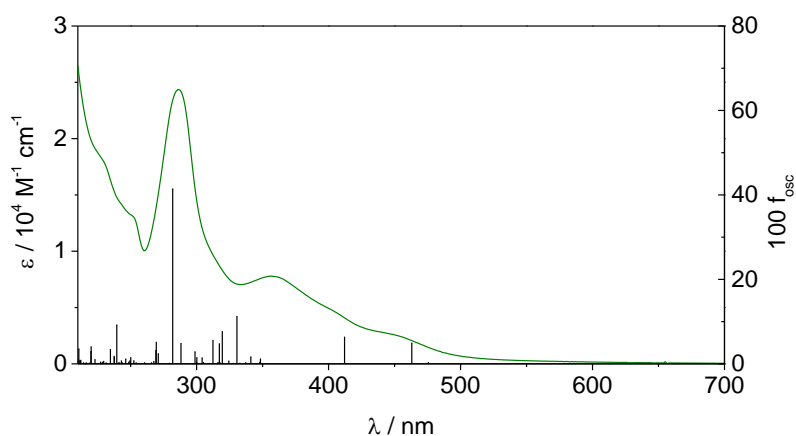


Figura 3.35. Diagrama comparativo de OM frontera de los nitrocomplejos calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la resultante del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para los tres casos. Los OM ocupados se representan en azul y los desocupados en anaranjado.

En la **Figura 3.36** se superponen el espectro experimental de $[6\text{-NO}_2]^+$ con las transiciones calculadas, y en la **Tabla 3.11** se listan las principales características espectrales, asignadas mediante los mapas EDDM que surgen del cálculo para cada transición. Para la asignación se seleccionaron las transiciones calculadas más intensas. La misma información se presenta más adelante para $[7\text{-NO}_2]^+$ y $[8\text{-NO}_2]^+$.

Tabla 3.11. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-NO}_2]^+$ de la Figura 3.36.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
230 (sh)	17887	$\pi(\text{tpm}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	220,1	40,3	
252 (sh)	13088	$t_{2g} + \pi(\text{NO}_2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	239,5	92,1	
286	24361	$t_{2g} + \pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{tpm}) + \pi^*(\text{NO}_2)$	281,9	414,3	
356	7789	$t_{2g} + \pi(\text{NO}_2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	330,6	112,4	
405 (sh)	4608	$t_{2g} + \pi(\text{NO}_2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	412,1	63,4	
451 (sh)	2541	$t_{2g} + \pi(\text{NO}_2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	463,0	49,3	


Figura 3.36. Espectro de $[\text{6-NO}_2]^+$ en $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (ac) 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Las transiciones que dan lugar a las bandas observadas en el UV cercano y hacia el visible se dan principalmente accediendo a estados predominantemente MLCT. La banda prominente a

286 nm resulta de distintas contribuciones que involucran transiciones intraligando y múltiples MLCT. El hombro a mayor energía (230 nm), en cambio, resulta principalmente de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ interligando.

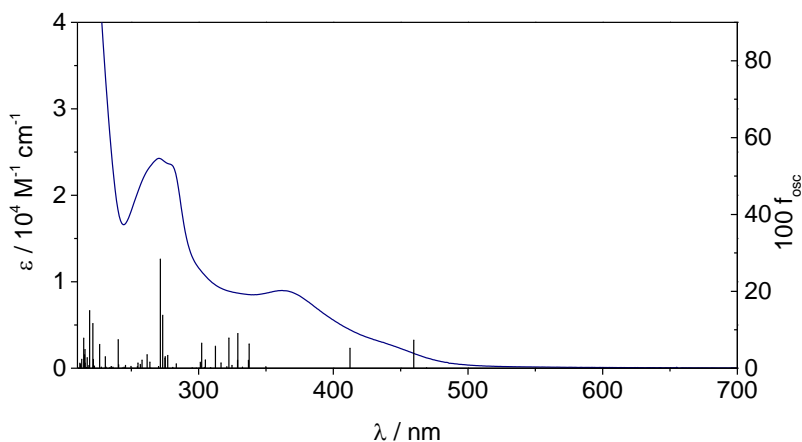


Figura 3.37. Espectro de $[7\text{-NO}_2]^+$ en $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (ac) 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Tabla 3.12. Asignación del espectro electrónico de $[7\text{-NO}_2]^+$ de la Figura 3.37.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
218	53827	$t_{2g} + \pi (L^2) + \pi (\text{NO}_2) \rightarrow \pi^* (L^2) + \pi^* (\text{tpm})$	219,1	149,8	
271	24266	$t_{2g} + \pi (L^2) + \pi (\text{NO}_2) \rightarrow \pi^* (L^2) + \pi^* (\text{NO}_2)$	271,6	283,9	
280 (sh)	23516	$t_{2g} + \pi (L^2) + \pi (\text{NO}_2) \rightarrow \pi^* (L^2) + \pi^* (\text{NO}_2)$	273,3	137,8	
362	8989	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) \rightarrow \pi^* (L^2)$	337,5	63,2	
438 (sh)	2933	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) + \pi (\text{tpm}) \rightarrow \pi^* (L^2)$	459,7	73,0	

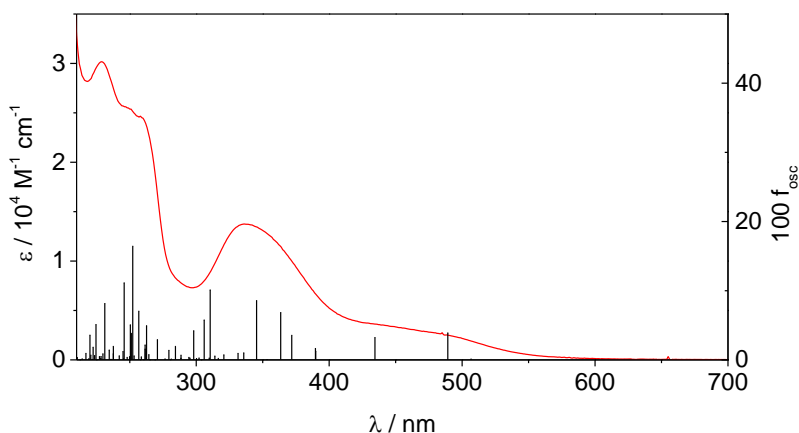


Figura 3.38. Espectro de $[\text{8-NO}_2]^+$ en $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (ac) 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Tabla 3.13. Asignación del espectro electrónico de $[\text{8-NO}_2]^+$ de la Figura 3.38.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro → gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
229	30177	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) + \pi (\text{tpm}) + \pi (\text{L}^2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	231,2	81,5	
248 (sh)	25511	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) + \pi (\text{tpm}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	245,8	111,4	
258 (sh)	24664	$\pi (\text{NO}_2) + \pi (\text{tpm}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	252,2	164,3	
336	13751	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	345,4	85,7	
436 (sh)	3611	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	434,4	32,3	
486 (sh)	2550	$t_{2g} + \pi (\text{NO}_2) + \pi (\text{tpm}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	489,2	39,0	

La asignación del espectro de $[7\text{-NO}_2]^+$ es similar a la de $[6\text{-NO}_2]^+$, pero con mayor contribución de transiciones inter e intraligando involucrando mayormente al grupo nitro y a la MeObpy. Los grupos metoxi actúan como donores en estas transiciones. En cambio, el ligando L^2 en $[8\text{-NO}_2]^+$ (bpym) se presenta únicamente como aceptor.

En los tres casos la banda prominente en el UV cercano resulta de transferencias de carga hacia L^2 que involucran una mezcla de transiciones MLCT con transiciones interligando $\text{NO}_2^- \rightarrow L^2$. Los máximos se centran en 362 ($[7\text{-NO}_2]^+$), 356 ($[6\text{-NO}_2]^+$) y 336 ($[8\text{-NO}_2]^+$) nm, por lo que la energía de la transición aumenta en el sentido MeObpy \rightarrow bpym. Estos valores pueden racionalizarse si se considera que se parte de un estado fundamental de menor energía conforme el ligando bidentado presenta mayor grado de mezcla con los orbitales t_{2g} , debido al mayor carácter π -aceptor y/o menor carácter σ -donor.

3. Síntesis, caracterización y reactividad de nitrosilos $[\text{Ru}(\text{tpm})(L^2)(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3$

3.1. Descripción general de las vías sintéticas empleadas

La obtención de los nitrosilos involucra la acidificación de soluciones de nitrocomplejos, las cuales pueden obtenerse de dos maneras: directamente como la mezcla de reacción en la que se incorpora el ligando nitro, o bien a partir del producto aislado. En los dos casos el procedimiento sintético consiste en la acidificación con HClO_4 para luego obtener el compuesto $\{\text{MNO}\}^6$ aislado como sal de perclorato. Para el detalle experimental, ver el Capítulo 7, secciones 3.4, 3.6 y 3.8. Las consideraciones discutidas en la Sección 2.1 acerca de las propiedades de estos sólidos también valen para los cristales de los compuestos $\{\text{MNO}\}^6$.

3.2. Caracterización estructural y cálculos de DFT

Como en la Sección 2.2, comenzaremos estudiando principalmente la estructura supramolecular para luego discutir los parámetros estructurales de los cationes. La **Tabla 3.14** resume los datos cristalográficos de los tres cristales.

La estructura de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ya había sido estudiada previamente,^{130, 138} pero debido al gran desorden en dos aniones ClO_4^- cristalográficamente independientes, el patrón de difracción no resultó satisfactorio y la mayoría de los fragmentos debieron refinarse con parámetros de desplazamiento isotrópicos, llevando el factor R_1 a un mínimo de 0,157. En esta oportunidad se lograron obtener cristales de igual apariencia, con el mismo sistema cristalino, grupo espacial y parámetros de celda similares, pero de mejor calidad, lo que permitió el refinamiento completo de la estructura, aunque también fue necesario refinar los aniones mencionados en dos posiciones con ocupación $\frac{1}{2}$ cada una y con los grupos oxo isotrópicos. El análisis incluye el refinamiento de una molécula de ACN de cristalización, ausente en la estructura de la publicación precedente.

$[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ cristaliza en una celda ortorrómbica con el grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$, y en la celda unidad se encuentran 4 unidades asimétricas de la misma fórmula (**Figura 3.39**). La bpy exhibe cierto nivel de torsión y su ángulo de mordida es de $79,1^\circ$. Los contactos más cercanos son once y se muestran en la **Figura 3.40** (izquierda). La mayoría de ellos (ocho) son enlaces de H de tipo $\text{C-H} \cdots \text{O}$, pero también hay interacciones directas entre un anillo de tpm y un grupo oxo (2,880; 2,924 Å) y el grupo ciano del ACN con el mismo ClO_4^- . La direccionalidad de las

interacciones C-H \cdots O define la orientación molecular con distancias H \cdots O de 2,2 a 2,5 Å. Las moléculas de complejo están orientadas de tal manera que no existe apilamiento π entre los fragmentos de bipyridina, como puede apreciarse en la **Figura 3.40** (derecha).

Tabla 3.14. Datos cristalográficos del análisis por DRX de los monocristales de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ y $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	$[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Fórmula molecular	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_{10}\text{O}_{13}\text{Cl}_3\text{Ru}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_3\text{Ru}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_{11}\text{O}_{14}\text{Cl}_3\text{Ru}$
M_r	840,89	983,04	819,83
T / K	293(2)	150(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0,71073	0,71069	0,71073
Sistema cristalino	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1 2_1 2_1$ (#19)	$P 2_1/m$ (#11)	$P 2_1/n$ (#14)
$a / \text{Å}$	10,9010(3)	9,9888(4)	9,6193(10)
$b / \text{Å}$	16,8183(5)	13,2447(7)	18,6861(16)
$c / \text{Å}$	17,0715(6)	15,1941(6)	15,6067(18)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	90	92,203(4)	93,664(9)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	3129,82(17)	2008,7(2)	2799,5(5)
Z	4	2	4
Densidad calculada / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1,785	1,625	1,945
μ (coef. de absorción) / mm^{-1}	0,838	0,671	0,938
$F(000)$	1688	996	1640
Dimensiones del cristal / mm^3	$0,42 \times 0,24 \times 0,20$	$0,23 \times 0,17 \times 0,11$	$0,16 \times 0,12 \times 0,07$
Hábito y color del cristal	Bastón anaranjado	Prisma amarillo	Prisma amarillo
θ (intervalo) / $^\circ$	3,738 – 26,986	3,649 – 26,993	3,523 – 26,998
Intervalo de índices hkl	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 18$	$-12 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 16, -13 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 12, -23 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas/independientes	10359/5722 [R(int) = 0,0426]	9804/4506 [R(int) = 0,0428]	13802/5999 [R(int) = 0,1710]
Complejidad hasta $\theta = 25,242^\circ$	99,6 %	99,5%	99,6%
Corrección de la absorción	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Máxima y mínima transmisión	0,89252 y 1,00000	0,99317 y 1,00000	0,64575 y 1,00000
Método de refinamiento	Matriz completa, cuadrados mínimos sobre F^2		
Datos/restricciones/parámetros	5722/68/421	4506/152/288	5999/0/424
GoF (F^2) (bondad del ajuste)	1,043	1,126	1,095
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0556, wR_2 = 0,1291$	$R_1 = 0,0900, wR_2 = 0,2751$	$R_1 = 0,1106, wR_2 = 0,2700$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0742, wR_2 = 0,1449$	$R_1 = 0,1127, wR_2 = 0,2938$	$R_1 = 0,1725, wR_2 = 0,3774$

En cambio, $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial $P 2_1/m$. En la **Figura 3.41** (izquierda) puede apreciarse claramente el plano de simetría característico de este grupo espacial, que coincide con el plano de simetría puntual de la molécula de $[\text{7-NO}]^{3+}$. A la derecha se muestra una celda unidad con la misma orientación, en perspectiva. La unidad asimétrica (**Figura 3.42**) exhibe algunas moléculas con desorden posicional: un anión perclorato y dos moléculas de ACN; también los grupos metoxi de la MeObpy ocupan dos posiciones alternativas. Las interacciones principales son cuatro: dos $\text{C}_{\text{tpm}}\text{-H}\cdots\text{N}$ (2,327 y 2,408 Å) donde las

moléculas de solvente se comportan como aceptoras, una $C_{MeObpy}\cdots O$ (2,436 Å) y otra $C_{ACN}\cdots O$ (2,464 Å) con grupos oxo como aceptores. En $[7-NO]^{3+}$ la MeObpy se encuentra también ligeramente torsionada, con un ángulo de mordida de 78,6°.

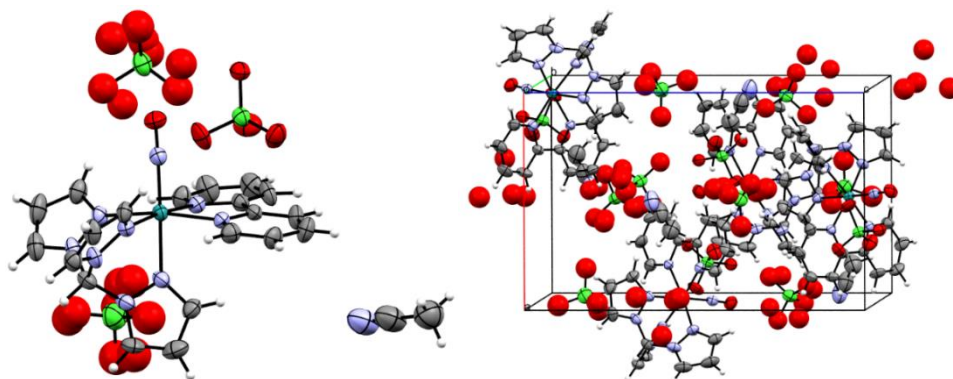


Figura 3.39. Izquierda: unidad asimétrica de la estructura de $[6-NO](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN$ en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad). Derecha: celda unidad de la estructura de $[6-NO](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN$.

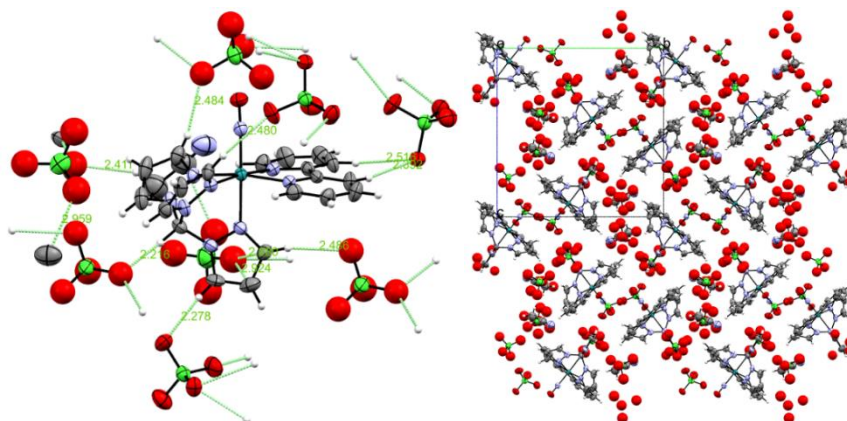


Figura 3.40. Izquierda: contactos cercanos en la estructura cristalina de $[6-NO](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN$, considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals - 0,20 Å (las posiciones desordenadas de los contraiones fueron omitidas para mayor claridad). Derecha: vista del ordenamiento periódico en el cristal de $[6-NO](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN$ a lo largo del eje a, bloque de $2 \times 2 \times 2$ celdas unidad (el plano bc coincide con el plano de la hoja).

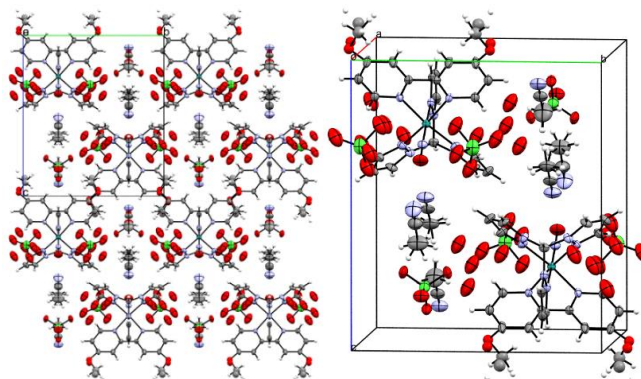


Figura 3.41. Izquierda: vista del ordenamiento periódico en el cristal de $[7-NO](ClO_4)_3 \cdot 3CH_3CN$ a lo largo del eje a, bloque de $2 \times 2 \times 2$ celdas unidad (el plano bc coincide con el plano de la hoja). Derecha: celda unidad.

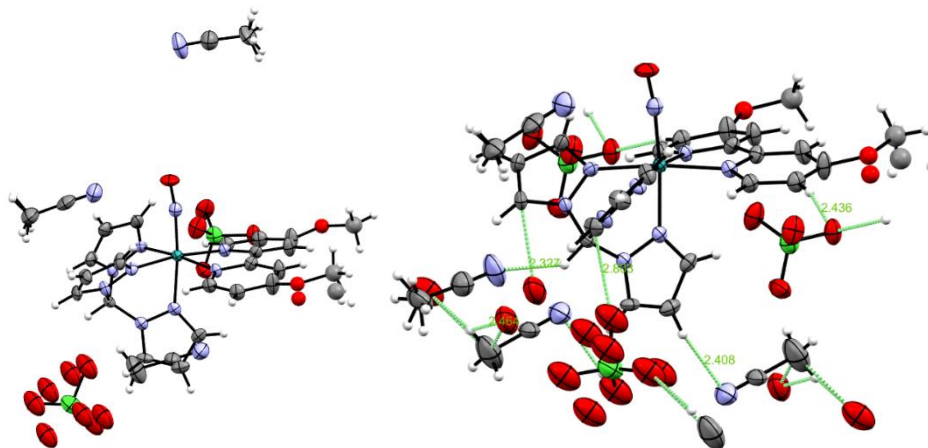


Figura 3.42. Izquierda: estructura de $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad). Derecha: contactos cercanos considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – 0,25 Å.

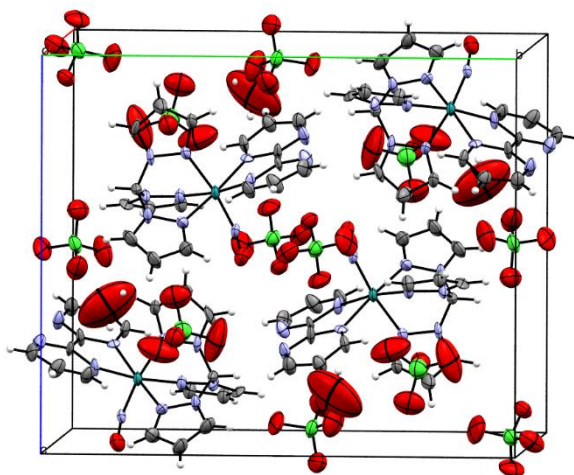


Figura 3.43. Celda unidad del cristal de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

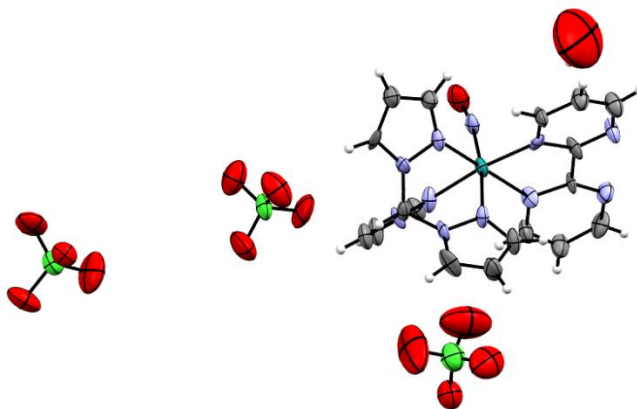


Figura 3.44. Unidad asimétrica de la estructura de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en formato de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad).

$[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ también cristaliza en un sistema monoclinico (grupo espacial $P 2_1/n$) (Figura 3.43). La unidad asimétrica presenta al complejo más tres aniones perclorato y una molécula de H_2O de cristalización (Figura 3.44). La bpym se encuentra aún más torsionada que en los casos anteriores y su ángulo de mordida es de $77,9^\circ$. De modo similar a $[8\text{-NO}_2]^+$, la bpym exhibe nuevamente una desviación hacia arriba respecto del plano ecuatorial del octaedro distorsionado, aunque este efecto es mucho menos marcado que en el nitrocomplejo.

Si analizamos los contactos cercanos que dan lugar a la orientación molecular, encontraremos una intrincada red de interacciones (Figura 3.45, izquierda) principalmente compuesta por enlaces de H de donde destaca el contacto $\text{ON} \cdots \text{OClO}_3$ ($2,920 \text{ \AA}$). Esta interacción (Figura 3.45, derecha) es interesante desde el punto de vista de la química del nitrosonio coordinado porque es un primer indicio de la elevada electrofilicidad del NO^+ , que ya en fase sólida se orienta de tal modo de favorecer la interacción con un grupo oxo del perclorato vecino, considerando que este anión es una base muy débil. Veremos luego que esto tiene un gran impacto sobre el ángulo RuNO , el cual se desvía del esperado para un compuesto de tipo $\{\text{RuNO}\}^6$. Volveremos a discutir este aspecto al encarar el análisis de los parámetros estructurales de cada catión.

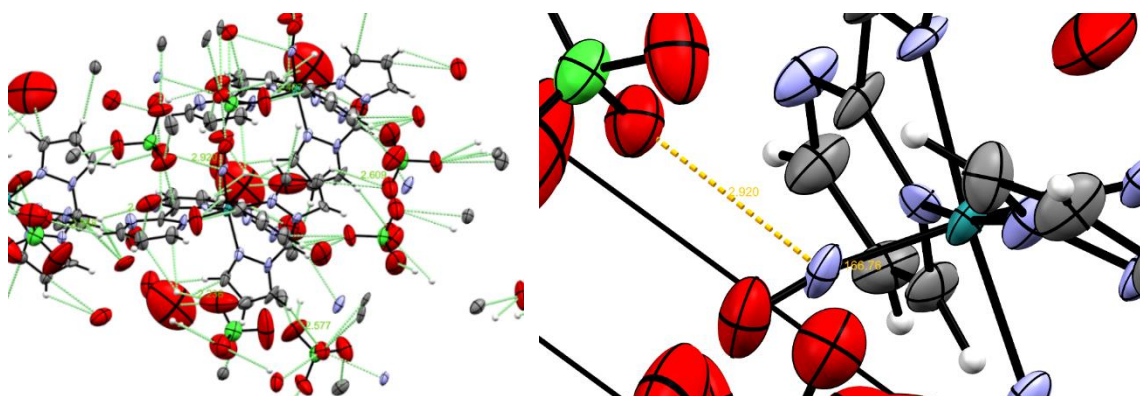


Figura 3.45. Izquierda: contactos cercanos en $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ considerando distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals – $0,10 \text{ \AA}$. Derecha: contacto entre el átomo de N del nitrosonio y un grupo oxo del perclorato vecino en $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $2,920 \text{ \AA}$.

En la **Tabla 3.15** se muestran los parámetros estructurales medidos por DRX (estructuras en Figura 3.46) contra aquellos calculados mediante DFT al nivel B3LYP/def2TZVP (Figura 3.47), en un medio polar modelado mediante PCM. En la **Tabla 3.16** se incluye la misma selección de parámetros calculados, pero en el vacío.

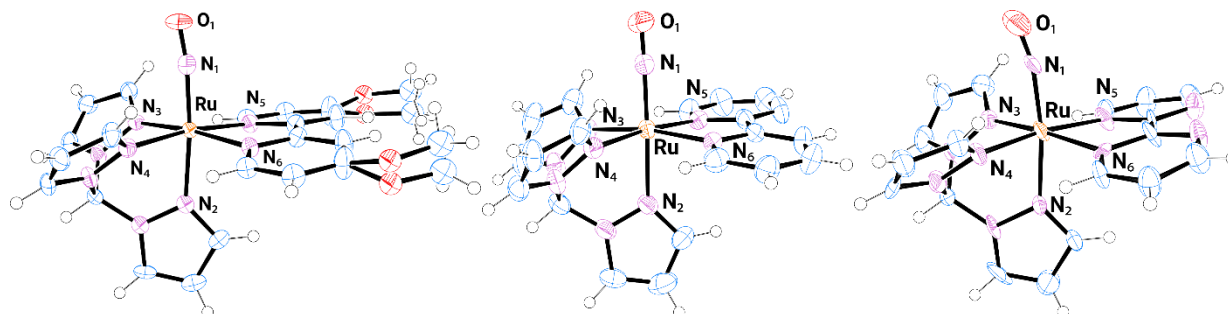


Figura 3.46. Gráficos de elipsoides de desplazamiento (50% de probabilidad) de los complejos $[7\text{-NO}]^{3+}$, $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[8\text{-NO}]^{3+}$ (de izquierda a derecha).

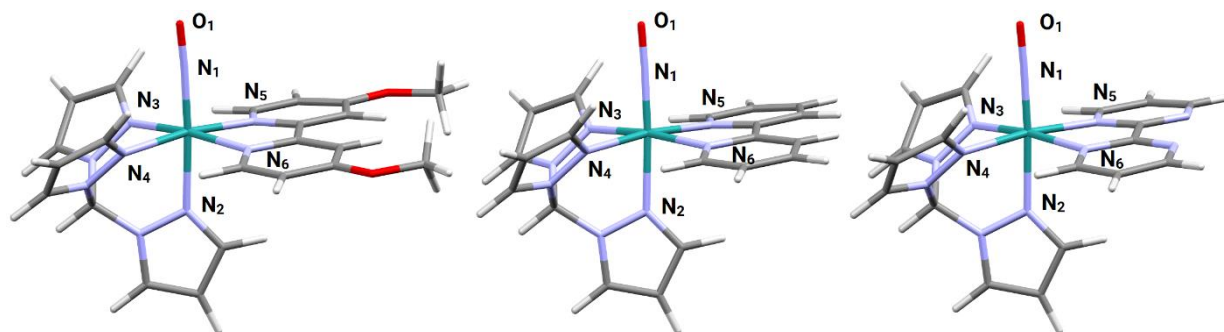


Figura 3.47. Estructuras optimizadas por DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM) de los complejos $[\text{7-NO}]^{3+}$, $[\text{6-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$ (de izquierda a derecha).

Tabla 3.15. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-NO}]^{3+}$, $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$ obtenidas por DRX de monocristales y cálculos de DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM).

Parámetro	Estructura cristalina			DFT		
	$[\text{7-NO}]^{3+}$	$[\text{6-NO}]^{3+}$	$[\text{8-NO}]^{3+}$	$[\text{7-NO}]^{3+}$	$[\text{6-NO}]^{3+}$	$[\text{8-NO}]^{3+}$
Distancias (Å)						
Ru-N ₁	1,762(8)	1,761(7)	1,772(8)	1,758	1,760	1,764
Ru-N ₂ (L ³)	2,053(7)	2,075(7)	2,028(8)	2,098	2,091	2,090
Ru-N ₃ (L ³)	2,083(5)	2,087(7)	2,066(9)	2,120	2,116	2,110
Ru-N ₄ (L ³)	2,083(5)	2,068(8)	2,042(8)	2,124	2,115	2,105
Ru-N ₅ (L ²)	2,062(5)	2,069(7)	2,046(9)	2,083	2,093	2,108
Ru-N ₆ (L ²)	2,062(5)	2,066(7)	2,067(8)	2,083	2,091	2,102
N ₁ -O ₁	1,14(1)	1,13(1)	1,12(1)	1,122	1,120	1,118
Ángulos (°)						
Ru-N ₁ -O ₁	172,0(7)	177,8(7)	166,8(8)	177,1	177,9	178,0

Tabla 3.16. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-NO}]^{3+}$, $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$ optimizadas por DFT en vacío (B3LYP, def2TZVP).

Parámetro	$[\text{7-NO}]^{3+}$	$[\text{6-NO}]^{3+}$	$[\text{8-NO}]^{3+}$
Distancias (Å)			
Ru-N ₁	1,756	1,761	1,764
Ru-N ₂ (L ³)	2,108	2,101	2,101
Ru-N ₃ (L ³)	2,138	2,132	2,124
Ru-N ₄ (L ³)	2,140	2,132	2,124
Ru-N ₅ (L ²)	2,082	2,100	2,115
Ru-N ₆ (L ²)	2,082	2,100	2,114
N ₁ -O ₁	1,126	1,123	1,122
Ángulos (°)			
Ru-N ₁ -O ₁	176,1	176,8	176,9

Considerando primero únicamente las distancias calculadas mediante DFT (cualquiera sea el medio), se pueden notar las siguientes tendencias en el sentido MeObpy \rightarrow bpy \rightarrow bpym:

- La distancia Ru-N₁ ($d_{\text{Ru-N}_1}$) se alarga y la distancia N₁-O₁ (d_{NO}) se acorta.
- El ángulo Ru-N₁-O₁ (θ_{RuNO}) crece, aumentando la linealidad del fragmento.
- Las distancias Ru-tpm (Ru-N₂, Ru-N₃ y Ru-N₄) se acortan.
- Las distancias Ru-L² (Ru-N₅ y Ru-N₆) se alargan.

En general estas variaciones, aunque muy sutiles, concuerdan con el efecto esperado al disminuir el carácter donador neto de L². En el fragmento Ru-N₁-O₁, $d_{\text{Ru-N}_1}$ crece porque la unión de NO⁺ al fragmento [Ru(tpm)(L²)]²⁺ se hace más desfavorable conforme el centro de Ru(II) es más electrofílico, producto de la mayor atracción por vía π que ejerce L². En forma congruente, d_{NO} crece en el sentido inverso (bpym \rightarrow bpy \rightarrow MeObpy), obedeciendo a la mayor retrodonación π desde los orbitales del metal hacia los del NO⁺ con un ligando L² más donador. θ_{RuNO} disminuye también en este sentido, ya que con un ligando más donador aumenta el carácter de {RuNO}⁷. La distancia Ru-N₂ ($d_{\text{Ru-N}_2}$) se ve poco modificada, aunque la tendencia es coherente con los cambios descritos si consideramos el efecto trans. Globalmente, conforme se hace más donador, el ligando L² se acerca al centro metálico y el ligando tpm se aleja: puede considerarse que el fragmento RuNO se une más fuertemente a MeObpy que a bpym, ocasionando el desplazamiento consecuente del ligando tpm.

Las distancias en las estructuras cristalinas reproducen aproximadamente las mismas tendencias, pero con algunas irregularidades, que probablemente tengan que ver con efectos de empaquetamiento y de interacciones intermoleculares, ausentes en el cálculo de DFT. Por ejemplo, las distancias Ru-bpym son en realidad más cortas que lo predicho, y a su vez la bpym se encuentra más inclinada del plano ecuatorial en el cristal que en la geometría calculada, por lo que es razonable que haya discrepancias al no simularse correctamente esta inclinación. En cuanto al ángulo del fragmento RuNO, de [6-NO]³⁺ a [7-NO]³⁺ se observa una disminución significativa de casi 6°, producto de la mayor retrodonación π Ru \rightarrow NO en [7-NO]³⁺ (mayor carácter de {RuNO}⁷). El caso anómalo es el de [8-NO]³⁺, con un ángulo de 166,8°, bastante menor que el esperado, el cual tiene que ver con la interacción ON \cdots OCIO₃.

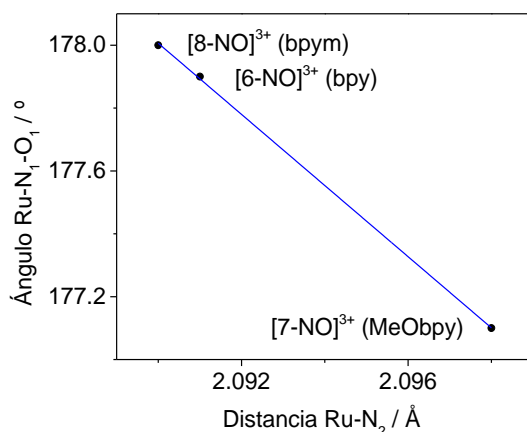


Figura 3.48. Correlación entre θ_{RuNO} y $d_{\text{Ru-N}_2}$ en las geometrías calculadas mediante DFT. Ecuación de la recta: $y = -(113 \pm 2) \text{ Å}^{-1} x + (415 \pm 3)$; $R^2 = 0,9996$.

Una comparación detallada de los valores de θ_{RuNO} y $d_{\text{Ru-N}_2}$ (ambos parámetros son sensibles a la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$)¹⁰⁷ muestra la correlación de la **Figura 3.48** si se toman los calculados con DFT. La disminución en θ_{RuNO} es proporcional al aumento de $d_{\text{Ru-N}_2}$, y esta relación se da en el sentido $\text{bpym} \rightarrow \text{bpy} \rightarrow \text{MeObpy}$: esto es coherente considerando que, a mayor densidad electrónica en el fragmento RuNO , mayor es la inclinación del ligando NO , y mayor resulta la distancia del metal hacia el ligando trans , por el efecto trans . Sin embargo, en los cristales se observa una relación inversa:

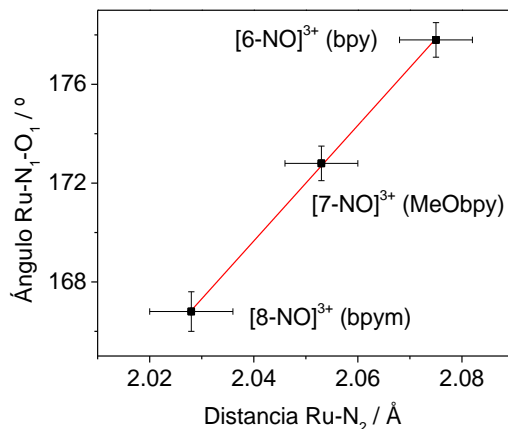


Figura 3.49. Correlación entre θ_{RuNO} y $d_{\text{Ru-N}_2}$ en las estructuras cristalinas. Ecuación de la recta: $y = (234 \pm 4) \text{ Å}^{-1} x - (308 \pm 7)$; $R^2 = 0,9995$.

Si bien la relación hallada es inversa a la de la **Figura 3.48**, el orden de los compuestos no es el mismo. Esto indica que las variaciones en los parámetros no necesariamente están vinculadas al mismo origen. Ya consideramos una hipótesis para la disminución inesperada de θ_{RuNO} en $[\text{8-NO}]^{3+}$. Ahora bien, $d_{\text{Ru-N}_2}$ es significativamente más corta que lo esperado en $[\text{7-NO}]^{3+}$. Esto podría deberse a efectos de empaquetamiento: en la **Figura 3.42** (izquierda), el anión ClO_4^- cercano al anillo central del tpm se encuentra a $\sim 3,0 \text{ Å}$ (distancia más próxima $\text{C}_{\text{tpm}}\text{-oxo}$: $2,987 \text{ Å}$), lo que puede condicionar el acomodamiento del tpm en el octaedro distorsionado de forma tal de impactar en $d_{\text{Ru-N}_2}$ por una razón principalmente estérica. Estas observaciones llaman la atención sobre la existencia de correlaciones como la de la **Figura 3.49**, que pueden reflejar relaciones por mera casualidad.

Para comparar los parámetros estructurales más importantes de los nitrosilos sintetizados junto a aquellos ya publicados se realizaron búsquedas en la base de datos cristalográfica CSD¹⁴⁶ (actualizada a noviembre 2018) con el software ConQuest v2.0.0.¹⁴⁷ Las búsquedas se restringieron a dos poblaciones: en primer lugar, todos los compuestos $\{\text{RuNO}\}^6$ hexacoordinados ($N = 619$), y, en segundo lugar, aquellos con átomos de N en todas las posiciones de coordinación ($N = 51$). Se incorporaron a los datos recopilados los parámetros de $[\text{6-NO}]^{3+}$, $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$, y se graficaron los histogramas de la **Figura 3.50**, calculando los parámetros estadísticos de la **Tabla 3.17**.

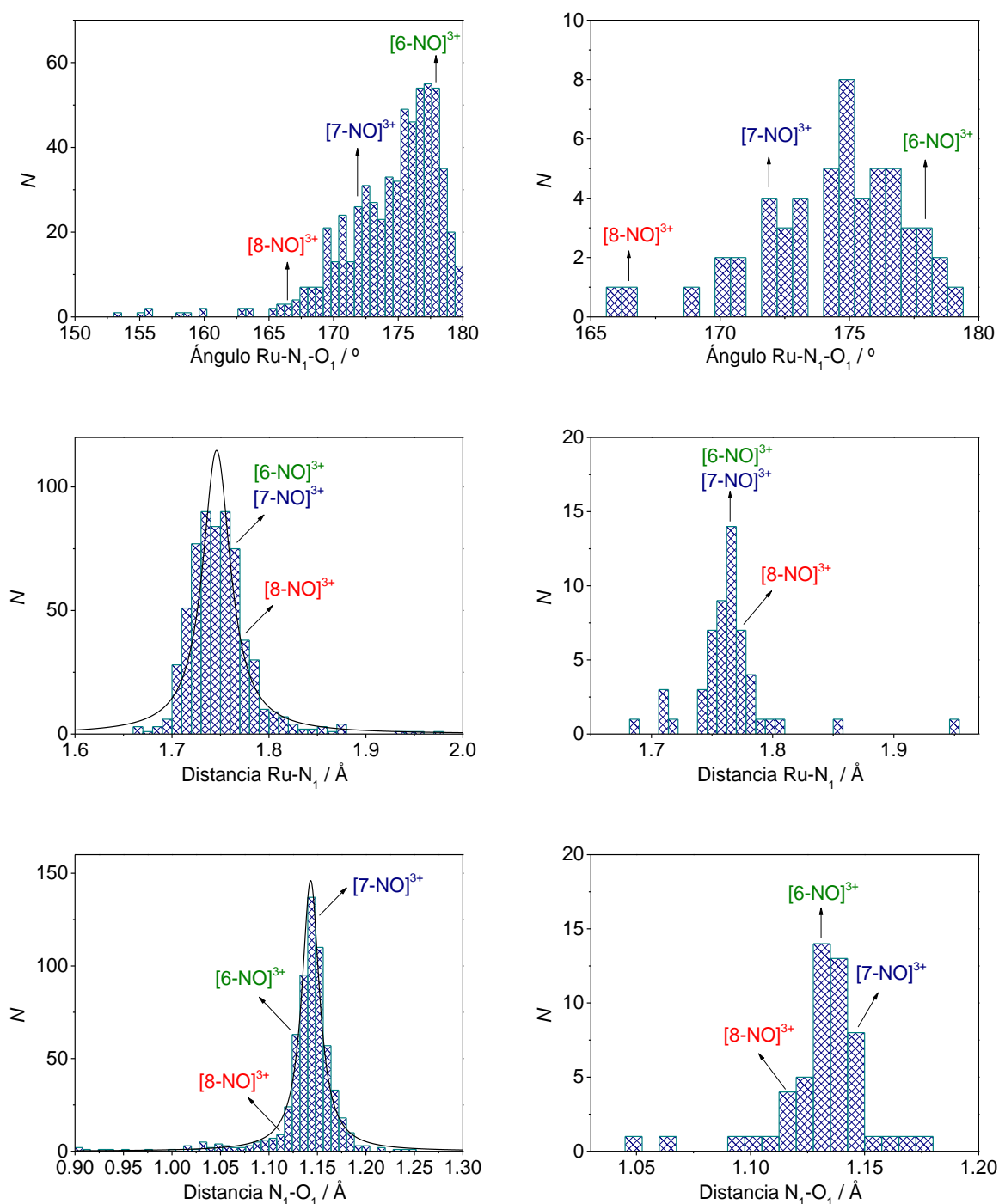


Figura 3.50. Histogramas correspondientes a las distancias Ru-N₁ y N₁-O₁ y el ángulo Ru-N₁-O₁ en distintas poblaciones de compuestos con el fragmento {RuNO}. Paneles lado izquierdo: todos los compuestos {RuNO}⁶ hexacoordinados publicados a noviembre 2018 junto a los tres nitrosilos bajo estudio ($N = 622$). En los histogramas de distancia se muestran las curvas lorentzianas ajustadas a las distribuciones. Paneles lado derecho: población restringida tal que todas las posiciones de coordinación se encuentren ocupadas por un átomo de N ($N = 54$). En todos los paneles se indica el intervalo donde se encuentra [6-NO]³⁺, [7-NO]³⁺ u [8-NO]³⁺.

Tabla 3.17. Parámetros estadísticos de las poblaciones de $\{\text{RuNO}\}^6$ hexacoordinados analizadas junto a los parámetros estructurales de $[\text{6-NO}]^{3+}$, $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$.

Parámetro estadístico/ complejo	$\{\text{RuNO}\}^6$ hexacoordinados ($N = 622$)			$\{\text{RuNO}\}^6$ hexacoordinados sólo mediante N ($N = 54$)		
	$\theta_{\text{RuNO}} / ^\circ$	$d_{\text{NO}} / \text{\AA}$	$d_{\text{Ru-N1}} / \text{\AA}$	$\theta_{\text{RuNO}} / ^\circ$	$d_{\text{NO}} / \text{\AA}$	$d_{\text{Ru-N1}} / \text{\AA}$
Promedio	174,5	1,14	1,75	174,4	1,13	1,76
Mediana	175,5	1,14	1,75	174,8	1,13	1,76
Desvío estándar	3,9	0,04	0,03	2,9	0,02	0,04
+/- IC 95%	0,3	0,003	0,003	0,8	0,006	0,01
+/- IC 99%	0,4	0,005	0,004	1,0	0,008	0,01
$[\text{7-NO}]^{3+}$	172,05	1,145	1,762	172,05	1,145	1,762
$[\text{6-NO}]^{3+}$	177,82	1,129	1,761	177,82	1,129	1,761
$[\text{8-NO}]^{3+}$	166,76	1,119	1,772	166,76	1,119	1,772

De esta información se puede apreciar que $[\text{8-NO}]^{3+}$ presenta valores extremos de d_{NO} y θ_{RuNO} comparando contra ambas poblaciones, mientras que $[\text{6-NO}]^{3+}$ y $[\text{7-NO}]^{3+}$ se acercan más a la media de todos los parámetros. Los valores de θ_{RuNO} más extremos de la población con $N = 622$ corresponden a complejos organometálicos y se deben a que estos contienen ligandos donores σ “fuertes” (contienen uniones Ru-C).^{151, 152} Aquellos intermedios entre estos y $[\text{8-NO}]^{3+}$ son complejos que en su mayoría presentan también ligandos donores, como cloro,¹⁵³⁻¹⁵⁹ bromo,¹⁶⁰ hidroxio^{161, 162} y peroxo,¹⁶³ mientras que otros son dímeros con geometrías particulares,¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ incluyendo un caso que presenta un enlace Ru-Ru.¹⁶⁷ En algunos casos el ángulo inusualmente bajo es ficticio, producto del desorden estructural significativo.^{153, 168} Si consideramos ahora la población más restringida ($N = 54$), hay un único ejemplo con θ_{RuNO} más bajo que en $[\text{8-NO}]^{3+}$.¹⁶⁵ De esta manera, el nuevo complejo $[\text{8-NO}]^{3+}$ conteniendo al ligando bpym destaca en esta progresión de θ_{RuNO} , ya que como bpym es fuertemente aceptor, la esfera de coordinación resulta muy diferente a los ejemplos mencionados. Incluso hay otros dos complejos organometálicos con θ_{RuNO} apenas superior a $[\text{8-NO}]^{3+}$ (167,2 y 167,4°).^{169, 170} Esto indica que la desviación en θ_{RuNO} respecto de lo esperado para un complejo $\{\text{RuNO}\}^6$ altamente electrofílico puede deberse de hecho a esta misma característica, reflejada en la interacción entre el grupo nitrosonio y el anión perclorato vecino. A continuación, se presentará un análisis estadístico similar basado en esta interacción para estudiar si representa o no un caso excepcional dentro de los publicados.

Se realizó una nueva búsqueda en la base de datos cristalográfica en la que se analizaron todos los compuestos $\{\text{RuNO}\}^6$ cristalizados con ClO_4^- que exhiban al menos un contacto cercano entre N_1 y un oxo de ClO_4^- . La **Tabla 3.18** resume los resultados hallados, donde se incluyen tanto los ángulos Ru-N₁-O₁ y O₁-N₁...OClO₃ como las distancias N₁-O₁, Ru-N₁ y N₁...OClO₃. Algunas entradas se encuentran duplicadas o triplicadas por presentar varios contactos que cumplen con las condiciones. Estos casos se deben a la orientación del anión ClO_4^- cercano al nitrosonio que permite más de un contacto, o bien a la existencia de múltiples aniones ClO_4^- cercanos. Los histogramas con los parámetros asociados a la interacción se presentan en la **Figura 3.51**. Se pueden observar los valores relativamente extremos de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en cada una de las distribuciones, mostrando un caso atípico de esta interacción. Los parámetros estudiados reflejan entonces un cierto carácter $\{\text{RuNO}_2\}$ que presenta $[\text{8-NO}]^{3+}$ en fase sólida, debido a la alta electrofilicidad del grupo NO^+ , que se continuará estudiando en las secciones siguientes.

Tabla 3.18. Listado de parámetros estructurales seleccionados en compuestos {RuNO}⁶.

Compuesto	Ángulo Ru-N ₁ - O ₁ / °	Ángulo O ₁ - N ₁ ...OCIO ₃ / °	Distancia N ₁ ...OCIO ₃ / Å	Distancia N ₁ -O ₁ / Å	Distancia Ru-N ₁ / Å	Ref.
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (CH ₃ CN)(NO)](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN	172,89	74,454	2,972	1,148	1,710	171
[Ru(tpy)(L)(NO)](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN ³	176,14	69,02	2,928	1,125	1,766	172
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NO ₂)(NO)](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	177,93	75,90	3,037	1,134	1,747	173
[Ru(tpy)(dpk)(NO)](ClO ₄) ₃ ·2CH ₃ CN	173,16	75,95	3,049	1,127	1,763	174
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NHCMOMe)(NO)] (ClO ₄) ₃ ·2CH ₃ NO ₂	177,65	72,37	2,971	1,145	1,768	175
[Ru(tpy)(L ¹)(NO)](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN ⁴	175,31	75,98	3,004	1,112	1,760	132
[Ru(tpy)(L ³)(NO)](ClO ₄) ₂ NO ₃ ·C ₆ H ₆ ·H ₂ O ⁵	174,30	75,87	2,995	1,130	1,742	132
[Ru(TPA)Cl ₂ (NO)](ClO ₄)·CH ₂ Cl ₂	171,51	74,52 78,88	2,989 2,981	1,148	1,743	176
[Ru(Me ₃ [9]aneN ₃)(bpy)(NO)](ClO ₄) ₃	172,45	73,33 70,89	2,946 3,027	1,135	1,768	86
[Ru(tpy)(L)(NO)](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O ⁶	176,08	73,00 72,39	2,940 2,970	1,127	1,766	177
[Ru([9]aneS ₃)(bpy)(NO)](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	176,44	67,00 76,14 72,06	2,965 2,931 3,024	1,127	1,766	178
<i>trans</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl(NO)](ClO ₄) ₂	170,41	66,58	3,079	1,131	1,749	179
[7-NO](ClO ₄) ₃ ·3CH ₃ CN	172,05	76,58	3,012	1,145	1,762	
[6-NO](ClO ₄) ₃ ·CH ₃ CN	177,82	72,98	3,144	1,129	1,761	
[8-NO](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	166,76	85,59	2,920	1,119	1,772	
Promedio	174,19	73,97	2,994	1,132	1,758	—
Desvío estándar	2,94	4,20	0,056	0,010	0,015	
IC 95 %	1,37	1,96	0,026	0,005	0,007	
IC 99 %	1,88	2,69	0,036	0,006	0,009	

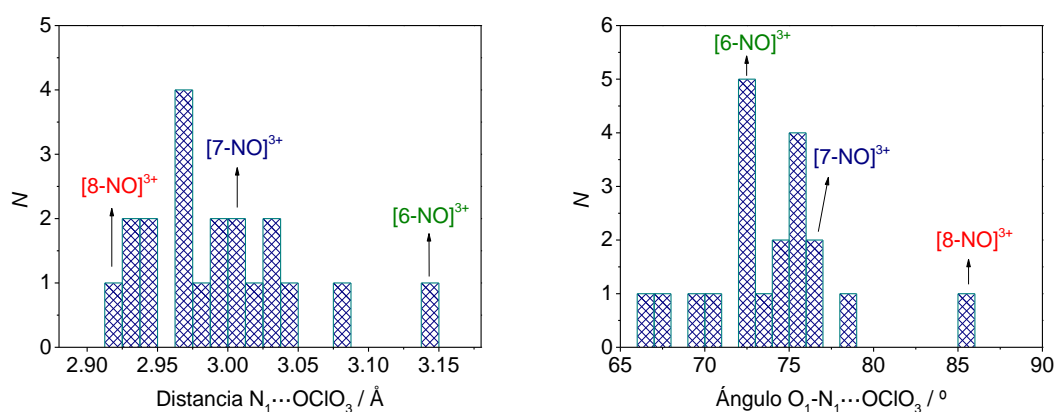


Figura 3.51. Histogramas del ángulo O₁-N₁...OCIO₃ y la distancia N₁...OCIO₃ de compuestos {RuNO}⁶ publicados a noviembre 2018 que exhiban al menos un contacto cercano entre N₁ y un oxo de ClO₄⁻, más los tres nitrosilos del presente trabajo.

³ L = 2,2'-dipiridilamina

⁴ L¹ = 2-(2-piridil)benzoxazol

⁵ L³ = 2-(2-piridil)benzimidazol

⁶ L = 2-fenilimidazo[4,5-f]1,10-fenantrolina

3.3. Espectroscopía vibracional y cálculos de DFT

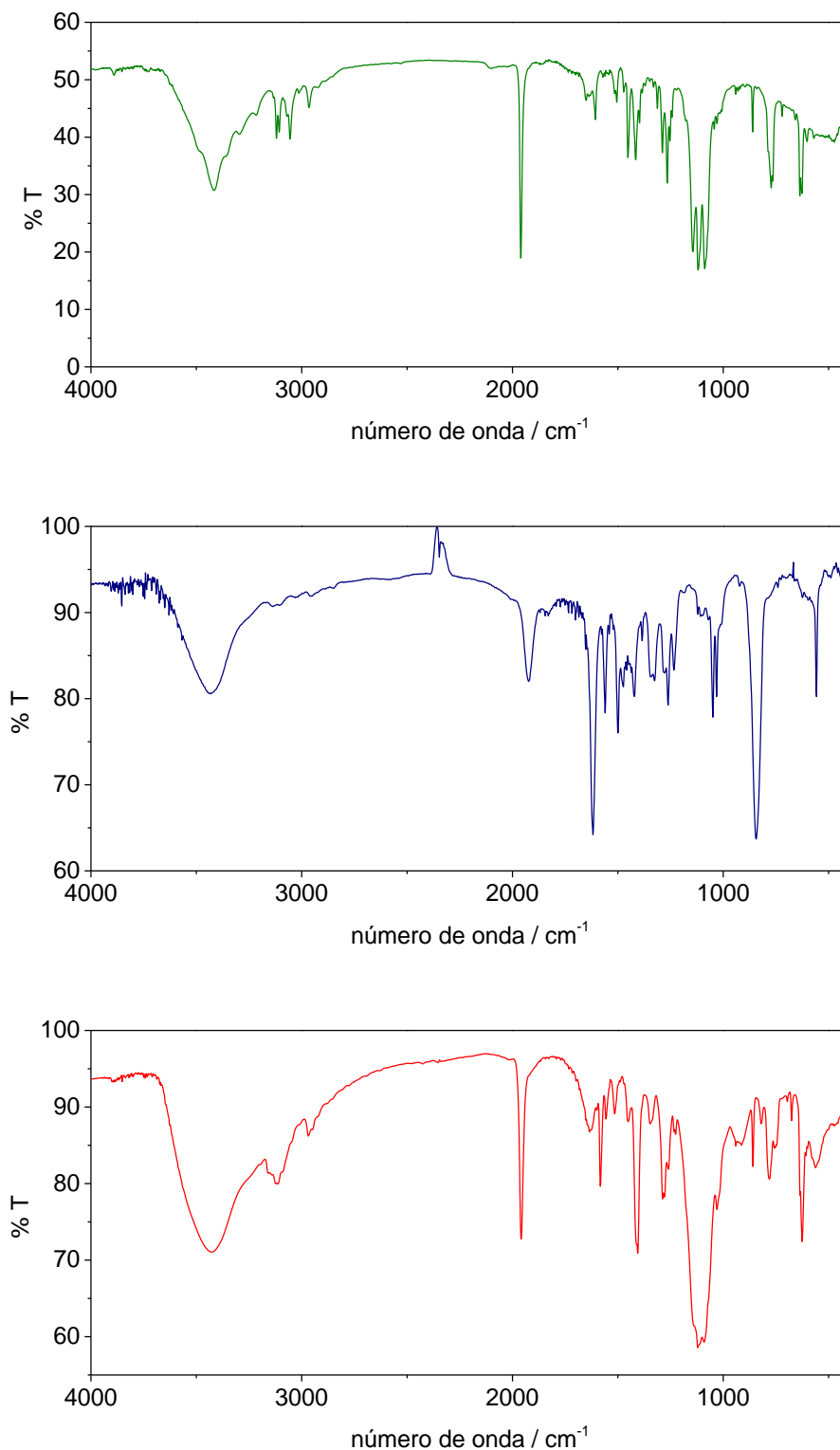


Figura 3.52. Espectros IR (pastilla de KBr) de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (arriba), $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (centro) y $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (abajo).

En la **Figura 3.52** se muestran los espectros IR de los nitrosilos aislados. En los tres casos se observa una banda aguda e intensa en la región $1920\text{--}1960\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento del enlace N-O (ν_{NO}). Los números de onda de este modo normal se presentan en la **Tabla 3.19**, junto con la información vibracional obtenida en solución (ver Sección 3.7.2) y los valores calculados por DFT.

Tabla 3.19. Números de onda de estiramiento de NO en $[\text{6-NO}]^{3+}$, $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$.

Compuesto	$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$ (experimental)		$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$ (teórico, DFT)		
	Estado sólido (KBr)	En solución (ACN)	B3LYP, LanL2DZ, vacío	CAM-B3LYP, LanL2DZ, vacío	B3LYP, def2TZVP, agua (PCM)
$[\text{6-NO}]^{3+}$	1959	1962 ¹³⁰	1881	1956	2017
$[\text{7-NO}]^{3+}$	1923	No determinado	1869	1947	2027
$[\text{8-NO}]^{3+}$	1959	1969 (ver Sección 3.7.2)	1884	1961	2009

El intervalo de ν_{NO} determinado para muchos de los compuestos $\{\text{MNO}\}^6$ sintetizados es aproximadamente $1810\text{--}1960\text{ cm}^{-1}$.^{71, 128, 180} En los tres casos presentes ν_{NO} (KBr) se encuentra dentro de este intervalo, con valores cercanos a los del límite superior. El valor de ν_{NO} es indicativo de la estructura electrónica en el fragmento $\{\text{MNO}\}$: mientras más elevado, mayor es el carácter de nitrosonio del NO coordinado (la retrodonación desde los orbitales del metal es menor).¹⁸¹ Considerando esta característica, la configuración electrónica que mejor describe a los nitrosilos estudiados es $\text{Ru(II)}\text{--NO}^+$. La tendencia experimental respecto de la variación del ligando bidentado se explica con el mismo argumento cuando se consideran también los valores determinados en solución para aquellos casos en los que ν_{NO} no difiere significativamente en matriz de KBr ($[\text{6-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$, en la Sección 3.7.2 se muestra la determinación de ν_{NO} en solución para el segundo). De esta forma se observa el ordenamiento esperado (aunque con una tendencia muy sutil) en los valores de ν_{NO} , alcanzando las frecuencias más elevadas para el complejo con el ligando menos donador, $[\text{8-NO}]^{3+}$, en solución (ACN). La coincidencia en ν_{NO} que se da entre $[\text{6-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$ en estado sólido puede deberse a la interacción con contraiones y moléculas de solvente en las estructuras de los cristales analizados. Esta observación no es extraña si se considera lo discutido anteriormente en la Sección 3.2, donde se argumentó que la interacción de un anión perclorato vecino al nitrosilo en $[\text{8-NO}]^{3+}$ era la responsable de la modificación estructural, manifestándose en un menor ángulo Ru-N-O que el esperado; en este caso es comprensible que la frecuencia de estiramiento de NO también se vea afectada. Siguiendo esta línea, ν_{NO} es menor a la esperada para $[\text{8-NO}]^{3+}$ en KBr, pero su determinación en solución permite racionalizar el efecto del reemplazo del ligando L^2 .

Los valores obtenidos mediante los cálculos por DFT merecen una discusión detallada. Primero, al calcular los espectros IR mediante un enfoque estándar en nuestro grupo⁸⁵ para este tipo de compuestos (B3LYP, LanL2DZ, vacío), se encontró que este cálculo subestima la frecuencia, como típicamente se ha observado para otros casos similares.¹²⁸ Esto puede deberse tanto a efectos introducidos por el ambiente cristalino (no tenidos en cuenta en los cálculos, ya sea en el vacío o en un medio continuo simulando un solvente) como al tamaño de la base.¹⁸² Otra posibilidad para esta diferencia puede tener que ver con la sobreestimación del grado de mezcla

entre orbitales del metal y del NO en el cálculo, dando lugar a un enlace N-O más débil. Luego, se encaró otra combinación de base y funcional para encontrar una mejor predicción del espectro IR: se mantuvieron fijos el medio y la base, pero el funcional se cambió a CAM-B3LYP,¹⁸³ que también es híbrido, pero considera distintas contribuciones de los métodos de Hartree-Fock y Becke para calcular los términos de intercambio a corto y largo alcance. Estas correcciones han descrito satisfactoriamente la estructura electrónica en algunos compuestos $\{\text{MNO}\}^6$.¹⁸⁴ Con la incorporación de CAM-B3LYP, la corrección de la estimación de las frecuencias de estiramiento va en el sentido correcto, acercándose mucho más a las experimentales y manteniendo el orden esperado. En la tabla también se muestran las frecuencias predichas mediante la combinación de base, funcional y medio utilizada para describir todos los compuestos en la presente tesis (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM), donde se observa que la predicción de valores extremos de ν_{NO} tampoco es adecuada, existiendo en este caso una sobreestimación. Aunque el uso de CAM-B3LYP mejora la predicción del espectro IR, cálculos preliminares de parámetros termodinámicos y de espectroscopías electrónicas arrojaron peores resultados que utilizando el funcional B3LYP, por lo cual se decidió mantener este funcional como estándar a lo largo de la tesis y optar por una base de mayor tamaño (def2TZVP) para mejorar las predicciones espectroscópicas.

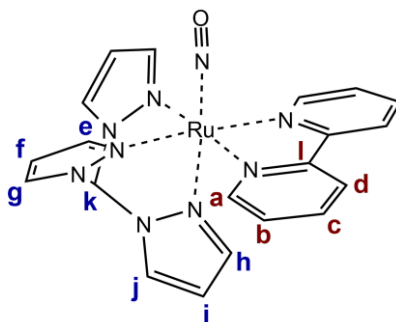
Respecto del resto de las señales en los espectros IR, la descripción es similar a la ya realizada para los nitrocomplejos análogos, al tratarse de los mismos ligandos. Comparando las frecuencias observadas experimentalmente con aquellas calculadas, se encuentra que los distintos modos vibracionales de los coligandos se activan en los mismos intervalos de número de onda ya indicados en la Sección 2.3.

3.4. Espectroscopía RMN

En el capítulo anterior y en la Sección 2.4 se demostró la utilidad de las técnicas de RMN para la elucidación estructural de los productos de síntesis que contengan ligandos orgánicos. Los nitrosilos $\{\text{MNO}\}^6$ diamagnéticos presentados en las secciones anteriores no son la excepción: una de las ventajas de aislar a los compuestos buscados en este estado de oxidación es la determinación directa de los espectros de RMN. Si se aislaran en el estado reducido $\{\text{MNO}\}^7$, los estudios por RMN serían más complicados, ya que debería recurrirse a técnicas de RMN paramagnético, aunque estas pueden demostrar ser también ser muy útiles como método de caracterización.¹⁸⁵ Avanzando un paso más en la reducción, los compuestos $\{\text{MNO}\}^8/\{\text{MHNO}\}^8$ de bajo spin son diamagnéticos y no presentarían estas complicaciones,¹⁸⁶ aunque el principal inconveniente en este caso es que no suelen ser fácilmente aislables, requisito exigido por la relativamente elevada concentración necesaria para medir espectros de RMN. Una complicación adicional que surgiría también sería la necesidad de utilizar equipamiento específico para mediciones bajo atmósfera inerte (debido a la tendencia a oxidarse que suelen presentar), el cual no siempre se encuentra disponible. Por estas razones es que típicamente se determinan los espectros de RMN de las especies $\{\text{MNO}\}^6$. A continuación se presentarán y asignarán los espectros de los nitrosilos presentados en las secciones anteriores, de manera similar al contenido de la Sección 2.4.

El espectro protónico de $[\text{6-NO}]^{3+}$ (**Figura 3.53**) es similar al de $[\text{6-NO}_2]^+$, aunque el conjunto de señales se ve desplazado en general hacia campos más bajos: la desprotección de los núcleos se corresponde con el reemplazo del fragmento $\{\text{RuNO}_2\}$ por el más electrofílico $\{\text{RuNO}\}^6$. Dos

pares de conjuntos de señales (centradas en 8,64 y 8,60 ppm) presentan desplazamientos similares, lo que produce patrones de acoplamiento poco distinguibles, aunque con una mirada más cercana, pueden extraerse las constantes de acoplamiento y verificarse en el espectro COSY (Figura 3.55). Nuevamente puede apreciarse el acoplamiento $^5J = 0,7$ Hz entre los núcleos **e** y **k**. El espectro de ^{13}C (Figura 3.54) presenta las doce señales esperadas (**a-l**) y el espectro HSQC (Figura 3.56) muestra los once apareamientos C-H de los pares de núcleos $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ **a-k**. Si se analizan los cambios en desplazamiento de las señales del espectro de ^{13}C (Tabla 3.21), se observa que los más significativos son los de las señales asignadas a la bpy: las posiciones orto y para respecto del átomo de N coordinante (**a**, **c**) se ven protegidas y las posiciones meta (**b**, **d**), desprotegidas. Esto podría indicar que el ligando bidentado es especialmente susceptible a los cambios de estructura electrónica del fragmento $\{\text{RuNO}\}/\{\text{RuNO}_2\}$. En el espectro NOESY (Figura 3.57) se observan las tres señales que permiten la asignación completa: los apareamientos **k**, **j** / **k**, **g** / **a**, **e**. Las distancias entre esos pares en el cristal son 2,599, 2,624 y 2,610 Å respectivamente (Figura 3.58).



Esquema 3.8. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Tabla 3.20. Asignación de señales de RMN de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en CD_3CN .

$\delta \text{ } ^1\text{H} / \text{ppm}$	Multiplicidad	Integración	J_1 / Hz	J_2 / Hz	J_3 / Hz	$\delta \text{ } ^{13}\text{C} / \text{ppm}$	Asignación
9,54	d	1	0,7	—	—	76,8	k
8,84	dd	2	8,1	1,0	—	127,6	a
8,74	dd	2	3,0	0,7	—	139,3	g
8,65	m	2	8,0	6,6	2,9	148,9	b
8,60	m	2	2,7	0,7	—	145,9	e
8,60	m	2	2,4	0,7	—	139,2	j
7,95	ddd	1	7,5	2,9	—	154,0	d
7,04	dt	1	7,5	5,9	1,4	130,3	c
7,04	dt	1	2,8	0,7	0,7	145,6	h
6,97	t	2	2,8	2,7	—	112,3	f
6,50	t	1	2,8	2,8	—	110,8	i
—	—	—	—	—	—	156,3	l

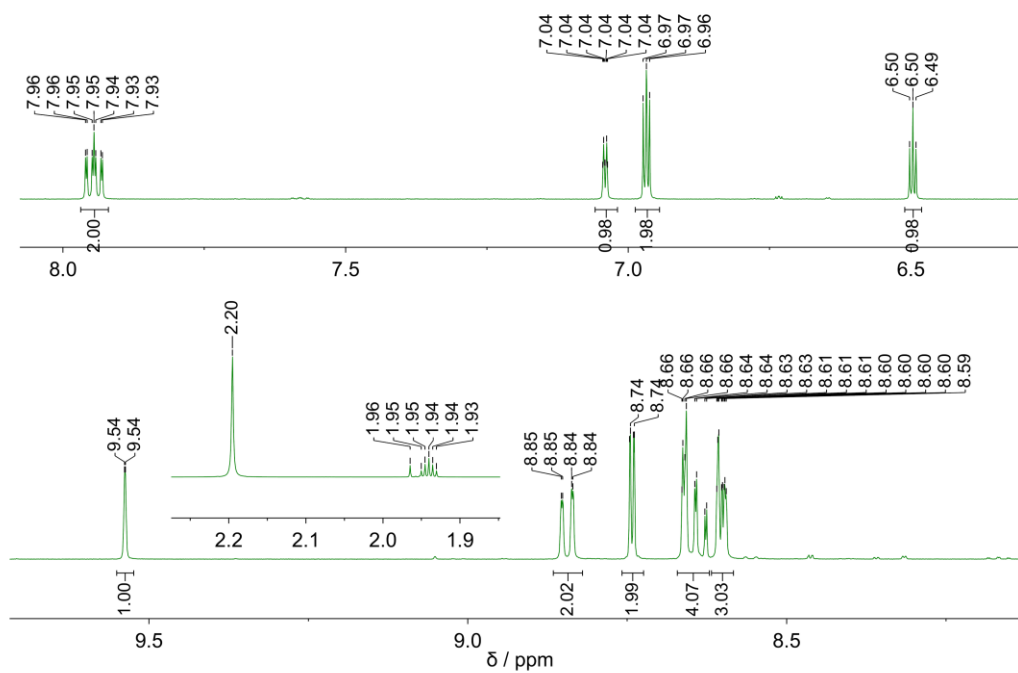


Figura 3.53. Espectro RMN- ^1H de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en CD_3CN (500 MHz).

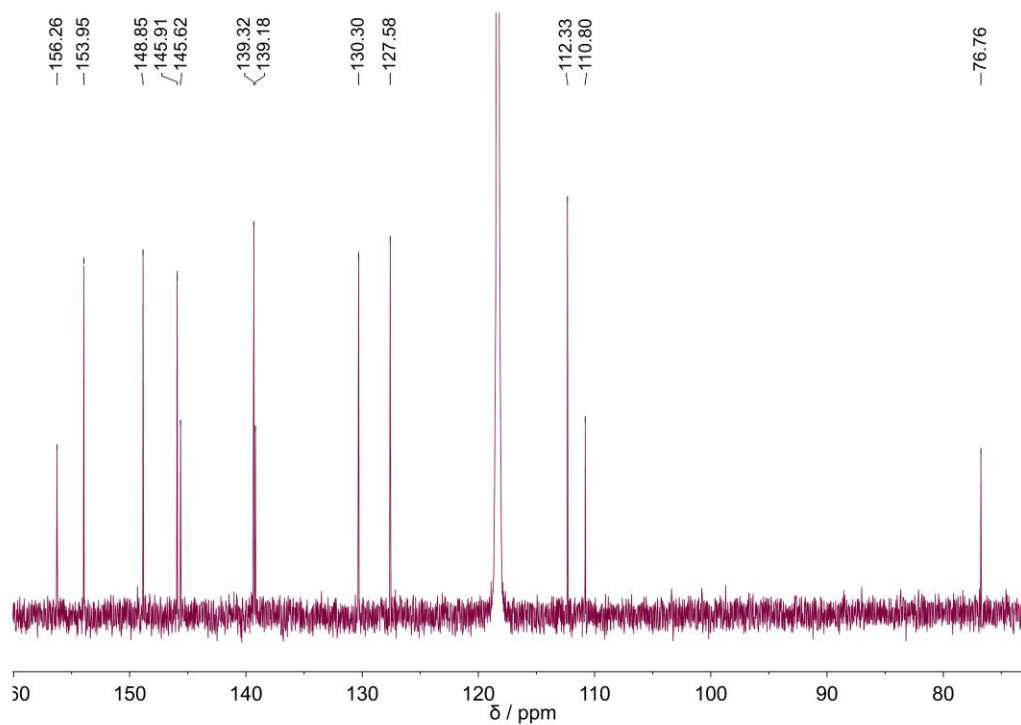


Figura 3.54. Espectro RMN- ^{13}C de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en CD_3CN (126 MHz).

Tabla 3.21. Comparación de señales de RMN- ^{13}C de $[\text{6-NO}]^{3+}$ vs. $[\text{6-NO}_2]^+$ (CD_3CN). En rojo se indican las correspondientes a $L^2 = \text{bpy}$.

Señal	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm $[\text{6-NO}]^{3+}$	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm $[\text{6-NO}_2]^+$	Diferencia en sentido $[\text{6-NO}_2]^+ \rightarrow [\text{6-NO}]^{3+}$
l	156.3	159.6	-3.3
d	154.0	124.0	29.9
b	148.9	126.8	22.0
e	145.9	148.5	-2.6
h	145.6	145.6	0.1
g	139.3	135.8	3.5
j	139.2	135.9	3.3
c	130.3	138.1	-7.8
a	127.6	153.6	-26.0
f	112.3	109.8	2.5
i	110.8	109.4	1.4
k	76.8	77.1	-0.3

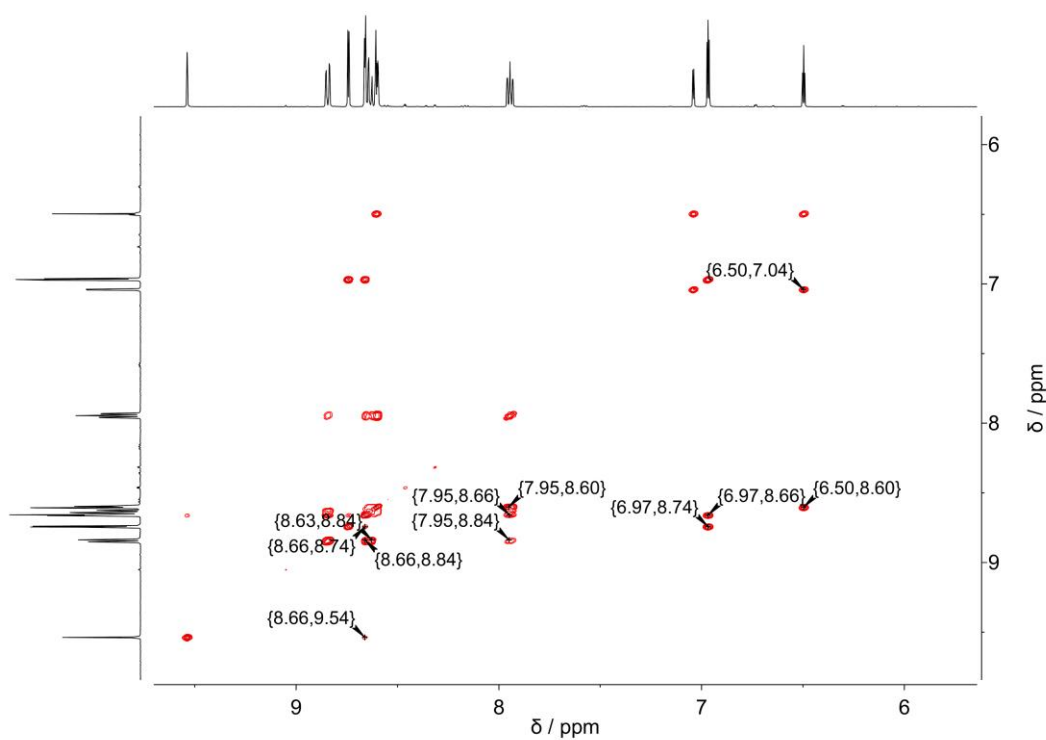


Figura 3.55. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en CD_3CN (500 MHz).

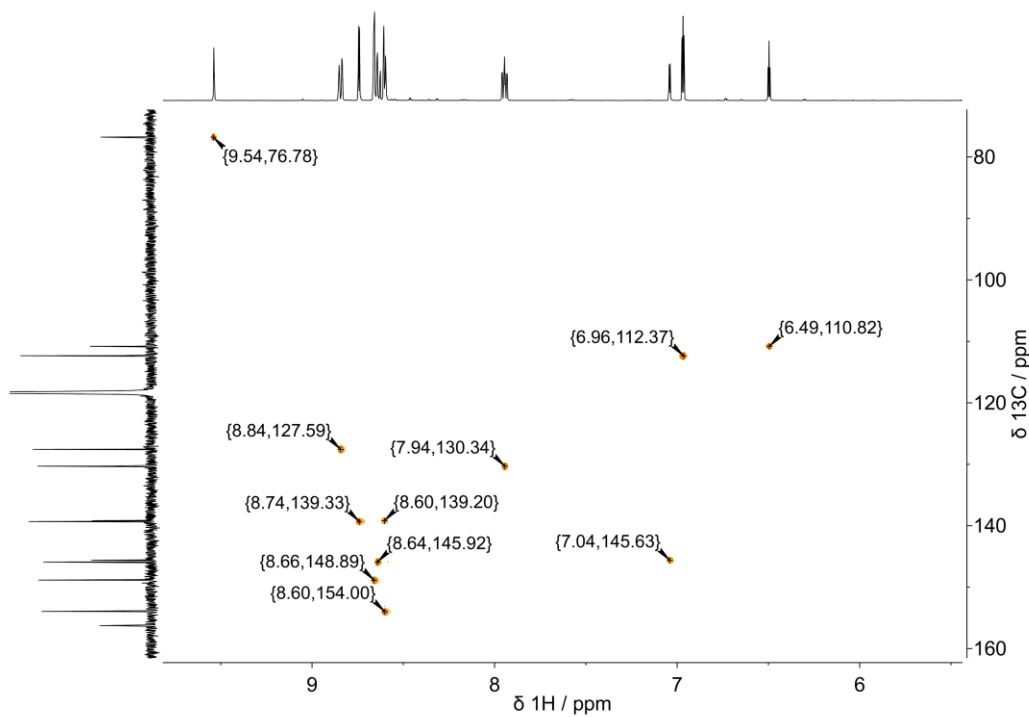


Figura 3.56. Espectro RMN HSQC (^1H , ^{13}C) de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en CD_3CN (500 MHz, 126 MHz).

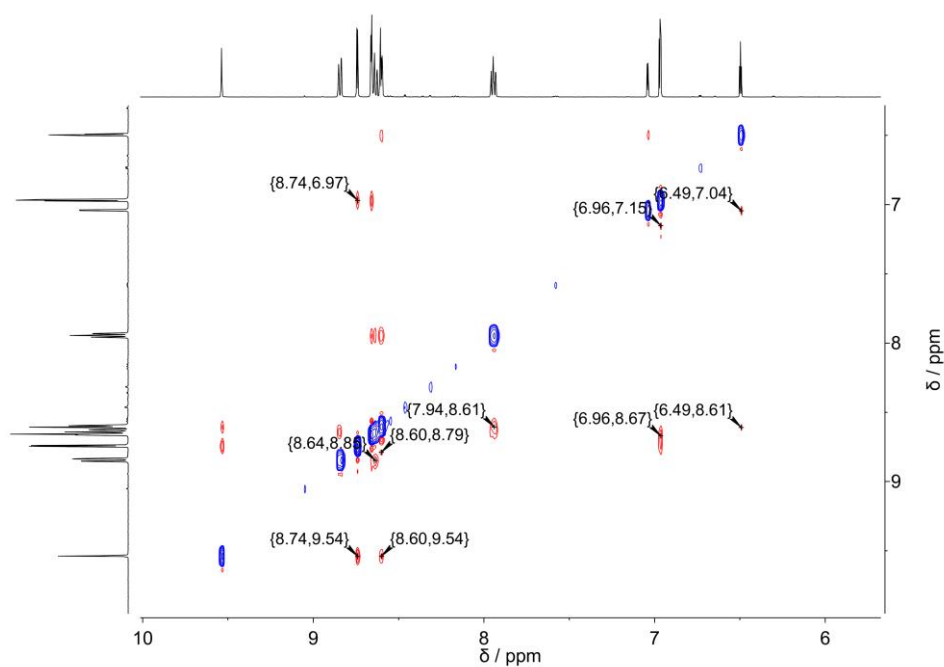


Figura 3.57. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ en CD_3CN (500 MHz).

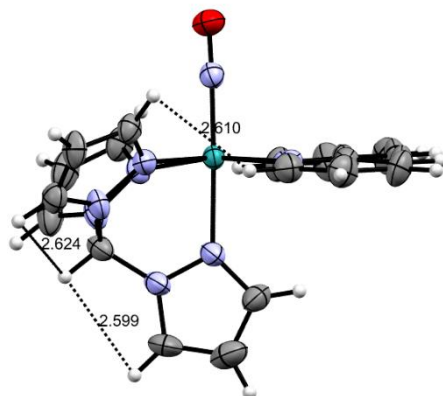
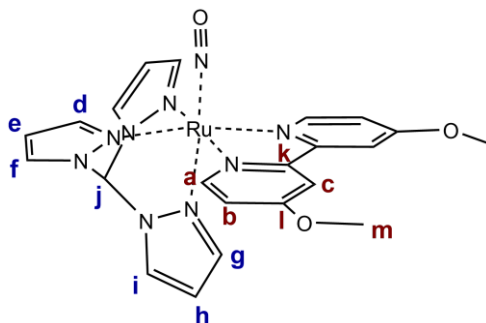


Figura 3.58. Estructura de $[6\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.



Esquema 3.9. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de $[7\text{-NO}]^{3+}$.

Análogamente a la comparación entre $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[6\text{-NO}_2]^+$, el espectro de ^1H de $[7\text{-NO}]^{3+}$ (**Figura 3.59**) se encuentra en promedio desplazado hacia campos bajos respecto del de $[7\text{-NO}_2]^+$, aunque en este caso se trata de espectros medidos en diferentes solventes, por lo que no puede establecerse una comparación que considere el cambio de fragmento. Los espectros de $[7\text{-NO}]^{3+}$ se midieron en D_2O porque en ese momento sólo se tuvo acceso a muestras de $[7\text{-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, que se trataron *in situ* con HCl para la conversión al nitrosilo. La diferencia principal con los espectros anteriores tiene que ver con la multiplicidad de las señales: en este caso no se logró observar el acoplamiento 5J que involucra al grupo metino del tpm, y el resto de las señales presentaron únicamente acoplamientos de tipos $^3J/^4J$, lo que explica la baja cantidad de señales fuera de la diagonal en el espectro COSY (**Figura 3.61**) (cinco 3J y una 4J). Esto podría deberse al cambio de solvente. Por otra parte, y probablemente debido a la matriz de D_2O con gotas de HCl(c) , no se logró una relación señal/ruido adecuada en el espectro de HSQC. Por esta razón se recurrió a asignar primero todo el espectro protónico mediante el espectro NOESY (**Figura 3.62**) y la información provista por la estructura cristalina (**Figura 3.63**), para luego asignar el espectro de ^{13}C estableciendo un paralelismo con el de $[7\text{-NO}_2]^+$. El intervalo de desplazamiento medido tanto en los espectros COSY como NOESY fue insuficiente para obtener la información necesaria relacionada con el grupo metino y los núcleos cercanos, aunque en el espectro NOESY sí se observa el apareamiento **a, d** en (8,61, 8,16) (distancia entre núcleos: 2,517 Å), logrando asignar el anillo de tpm que incluye a los núcleos **d, e y f** y las señales correspondientes a L^2 , **a, b y c**. A su vez, las señales en 6,95 y 8,38 sólo pudieron asignarse a los núcleos **g e i** respectivamente

estableciendo un paralelismo con el espectro de $[\text{7-NO}_2]^+$ y considerando la enorme diferencia en desplazamiento.

Tabla 3.22. Asignación de señales de RMN de $[\text{7-NO}]^{3+}$ en D_2O .

$\delta \text{ } ^1\text{H}$ / ppm	Multiplicidad	Integración	J_1 / Hz	J_2 / Hz	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ / ppm	Asignación
10,17	s	1	—	—	75,6	j
8,61	d	2	2,5	—	147,4	d
8,52	d	2	3,0	—	137,6	f
8,38	d	1	2,9	—	137,3	i
8,16	d	2	7,0	—	155,9	a
8,07	d	2	2,9	—	112,9	c
7,12	dd	2	7,0	2,8	114,2	b
6,95	d	1	2,7	—	144,3	g
6,71	t	2	2,8	2,8	111,2	e
6,28	t	1	2,8	2,8	109,7	h
3,90	s	6	—	—	57,7	m
—	—	—	—	—	171,3	l
—	—	—	—	—	152,5	k

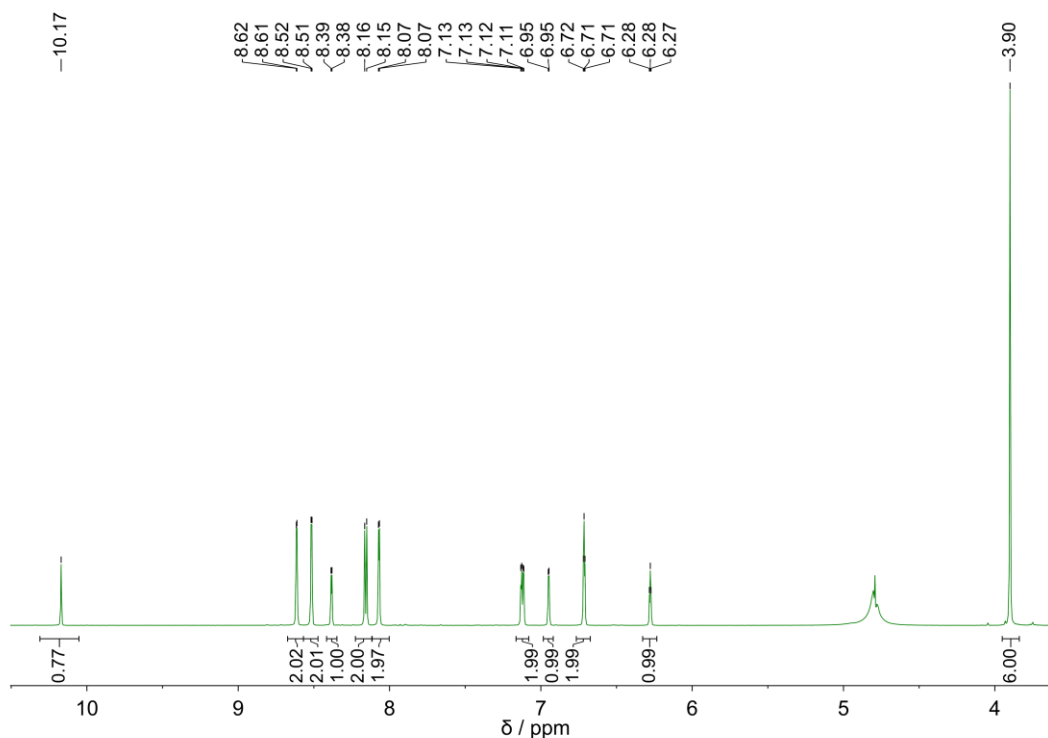


Figura 3.59. Espectro RMN- ^1H de $[\text{7-NO}]^{3+}$ en D_2O (500 MHz).

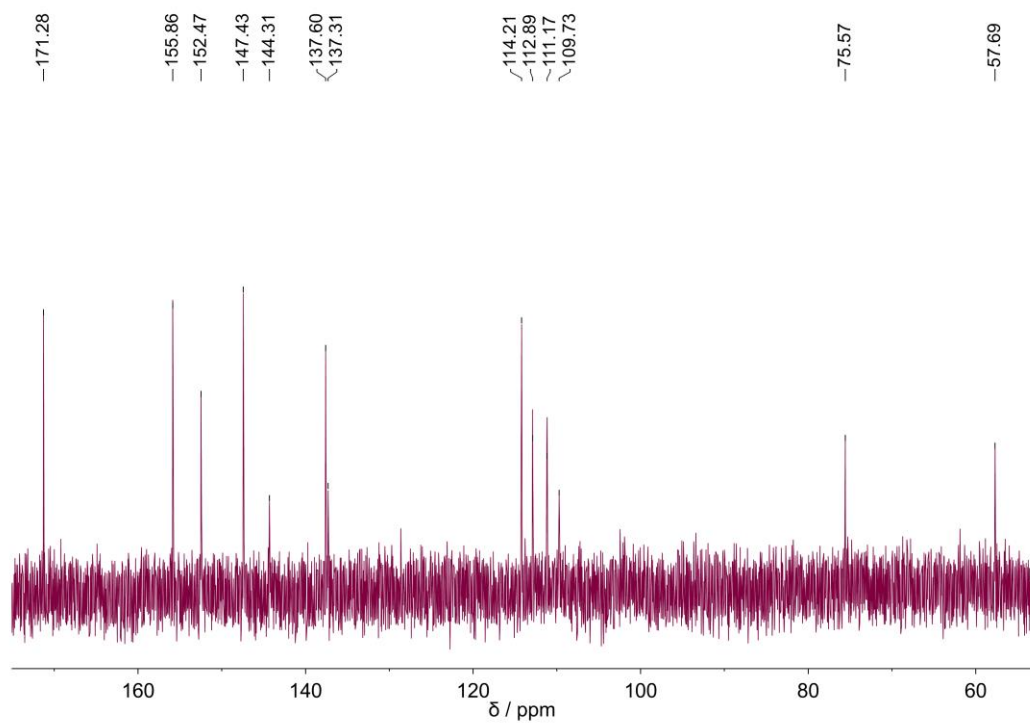


Figura 3.60. Espectro RMN- ^{13}C de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en D_2O (126 MHz).

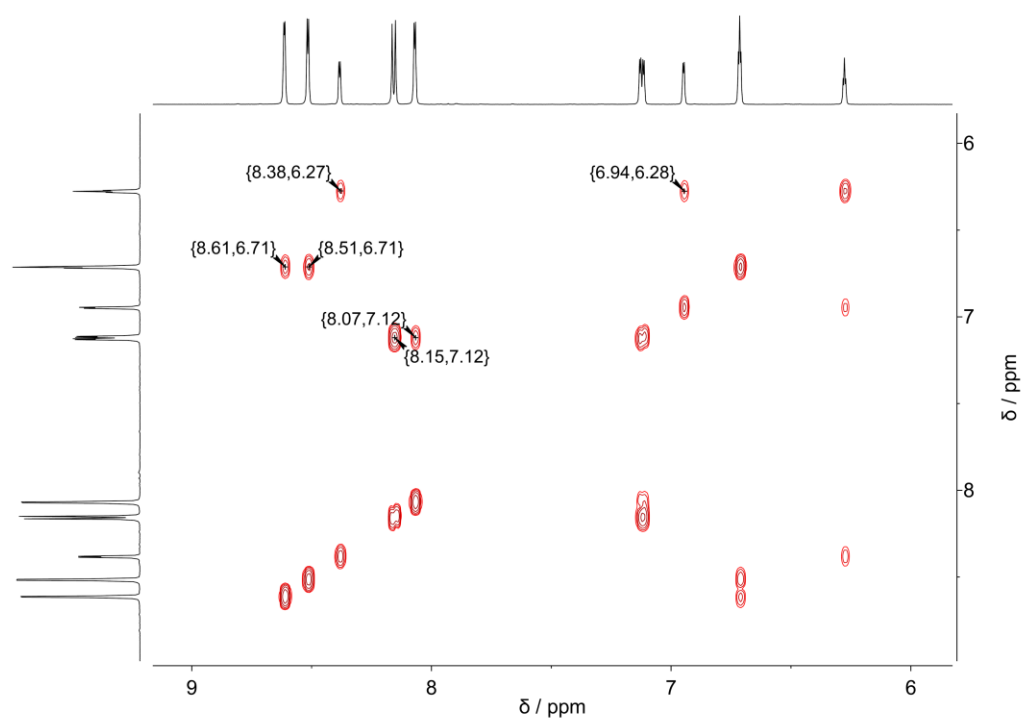


Figura 3.61. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en D_2O (500 MHz).

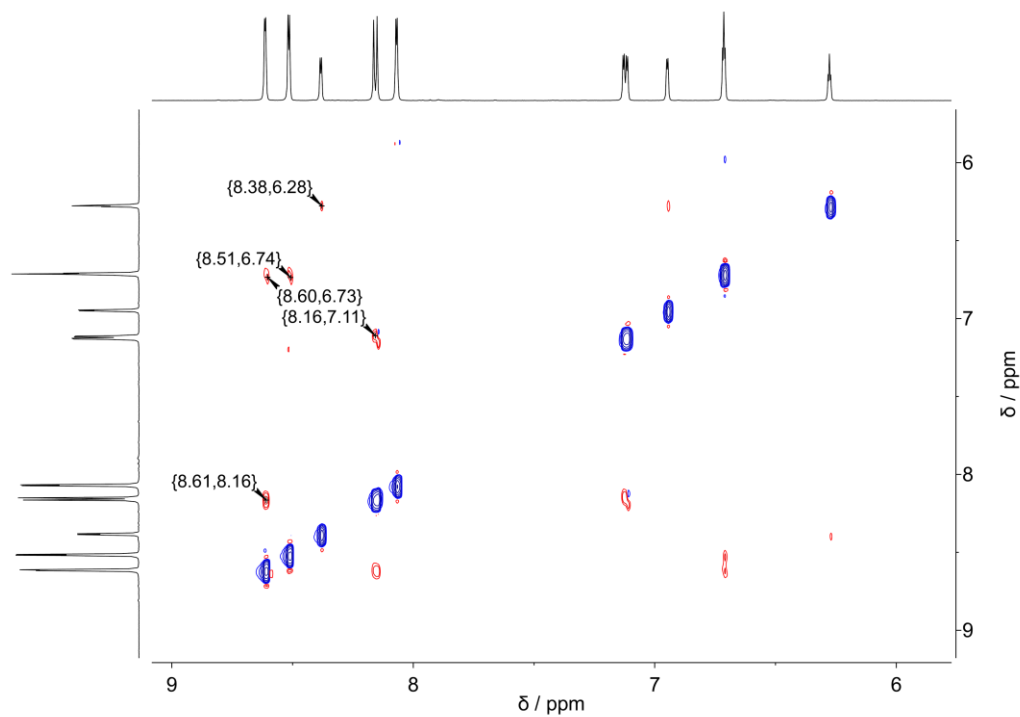


Figura 3.62. Espectro RMN NOESY (^1H , ^1H) de $[\text{7-NO}]^{3+}$ en D_2O (500 MHz).

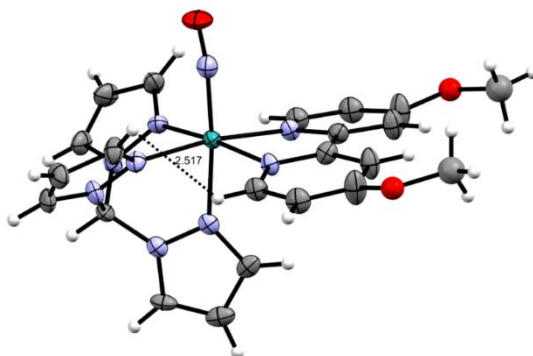
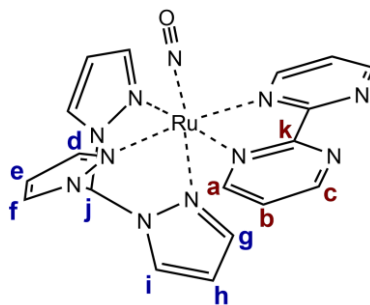


Figura 3.63. Estructura de $[\text{7-NO}]^{3+}$ mostrando la distancia H-H (en Å) correspondiente a la señal diagnóstica del espectro NOESY.



Esquema 3.10. Numeración de átomos de C y H para la asignación de los espectros RMN de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Por último, se presenta el conjunto de espectros de $[8\text{-NO}]^{3+}$ medidos en CD_3CN (de la **Figura 3.64** a la **Figura 3.68**). Al igual que lo que sucede para $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[6\text{-NO}_2]^+$, el espectro protónico de $[8\text{-NO}]^{3+}$ se encuentra desplazado a campos más bajos respecto del de $[8\text{-NO}_2]^+$. Las diez señales presentes en el espectro de ^1H presentan constantes de acoplamiento del tipo 3J o 4J ; la señal a 9,49 ppm correspondiente al núcleo del grupo metino (j) figura en este caso como un singulete. Los acoplamientos con 3J son entre todos los pares vecinos de cada anillo, mientras que el único a cuatro enlaces es el correspondiente al par **a, c**. Las once señales del espectro de ^{13}C pueden asignarse utilizando los apareamientos del espectro HSQC, una vez utilizada la información provista por el espectro NOESY, donde se observan las señales diagnósticas correspondientes a los pares **a, d / f, j / i, j** (las distancias H-H son 2,543, 2,635 y 2,627 Å respectivamente, **Figura 3.69**).

Tabla 3.23. Asignación de señales de RMN de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN .

$\delta \text{ } ^1\text{H} / \text{ppm}$	Multiplicidad	Integración	J_1 / Hz	J_2 / Hz	$\delta \text{ } ^{13}\text{C} / \text{ppm}$	Asignación
9,62	dd	2	4,8	1,8	165,5	c
9,49	s	1	—	—	76,7	j
8,90	dd	2	6,0	1,8	161,2	a
8,76	d	2	3,0	—	139,5	f
8,65	d	2	2,8	—	148,8	d
8,62	d	1	2,8	—	139,3	i
8,11	dd	2	5,7	5,0	126,9	b
7,18	d	1	2,8	—	146,5	g
6,98	t	2	2,8	2,8	112,4	e
6,51	t	1	2,9	2,9	110,6	h
—	—	—	—	—	161,1	k

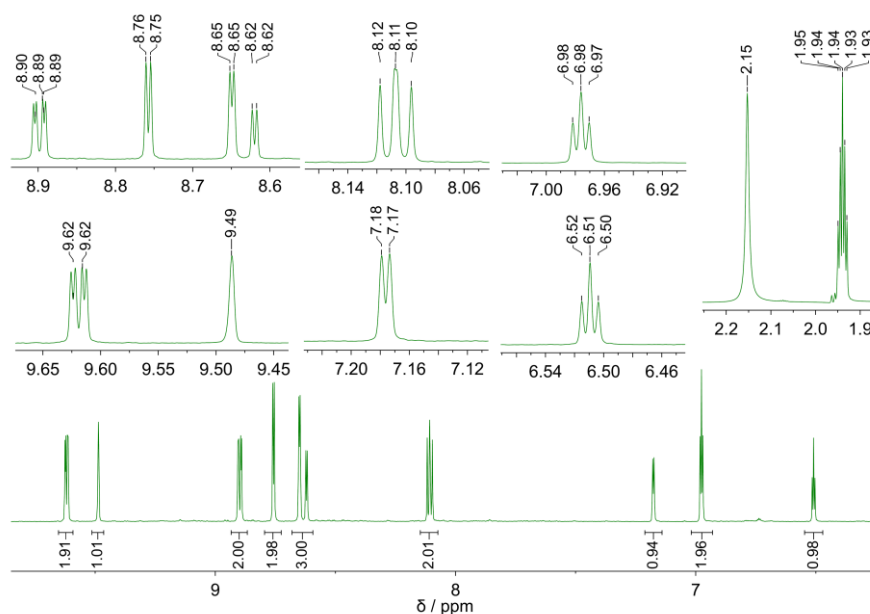


Figura 3.64. Espectro RMN- ^1H de $[8\text{-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

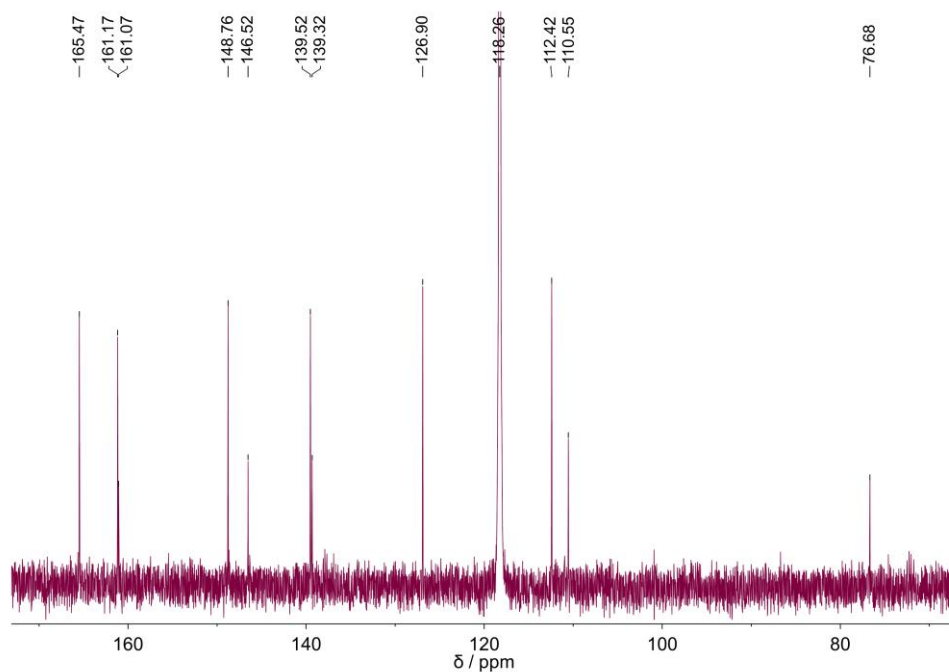


Figura 3.65. Espectro RMN- ^{13}C de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (126 MHz).

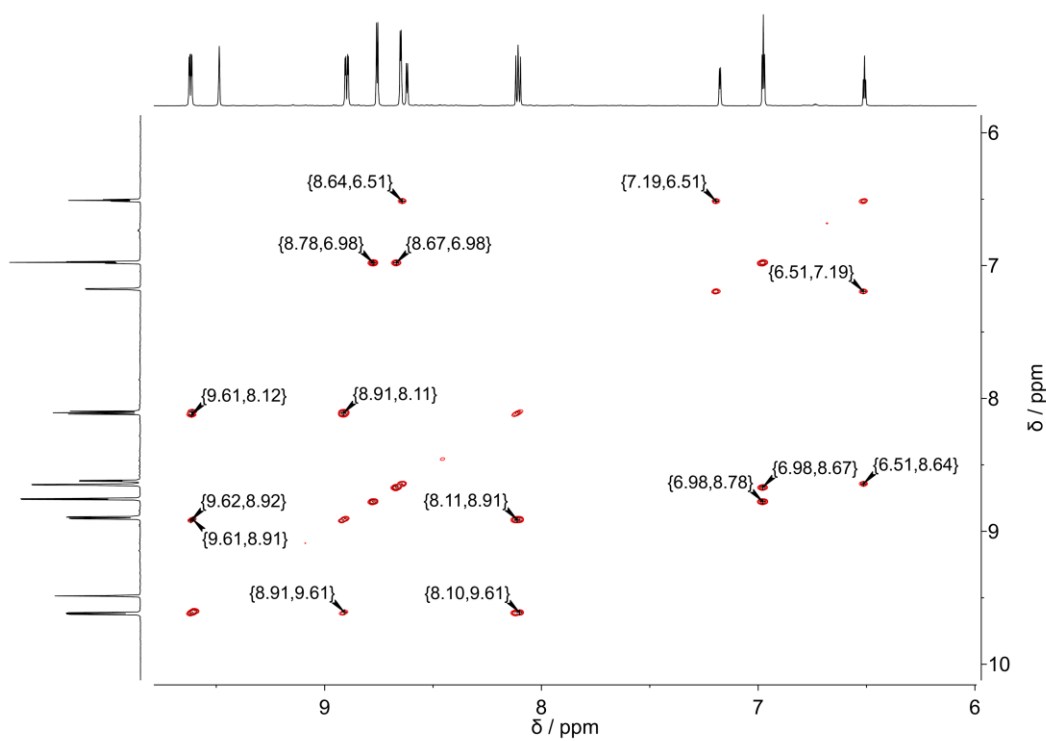


Figura 3.66. Espectro RMN COSY (^1H , ^1H) de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en CD_3CN (500 MHz).

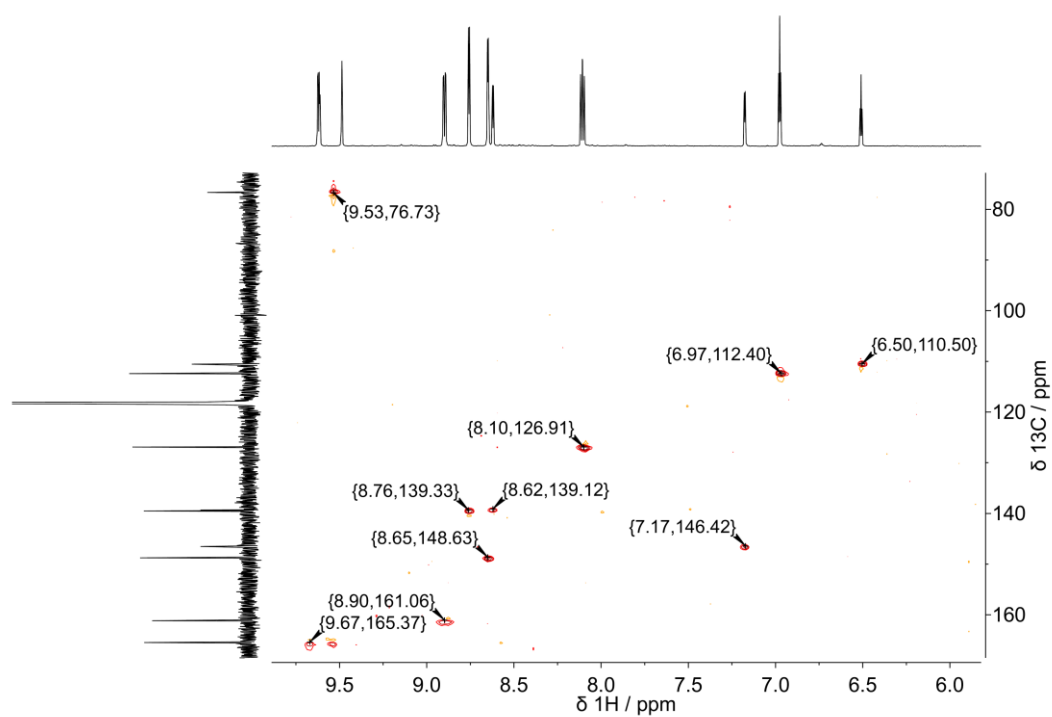


Figura 3.67. Espectro RMN HSQC (¹H, ¹³C) de [8-NO](ClO₄)₃·H₂O en CD₃CN (500 MHz, 126 MHz).

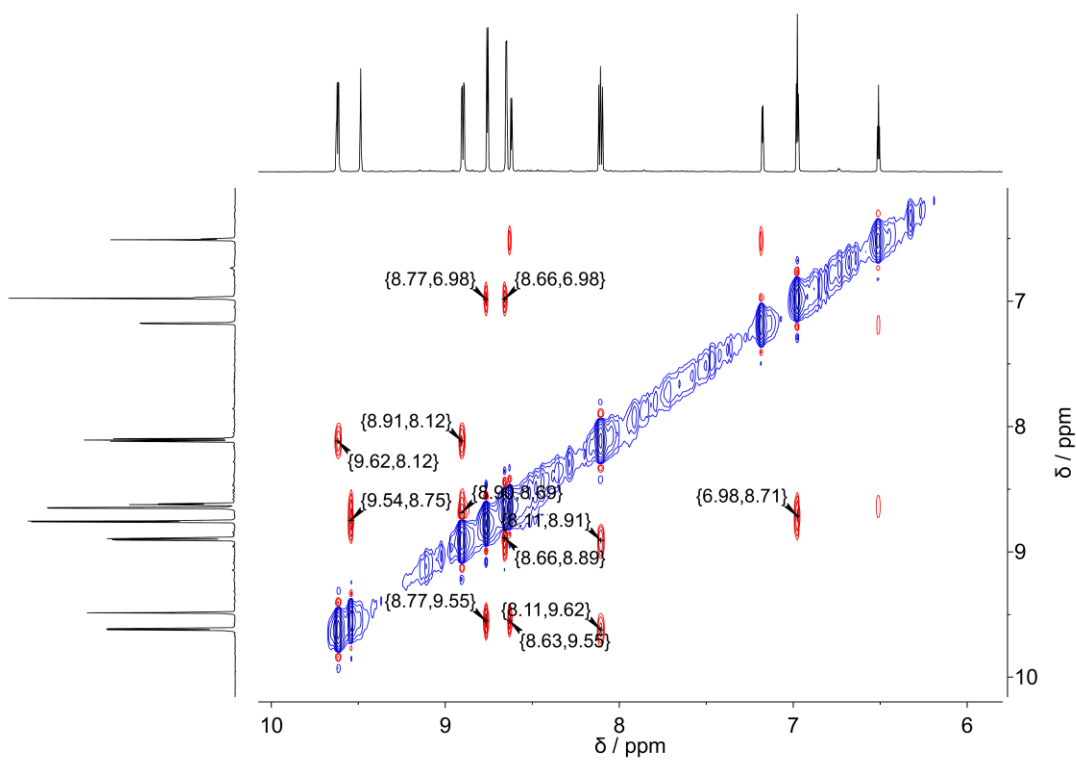


Figura 3.68. Espectro RMN NOESY (¹H, ¹H) de [8-NO](ClO₄)₃·H₂O en CD₃CN (500 MHz).

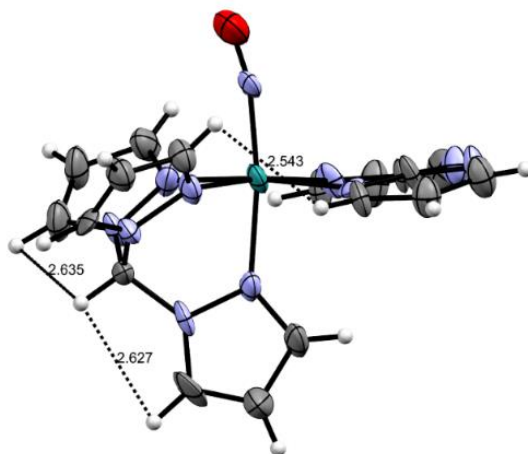


Figura 3.69. Estructura de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mostrando las distancias H-H (en Å) correspondientes a las señales diagnósticas en el espectro NOESY.

3.5. Espectroscopía electrónica y cálculos de DFT

Los espectros de los nitrosilos sintetizados se superponen en la **Figura 3.70**. Como ya hemos visto para $[\text{4-NO}]^{3+}$ y $[\text{5-NO}]^{3+}$, los espectros correspondientes a fragmentos $\{\text{MNO}\}^6$ (o con fuerte carácter Ru(II)-NO^+) se caracterizan por la ausencia de bandas en el visible, resultado de la estabilización de los orbitales ocupados del metal por la coordinación del ion nitrosonio. Por otro lado, mientras $[\text{6-NO}]^{3+}$ y $[\text{7-NO}]^{3+}$ presentan un esquema de bandas similar con un máximo en las inmediaciones de 300 nm, $[\text{8-NO}]^{3+}$ no presenta bandas definidas. A continuación, se asignarán los espectros para explicar el origen de estas diferencias.

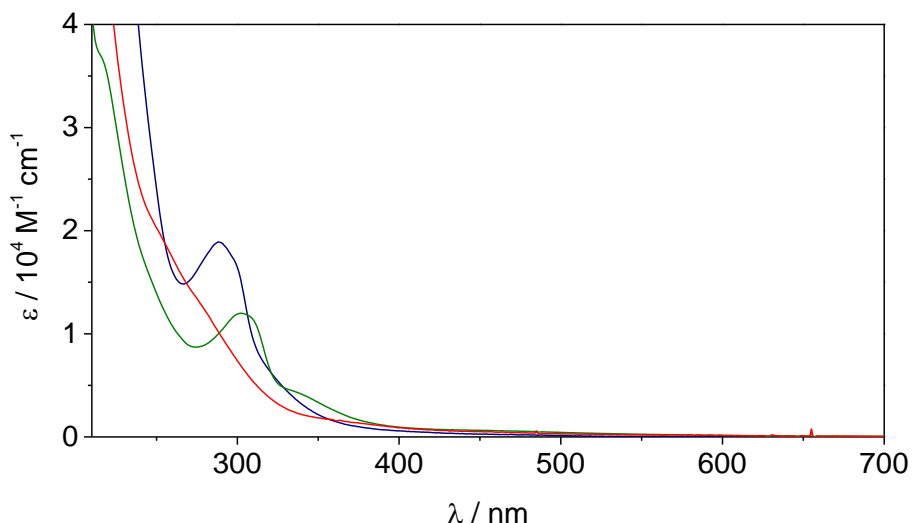


Figura 3.70. Espectros UV-vis de $[\text{6-NO}]^{3+}$ (verde), $[\text{7-NO}]^{3+}$ (azul) y $[\text{8-NO}]^{3+}$ (rojo) en agua ($[\text{6-NO}]^{3+}$ y $[\text{7-NO}]^{3+}$ en HCl 0,01 M, $I = 1$ M, NaCl y $[\text{8-NO}]^{3+}$ en HCl 1,25 M).

El primer paso consiste en el análisis de los diagramas de OM's y transiciones calculadas para cada uno de los complejos. Los diagramas de OM's frontera se condensan en una escala

uniforme de energía en la **Figura 3.71**. De modo similar a los nitrocomplejos, la energía promedio asociada a los OM frontera es menor mientras menos carácter donador neto tenga el ligando bidentado, con la mayor diferencia en energía entre $[6\text{-NO}]^{3+}$ (bpy) y $[8\text{-NO}]^{3+}$ (bpym). En todos los casos los OM LUMO y L+1 representan funciones antiligantes centradas en el fragmento {RuNO}, mientras que el HOMO se compone de orbitales π de L^2 ($[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[7\text{-NO}]^{3+}$) o de tpm ($[8\text{-NO}]^{3+}$).

El espectro de $[6\text{-NO}]^{3+}$ (**Figura 3.72**) se encuentra dominado por la banda centrada en 302 nm, que puede asignarse a una combinación de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en la bipyridina y LMCT/ $\pi\text{-}\pi^*$ interligando (bpy \rightarrow RuNO). La absorción hacia menores energías se debe principalmente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ interligando, con cierta contribución de funciones del metal (los estados de llegada involucran densidad electrónica localizada en los OM LUMO y L+1, que son OM antiligantes del fragmento {RuNO}). Hacia mayores energías existe una superposición de diferentes estados accesibles (**Tabla 3.24**).

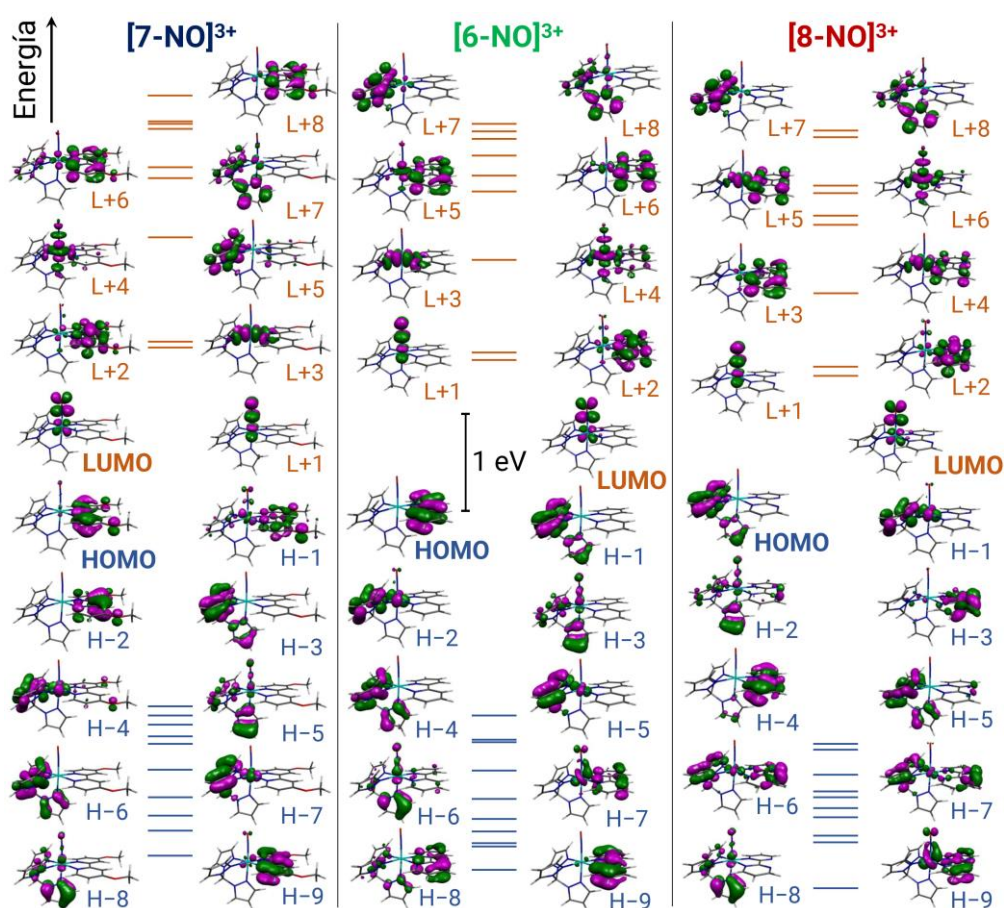


Figura 3.71. Diagrama comparativo de OM frontera de los nitrosilos calculados mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía de cada OM es la resultante del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para los tres casos. Los OM ocupados se representan en azul y los desocupados en anaranjado.

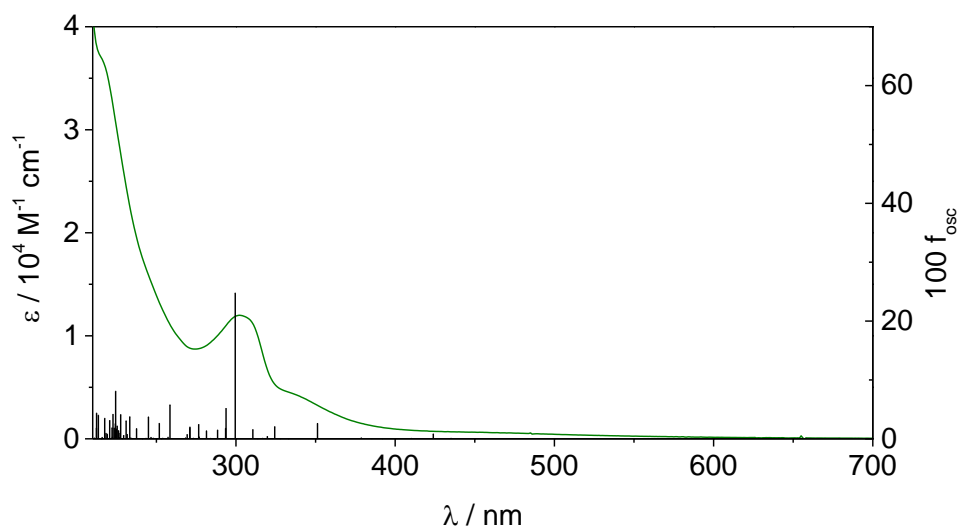


Figura 3.72. Espectro de $[\text{6-NO}]^{3+}$ en HCl (ac) 0,01 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Tabla 3.24. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-NO}]^{3+}$ de la Figura 3.72.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
218 (sh)	36038	$\pi(\text{L}^2) + \pi(\text{tpm}) + t_{2g} \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{tpm}) + \pi^*(\text{NO}) + e_g$	224,4	80,8	
302	11995	$\pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + e_g + \pi^*(\text{NO})$	299,5	247,5	
340 (sh)	4133	$\pi(\text{L}^2) + \pi(\text{tpm}) \rightarrow e_g + \pi^*(\text{NO})$	351,2	26,1	
447 (sh)	646	$\pi(\text{L}^2) \rightarrow e_g + \pi^*(\text{NO})$	423,9	8,2	

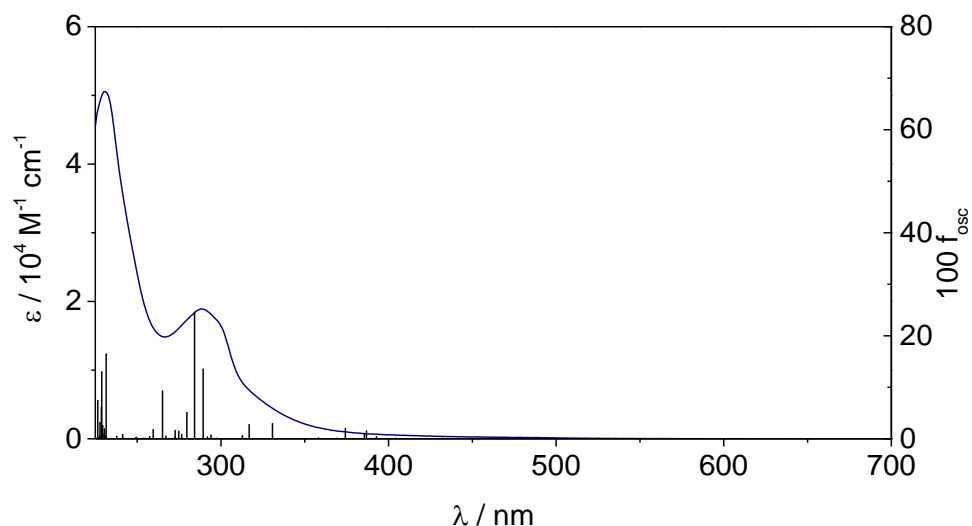


Figura 3.73. Espectro de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en HCl (ac) 0,01 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Tabla 3.25. Asignación del espectro electrónico de $[7\text{-NO}]^{3+}$ de la Figura 3.73.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
231	50548	$\pi (L^2) + t_{2g} \rightarrow \pi^* (L^2) + \pi^* (\text{NO}) + e_g + \pi^* (\text{tpm})$	231,5	165,1	
288	18909	$\pi (L^2) \rightarrow \pi^* (L^2) + e_g$	284,2	245,9	
301 (sh)	15948	$\pi (L^2) + \pi (\text{tpm}) + t_{2g} \rightarrow e_g + \pi^* (\text{NO}) + \pi^* (L^2)$	289,4	135,6	
326 (sh)	5246	$\pi (L^2) + \pi (\text{tpm}) \rightarrow e_g + \pi^* (\text{NO})$	330,7	29,6	

En el espectro de $[\text{7-NO}]^{3+}$ (**Figura 3.73**), la banda centrada en 288 nm tiene un origen similar al de la banda en 302 nm de $[\text{6-NO}]^{3+}$, pero no exactamente análogo. En $[\text{7-NO}]^{3+}$ esta transición (principalmente $\pi \rightarrow \pi^*$) se encuentra a mayor energía. Las contribuciones calculadas para cada transición indican estados que involucran a los OM L+2 y HOMO en el caso de $[\text{6-NO}]^{3+}$, pero H-2 en $[\text{7-NO}]^{3+}$. El corrimiento al UV también se debe a que el OM L+2 se encuentra a mayor energía en $[\text{7-NO}]^{3+}$. Los hombros a menor energía involucran transiciones LMCT y $\pi \rightarrow \pi^*$ principalmente intraligando (**Tabla 3.25**).

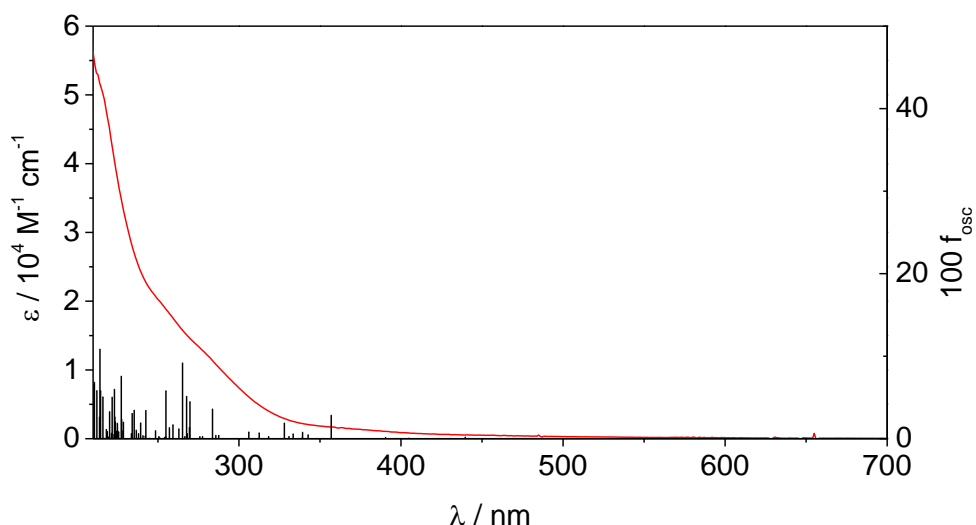


Figura 3.74. Espectro de $[\text{8-NO}]^{3+}$ en HCl (ac) 1,25 M superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Tabla 3.26. Asignación del espectro electrónico de $[\text{8-NO}]^{3+}$.

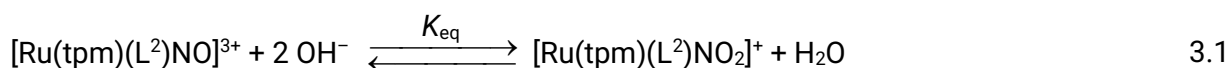
$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
216 (sh)	50225	$\pi (\text{L}^2) + \pi (\text{tpm}) + t_{2g} + \pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2) + \pi^* (\text{NO}) + e_g$	214,2	108,5	
279 (sh)	12506	$\pi (\text{L}^2) + \pi (\text{tpm}) + t_{2g} \rightarrow e_g + \pi^* (\text{NO})$	283,7	35,9	
363 (sh)	1614	$\pi (\text{L}^2) + \pi (\text{tpm}) + t_{2g} \rightarrow e_g + \pi^* (\text{NO})$	357,0	28,4	

La principal diferencia del espectro de $[8\text{-NO}]^{3+}$ (**Figura 3.74**) con los otros es la ausencia de un máximo de absorción cercano a 300 nm. Esto puede deberse a que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la bpym se encuentra a mayor energía y superpuesta con otras transiciones de alta absorptividad molar. En la **Tabla 3.26** se muestran las transiciones calculadas con mayor intensidad, que coinciden aproximadamente con la posición de los hombros en el espectro. Luego, los dos hombros a menor energía pueden asignarse a transiciones $\pi (L^3, L^2) \rightarrow \pi^* (\{RuNO\})$, mientras que la absorción avanzando hacia el UV incluye además estados $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando (bpym).

La determinación de los espectros electrónicos de los pares ácido-base $[6\text{-NO}]^{3+}/[6\text{-NO}_2]^+$, $[7\text{-NO}]^{3+}/[7\text{-NO}_2]^+$ y $[8\text{-NO}]^{3+}/[8\text{-NO}_2]^+$ es crucial para el estudio de la reacción que los vincula, como veremos en la próxima sección.

3.6. Reactividad de NO coordinado: adición nucleofílica de OH^-

En esta sección se presentarán los resultados cinéticos y termodinámicos concernientes al proceso representado por la Ecuación 2.17 para cada ligando L^2 , analizando las diferencias en reactividad de cada especie. De forma análoga a lo descrito para $[5\text{-NO}]^{3+}$, se determinarán los valores de K_{eq} y los parámetros cinéticos en cada caso para discutir la influencia de L^2 en estos. Luego se analizarán estos datos en común con otros sistemas $\{MNO\}^6/\{MNO_2\}$ para establecer tendencias generales.



3.6.1. Estudios termodinámicos. Determinaciones de K_{eq}

En las secciones 2.5 y 3.5 se han descrito los espectros UV-vis de los nitrocomplejos y los nitrosilos sintetizados. Aprovechando las diferencias que presentan, se llevaron a cabo mediciones de absorbancia de mezclas $[Ru(tpm)(L^2)NO]^{3+}/[Ru(tpm)(L^2)NO_2]^+$ de diferente pH equilibradas térmicamente para hallar las constantes K_{eq} mediante quimiometría (**Figura 3.75** y **Tabla 3.27**). Una vez halladas, se pueden calcular los valores de $pH_{50:50}$ según la Ecuación 2.18. En todos los casos, la obtención de conjuntos de espectros que presentan puntos isosbéticos indica una conversión limpia entre el nitrosonio y el nitrocomplejo.

De la misma manera que ocurre para los sistemas $[1\text{-NO}]^{3+}/[1\text{-NO}_2]^+$, $[2\text{-NO}]^{3+}/[2\text{-NO}_2]^+$ y $[3\text{-NO}]^{3+}/[3\text{-NO}_2]^+$,⁸⁰ existe una fuerte dependencia de la posición de equilibrio con la identidad del coligando L^2 . A medida que este se vuelve globalmente menos donador ($MeObpy \rightarrow bpy \rightarrow bpym$), se observa que la K_{eq} es mayor, y el $pH_{50:50}$, menor. Esta variación es coherente con lo esperado si se considera el mayor carácter de nitrosonio que presenta el nitrosilo conforme se avanza en esa dirección, debido a la menor retrodonación del metal hacia este. Mientras mayor sea el carácter de NO^+ , el ataque nucleofílico por parte de OH^- se verá más favorecido y ocurrirá a un pH menor. Al igual que para la serie basada en $L^3 = Me_3[9]aneN_3$ (**Tabla 2.21**), existe una correlación entre pK_{eq} y el potencial de la primera reducción, E^0_{67} , sugiriendo que mientras la esfera de coligandos sea similar, la tendencia al ataque nucleofílico depende proporcionalmente de la densidad electrónica en el fragmento $\{RuNO\}$ (**Figura 3.76**).

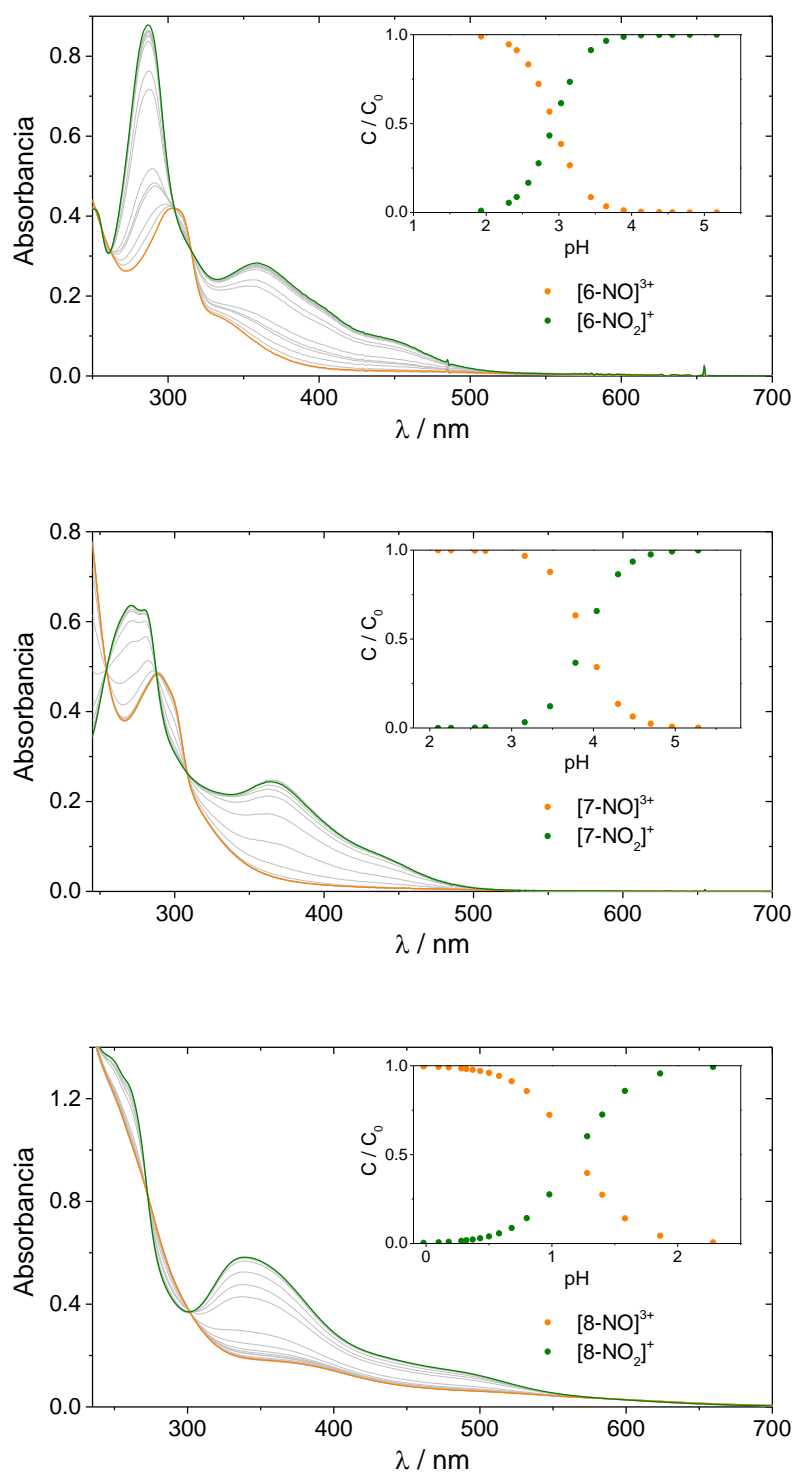


Figura 3.75. Espectros UV-vis de mezclas $[\text{6-NO}]^{3+}/[\text{6-NO}_2]^+$ (arriba), $[\text{7-NO}]^{3+}/[\text{7-NO}_2]^+$ (centro) y $[\text{8-NO}]^{3+}/[\text{8-NO}_2]^+$ (abajo) en medio acuoso. En colores se muestran los espectros puros deconvolucionados por análisis global de los espectros en gris. Condiciones: $c_0 = 3,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ (arriba), $2,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ (centro), $4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$ (abajo), $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$. Recuadros: grado de disociación vs. pH.

Tabla 3.27. Valores de K_{eq} y pH equimolar determinados para los sistemas $[6-NO]^{3+}/[6-NO_2]^+$, $[7-NO]^{3+}/[7-NO_2]^+$ y $[8-NO]^{3+}/[8-NO_2]^+$ a $T = 298\text{ K}$, $I = 1,0\text{ M}$ (NaCl).

Compuesto	K_{eq} / M^{-2}	$\text{pH}_{50:50}$
$[8-NO]^{3+}$	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{25}$	$1,19 \pm 0,03$
$[6-NO]^{3+}$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{22}$	$2,9 \pm 0,1$
$[7-NO]^{3+}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{20}$	$3,90 \pm 0,02$

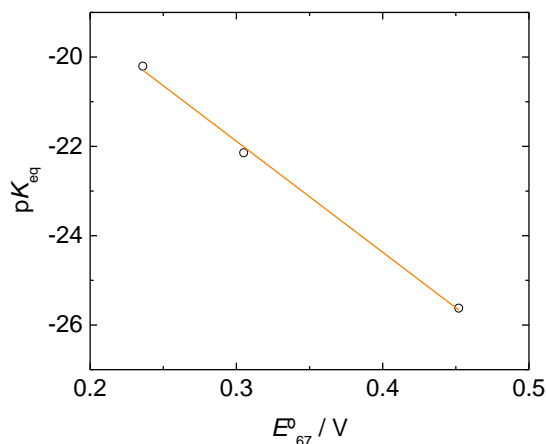


Figura 3.76. Correlación entre pK_{eq} y E^0_{67} para los sistemas $[6-NO]^{3+}$ a $[8-NO]^{3+}$ ($I = 1,0\text{ M}$ NaCl, $T = 298\text{ K}$, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $\text{pK}_{eq} = -(25 \pm 1)\text{ V}^{-1} E^0_{67} - (14,4 \pm 0,4)$, $R^2 = 0,9963$ (línea anaranjada).

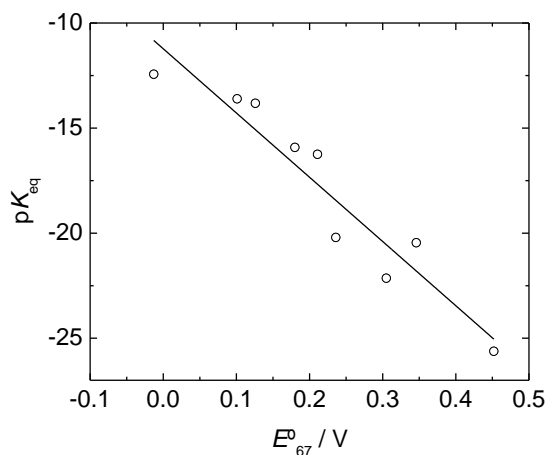


Figura 3.77. Correlación entre pK_{eq} y E^0_{67} para los sistemas $[1-NO]^{3+}$ a $[8-NO]^{3+}$ y $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{phen})(\text{NO})]^{3+}$ ($I = 1,0\text{ M}$ NaCl, $T = 298\text{ K}$, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $\text{pK}_{eq} = -(31 \pm 4)\text{ V}^{-1} E^0_{67} - (11 \pm 1)$, $R^2 = 0,8924$ (línea negra).

Si se contemplan los datos pertenecientes a otras familias, la correlación lineal no es tan clara, aunque sí puede observarse una tendencia (**Figura 3.77**, las barras de error en pK_{eq} en cada punto son muy pequeñas en comparación con la dispersión de valores). Esto indica que la esfera de

coligandos tiene una influencia específica en el equilibrio $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}_2\}$ o en la tendencia a reducirse del nitrosilo, independientemente del carácter electrofílico del ligando NO^+ resultante de la capacidad donora/aceptora global en cada caso. Esto podría estar relacionado con la diferente energía de solvatación de los productos de cada proceso ($\{\text{RuNO}\}^7$, un catión divalente en el caso de la reducción, y $\{\text{RuNO}_2\}$, un catión monovalente producto del ataque de OH^-).

3.6.2. Estudios cinéticos. Determinaciones de k_{OH} , k_1 y parámetros de activación

En la **Figura 3.78** se muestran los cambios espectrales que ocurren a lo largo de la interconversión nitrosonio/nitro para los sistemas $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$. La variación espectral es la misma en cada caso que la encontrada para las mezclas de la **Figura 3.75**, asegurando que ocurre únicamente el proceso de la Ecuación 2.17. Esto permite ajustar los perfiles de concentración vs. tiempo de las especies intervinientes que se ven en los recuadros.

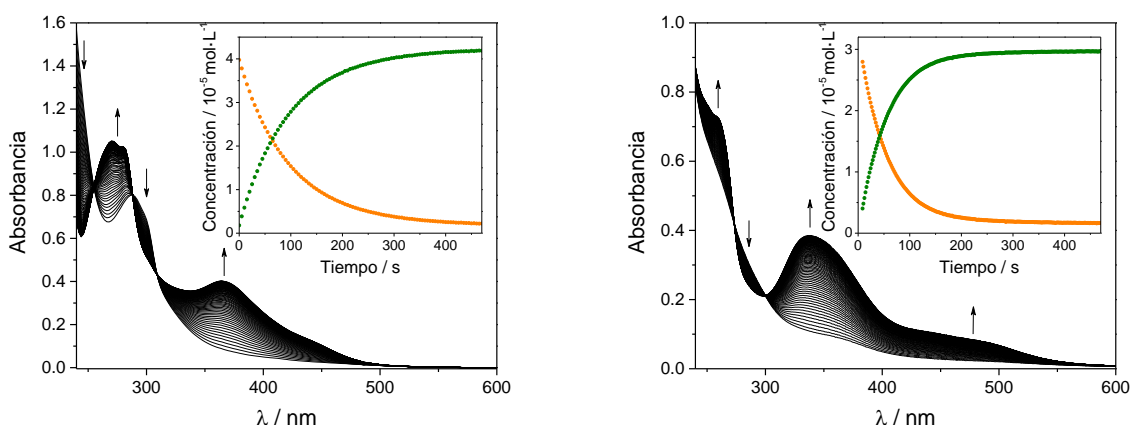


Figura 3.78. Cambios espectrales correspondientes a la conversión $[\text{7-NO}]^{3+} \rightarrow [\text{7-NO}_2]^+$ (izquierda, pH = 6,00, $c_0 = 4,4 \times 10^{-5} \text{ M}$) y $[\text{8-NO}]^{3+} \rightarrow [\text{8-NO}_2]^+$ (derecha, pH = 3,40, $c_0 = 3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$). Recuadros: perfiles de concentración en función del tiempo, ajustados mediante la deconvolución de los espectros mezcla a partir de los espectros puros de cada especie. Condiciones: $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$.

Tabla 3.28. Parámetros cinéticos y termodinámicos correspondientes al proceso de la Ecuación 2.17 para los complejos de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)\text{NO}]^{3+}$. Condiciones: $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$.

Compuesto	$K_{\text{eq}} / \text{M}^{-2}$	$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K_{\text{IP}} / \text{M}^{-1}$	k_1 / s^{-1}	τ / ns
$[\text{8-NO}]^{3+}$	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{25}$	$(9,5 \pm 2,7) \times 10^8$	$(2,1 \pm 0,1)$	$(4,6 \pm 0,7) \times 10^8$	$2,2 \pm 0,3$
$[\text{6-NO}]^{3+}$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{22}$	$(2,7 \pm 0,8) \times 10^6$	$(2,1 \pm 0,1)$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^6$	760 ± 120
$[\text{7-NO}]^{3+}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{20}$	$(9,7 \pm 3,3) \times 10^5$	$(2,2 \pm 0,1)$	$(4,4 \pm 0,6) \times 10^5$	2260 ± 330

Como ya vimos para $[\text{5-NO}]^{3+}$, recurriendo al seguimiento espectrofotométrico de soluciones reguladas a distintos pH se puede construir la dependencia de la constante de pseudo-primer orden con la concentración del nucleófilo, hallando la información de la **Figura 3.79**. Para extraer las constantes cinéticas se utilizó el modelo biparamétrico presentado anteriormente. Los valores de K_{eq} mostrados en la **Tabla 3.28** son los hallados a partir de las medidas de equilibrio, debido a que si bien también es posible obtener K_{eq} del ajuste no lineal de las curvas k_{obs} vs. $[\text{OH}^-]$,

la incerteza asociada es mucho mayor. Conociendo k_{OH} en cada caso y modelando K_{IP} , es posible calcular k_1 (Tabla 3.28).

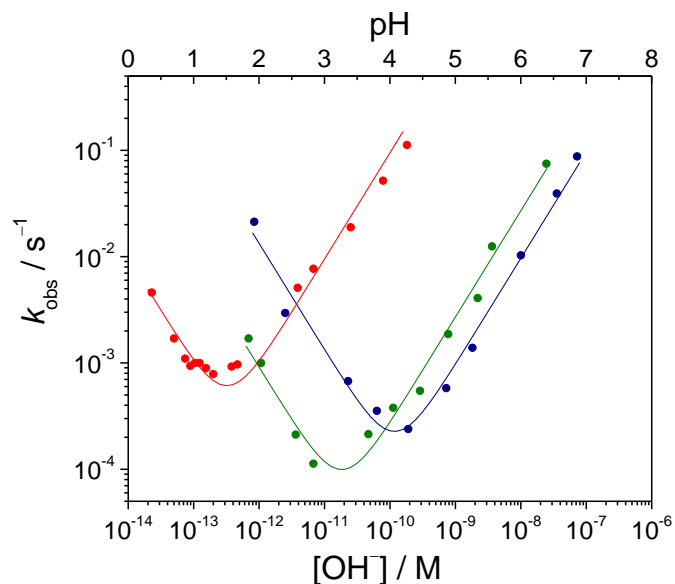


Figura 3.79. Dependencia de las constantes de pseudo-primer orden (k_{obs}) con $[OH^-]$ y ajustes no lineales de la Ecuación 2.23 en rojo (bpy), verde (bpy) y azul (MeObpy); los parámetros ajustados se muestran en la Tabla 3.28. Condiciones: $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K.

El reemplazo del coligando L^2 tiene un enorme efecto en la cinética de la reacción. La tendencia que se observa en la tabla es que a medida que decrece el carácter donador global de L^2 , la reactividad electrofílica es más pronunciada, barriendo varios órdenes de magnitud en los tiempos característicos del par de encuentro: desde ca. 2 ns para $[8-NO^{3+} \cdot OH^-]$ hasta ca. 2 μs para $[7-NO^{3+} \cdot OH^-]$, con una enorme variación entre $[8-NO^{3+}]$ y $[6-NO^{3+}]$ comparada con la diferencia entre $[6-NO^{3+}]$ y $[7-NO^{3+}]$. Se continuará esta discusión en la siguiente sección al estudiar la electroquímica de estos nitrosilos.

En la Tabla 3.29 se muestran los parámetros de activación para los complejos de fórmula $[Ru(tpm)(L^2)NO]^{3+}$, obtenidos a partir de los gráficos de Eyring presentados en la Figura 3.80 (asociados a k_1 , la constante de adición nucleofílica dentro del par de encuentro).

Respecto a la entropía de activación, ΔS^\ddagger , se aprecian valores positivos relativamente altos. Como se comentó en el Capítulo 2 para $[5-NO]^{3+}$, esto es aparentemente contrario a lo esperado para el paso elemental postulado, en el que el par de encuentro reacciona para dar lugar al intermediario con HNO_2 coordinado, ocurriendo una aparente disminución de los grados de libertad del sistema. No obstante, no debe perderse de vista que se trata de especies cargadas en medio acuoso, por lo que la reorganización del solvente también impacta en el valor de ΔS^\ddagger medido. En este sentido y considerando la información experimental, el número de microestados posibles para las posiciones de las moléculas de agua en la esfera de solvatación aumentaría conforme se alcanza el estado de transición postulado, ya que se trata ahora de un único ente (en contraposición, los reactivos se solvataban individualmente, y en particular OH^- ordena fuertemente su esfera de solvatación).

Analizando la variación del ΔS^\ddagger en función del ligando L^2 , no hay diferencias significativas entre los valores, ni la variación relativa es demasiado grande, por lo que es difícil establecer una tendencia, sobre todo considerando que no se conoce la naturaleza exacta del estado de transición. De existir una tendencia, esta sería muy sutil, y se requeriría disminuir el error en las determinaciones para concluir acerca de la influencia de L^2 . Sin embargo, esta baja diferencia relativa entre los valores de ΔS^\ddagger nos permite extraer más información del resto de los datos, como veremos a continuación.

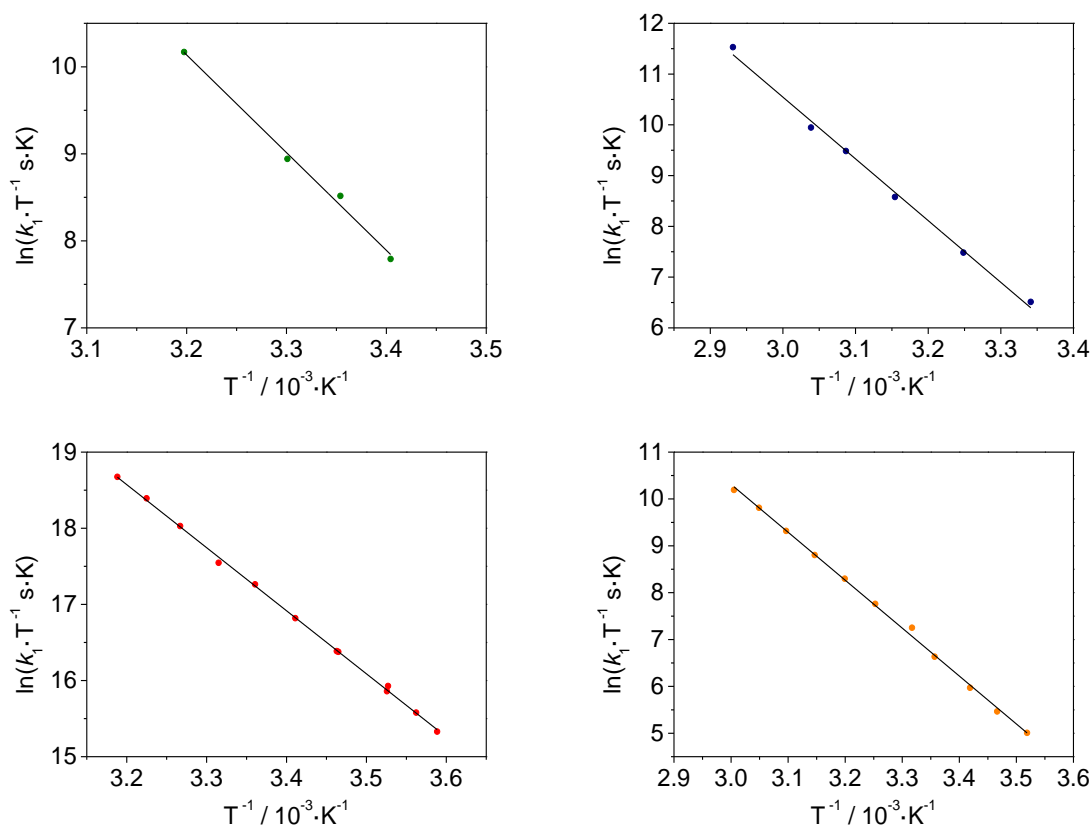


Figura 3.80. Gráficos de Eyring para $[6\text{-NO}]^{3+}$ (arriba, verde), $[7\text{-NO}]^{3+}$ (arriba, azul), $[8\text{-NO}]^{3+}$ (abajo, rojo), y $[3\text{-NO}]^{3+}$ (abajo, anaranjado).

Tabla 3.29. Parámetros de activación correspondientes a k_1 para los complejos de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)\text{NO}]^{3+}$.

Compuesto	$\Delta H^\ddagger(k_1) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger(k_1) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$[8\text{-NO}]^{3+}$	69 ± 1	177 ± 1
$[6\text{-NO}]^{3+}$	93 ± 5	185 ± 8
$[7\text{-NO}]^{3+}$	101 ± 3	194 ± 10

La situación para ΔH^\ddagger es diferente. Existe una tendencia claramente decreciente en el sentido $\text{MeObpy} \rightarrow \text{bpy} \rightarrow \text{bpym}$. Para poder racionalizarla resulta conveniente antes analizar en detalle los valores de la **Tabla 3.29**. Consideremos ahora la derivación de k_1 que surge de la teoría del estado de transición:

$$k_1 = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad 3.2$$

A una misma temperatura, es posible evaluar el impacto que tiene la variación de los factores entrópico y entálpico en k_1 conforme cambiamos de ligando L^2 . A $T = 298$ K, el factor entrópico contribuye a k_1 7,7 veces más para $[7\text{-NO}]^{3+}$ que para $[8\text{-NO}]^{3+}$ (quien presenta el menor valor de ΔS^\ddagger), y 2,6 veces más para la comparación relativa entre $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[8\text{-NO}]^{3+}$. Considerando el factor entálpico, en cambio, la velocidad se ve aumentada $4,1 \times 10^5$ veces en $[8\text{-NO}]^{3+}$ respecto de $[7\text{-NO}]^{3+}$ (quien presenta el mayor valor de ΔH^\ddagger), y 25 veces en $[6\text{-NO}]^{3+}$ contra $[7\text{-NO}]^{3+}$. Analizando estas diferencias relativas y los valores de k_1 hallados (**Tabla 3.28**), es posible concluir que el factor entálpico es el predominante, es decir, la mayor componente que impacta en la variación relativa en k_1 . Como consecuencia, k_1 es 3 veces mayor para $[6\text{-NO}]^{3+}$ que para $[7\text{-NO}]^{3+}$, y 1000 veces mayor para $[8\text{-NO}]^{3+}$ que para $[7\text{-NO}]^{3+}$.

Este panorama puede aclararse si se grafican los valores de ΔH^\ddagger vs. E_{67}^0 para esta familia. De hecho, existe una correlación entre ellos (**Figura 3.81**, izquierda):

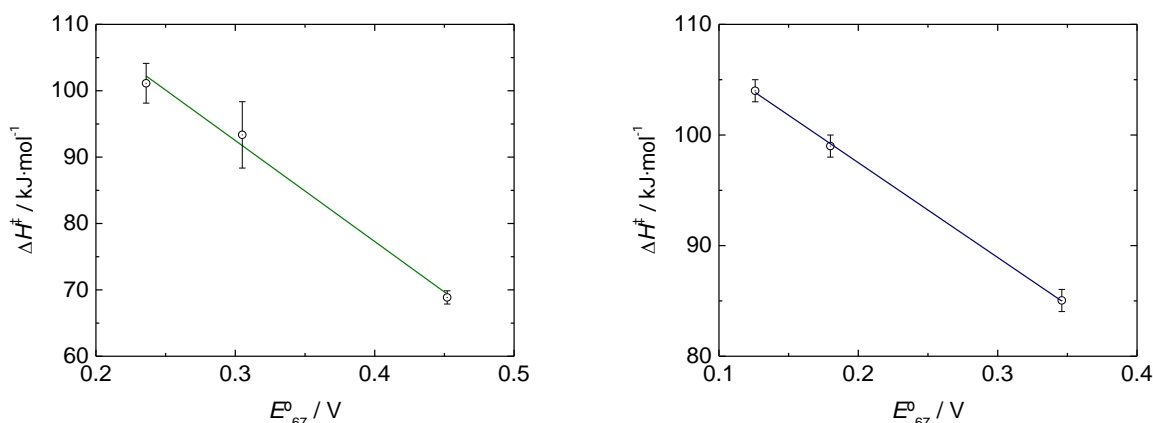


Figura 3.81. Izquierda: Correlación entre ΔH^\ddagger y E_{67}^0 para los sistemas $[6\text{-NO}]^{3+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $\Delta H^\ddagger = -(152 \pm 13) \text{ V}^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} E_{67}^0 - (138 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R^2 = 0,9856$ (línea verde). Derecha: Correlación entre ΔH^\ddagger y E_{67}^0 para los sistemas $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{phen})(\text{NO})]^{3+}$, $[2\text{-NO}]^{3+}$ y $[3\text{-NO}]^{3+}$ ($I = 1,0$ M NaCl, E vs. Ag/AgCl/NaCl 3M). Ecuación del ajuste lineal: $\Delta H^\ddagger = -(86 \pm 2) \text{ V}^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} E_{67}^0 - (115 \pm 1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R^2 = 0,9992$ (línea azul).

Tabla 3.30. Parámetros de activación correspondientes a k_1 para los complejos de fórmula $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(L^2)\text{NO}]^{3+}$.

Compuesto	k_1 / s^{-1}	$\Delta H^\ddagger (k_1) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger (k_1) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Ref
$[3\text{-NO}]^{3+}$ ($L^2 = \text{bpym}$)	$(5,55 \pm 0,08) \times 10^5$	85 ± 1	143 ± 1	Este trabajo
$[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{phen})(\text{NO})]^{3+}$	$(3,84 \pm 0,01) \times 10^3$	99 ± 1	153 ± 4	105
$[2\text{-NO}]^{3+}$ ($L^2 = \text{MeObpy}$)	$(1,45 \pm 0,02) \times 10^3$	104 ± 1	164 ± 4	105

En la misma figura (derecha) y en la **Tabla 3.30** se presentan los resultados para una familia basada en $\text{L}^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$,¹⁰⁵ completados para esta tesis, en la cual la situación es similar. Aunque en este caso las diferencias en ΔS^\ddagger sí resultan significativas, nuevamente la diferencia relativa es baja, por lo que la variación del factor entrópico no es grande y su impacto en la variación de la constante de velocidad es mucho menor que el del factor entálpico, al igual que ocurre en la familia con $\text{L}^3 = \text{tpm}$.

Las correlaciones presentadas parecen indicar que, dentro de una misma familia con el mismo ligando L^3 , cuanto más bajo en energía se encuentra el LUMO (receptor del par de electrones del nucleófilo), medido en términos de E_{67}^0 , más favorecida se ve la reacción. Es decir, conforme L^2 se hace globalmente menos donador, se favorece la adición nucleofílica desde el punto de vista entálpico, con un notable efecto de aumento en la velocidad de reacción. Esto sugiere que también existen correlaciones entre k_1 y E_{67}^0 , que exploraremos a continuación.

Considerando lo analizando anteriormente para conjuntos de compuestos restringidos a una misma familia, tanto la termodinámica como la cinética de la adición nucleofílica se ven favorecidas en el mismo sentido y pueden racionalizarse en términos de E_{67}^0 . Sin embargo, cuando se mezclan resultados de parámetros de activación de diversas familias, no se obtienen tendencias concluyentes. Esto indicaría que realizar predicciones generales para estos parámetros únicamente en base a la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ significa una sobresimplificación del problema, probablemente existiendo características estructurales particulares con cierta influencia en los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger por separado. Como ya se mencionó en la Sección 3.6.1, la solvatación podría tener un papel central aquí. En la próxima sección se realizará un análisis similar considerando únicamente k_1 , en la cual encontraremos distintas relaciones lineales de energía libre contra E_{67}^0 .

3.6.3. La influencia de los coligandos en la reactividad: comparaciones generales y relaciones lineales de energía libre (LFERs)

En la **Figura 3.82** se superponen los gráficos k_{obs} vs. $[\text{OH}^-]$ de la familia $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})]^{3+}$ con el de $[\text{5-NO}]^{3+}$ en escala logarítmica doble (resultados en **Tabla 3.31**). Así como en este conjunto de compuestos la variabilidad tanto en velocidad como en posición del equilibrio de adición de OH^- es sustancial, si consideramos más ejemplos se encuentran diferencias aún mayores. En un trabajo publicado¹²⁸ en 2002 se establecieron relaciones lineales de energía libre entre E_{67}^0 , un parámetro termodinámico representando la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$, y k_1 , la constante de velocidad específica de adición nucleofílica en el par de encuentro, abarcando una gran variedad de ejemplos de complejos $\{\text{RuNO}\}^6$ (**Figura 3.83**). Estas relaciones cuantifican la dependencia de la reactividad electrofílica con la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$, y pueden encontrarse siempre que se trate del mismo mecanismo.

Si superponemos los nuevos ejemplos a los de la relación **A** (es decir, exceptuando a los compuestos *trans*- $[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{X})(\text{NO})]^{n+}$ de la serie **B**), se obtiene un gráfico como el de la **Figura 3.84** (los datos de E_{67}^0 se discuten en las próximas secciones)⁷. La pendiente en el nuevo conjunto es $(20,5 \pm 1,1) \text{ V}^{-1}$, y no presenta diferencias significativas con la anterior, $(20,2 \pm 0,7) \text{ V}^{-1}$. Ambas

⁷Se utilizaron los E_{67}^0 ajustados mediante Nernst a partir de experimentos de EEQ (en lugar de los extraídos a partir de voltametrías) para los compuestos $[\text{5-NO}]^{3+}$ a $[\text{7-NO}]^{3+}$.

son cercanas a $F/2RT$ ($19,5 \text{ V}^{-1}$), donde este valor es el predicho para $\ln k_{\text{et}}$ vs. ΔE° en transferencias de un electrón por esfera externa para cuplas cruzadas.^{187, 188} Esto manifiesta la similitud entre los procesos de adición nucleofílica y reducción de especies $\{\text{RuNO}\}^6$, ya que comprenden coordenadas de reacción similares (por ejemplo, la disminución de θ_{RuNO}), siendo la principal diferencia la formación de un enlace N-O, que se encuentra ausente en la reducción.

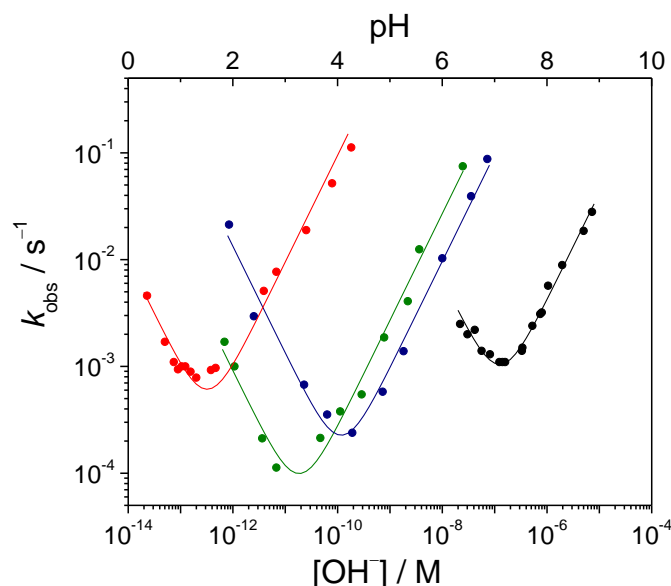


Figura 3.82. Dependencia de las constantes de pseudo-primer orden (k_{obs}) con $[\text{OH}^-]$ y ajustes no lineales de la Ecuación 2.23 en rojo ($[\text{8-NO}]^{3+}$), verde ($[\text{6-NO}]^{3+}$), azul ($[\text{7-NO}]^{3+}$) y negro ($[\text{5-NO}]^{3+}$); los parámetros ajustados se muestran en la **Tabla 3.31**. Condiciones: $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$.

Tabla 3.31. Parámetros cinéticos y termodinámicos correspondientes al proceso de la Ecuación 2.2 para los complejos de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)\text{NO}]^{3+}$. Condiciones: $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$.

Compuesto	$K_{\text{eq}} / \text{M}^{-2}$	$k_{\text{OH}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K_{\text{IP}} / \text{M}^{-1}$	k_1 / s^{-1}
$[\text{8-NO}]^{3+}$	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{25}$	$(9,5 \pm 2,7) \times 10^8$	$(2,1 \pm 0,1)$	$(4,6 \pm 0,7) \times 10^8$
$[\text{6-NO}]^{3+}$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{22}$	$(2,7 \pm 0,8) \times 10^6$	$(2,1 \pm 0,1)$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^6$
$[\text{7-NO}]^{3+}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{20}$	$(9,7 \pm 3,3) \times 10^5$	$(2,2 \pm 0,1)$	$(4,4 \pm 0,6) \times 10^5$
$[\text{5-NO}]^{3+}$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^{13}$	$(4,2 \pm 0,4) \times 10^3$	$(2,0 \pm 0,1)$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^3$

En la publicación original se habían apartado los compuestos de fórmula $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{X})(\text{NO})]^{n+}$ (relación **B**) debido a que la orientación de los ligandos piridina introducía un efecto de impedimento estérico ante el ataque de OH^- al NO^+ coordinado, producto de la inclinación de sus planos respecto del ecuatorial.¹⁸⁹ Esta era una posible explicación para que las velocidades de reacción sean menores que las esperadas para esta familia, de acuerdo con los ajustes de la **Figura 3.83**.

Del mismo modo, si ahora separamos los datos por familia (considerando, por un lado, los compuestos basados en $\text{L}^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3 + [\text{5-NO}]^{3+}$, y por el otro, los que contienen $\text{L}^3 = \text{tpm}$), parece existir una relación lineal diferente para cada conjunto de compuestos (ajustes **C** y **D** en la **Figura 3.85**), donde en particular la familia $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3 + [\text{5-NO}]^{3+}$ (en azul) presenta menores k_1

que la serie **A**, y la de tpm (rojo), mayores. Utilizando un argumento similar al de las tetrapiridinas de rutenio, en la **Figura 3.86** se presentan modelos de espacio lleno de ejemplos de estas familias, donde puede observarse que el ligando “NO” se encuentra mucho más expuesto al medio en la familia de tpm que en la familia de $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$, alcanzando una situación intermedia en $[\text{5-NO}]^{3+}$. A su vez, ambas familias presentan mayores pendientes que la serie **A**, indicando que la velocidad de ataque nucleofílico es más susceptible a cambios en la densidad electrónica en $\{\text{RuNO}\}$ respecto de aquel conjunto de compuestos.

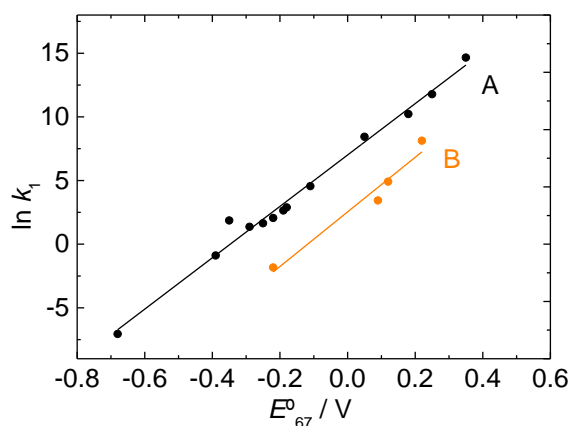


Figura 3.83. LFERs de $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 para la serie de complejos listada.⁷¹ Ecuaciones de los ajustes lineales: A: $\ln k_1 = (20,2 \pm 0,7) \text{ V}^{-1} + 7,0 \pm 0,2$, $R^2 = 0,9851$; B: $\ln k_1 = (21 \pm 3) \text{ V}^{-1} + 2,5 \pm 0,5$, $R^2 = 0,9422$.

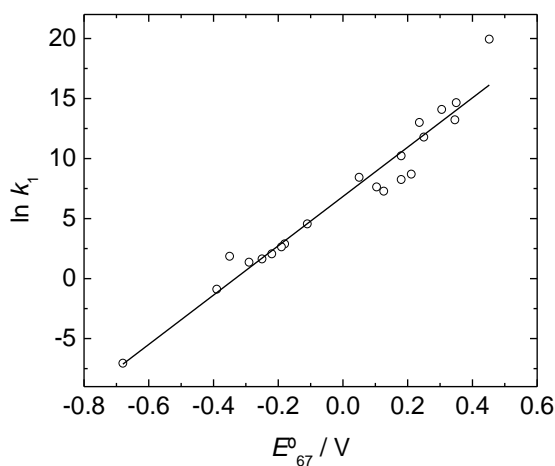


Figura 3.84. LFER de $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 para la serie A más los compuestos $[\text{1-NO}]^{3+}$ a $[\text{3-NO}]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{phen})(\text{NO})]^{3+}$ y $[\text{5-NO}]^{3+}$ a $[\text{8-NO}]^{3+}$. Ecuación del ajuste lineal: $\ln k_1 = (20,5 \pm 1,1) \text{ V}^{-1} + 6,8 \pm 0,3$, $R^2 = 0,9453$.

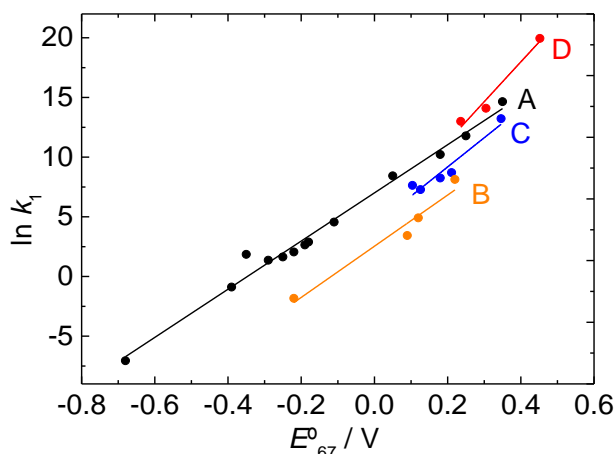


Figura 3.85. LFERs de $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 para las series A y B⁷¹ (negro y anaranjado), los compuestos [1-NO]³⁺ a [3-NO]³⁺, [Ru(Me₃[9]aneN₃)(phen)(NO)]³⁺ y [5-NO]³⁺ (azul, serie C) y los compuestos [6-NO]³⁺ a [8-NO]³⁺ (rojo, serie D). Ecuaciones de los nuevos ajustes lineales: C: $\ln k_1 = (24 \pm 4) \text{ V}^{-1} + 4,3 \pm 0,8$, $R^2 = 0,9075$; D: $\ln k_1 = (33 \pm 6) \text{ V}^{-1} + 5 \pm 2$, $R^2 = 0,9418$.

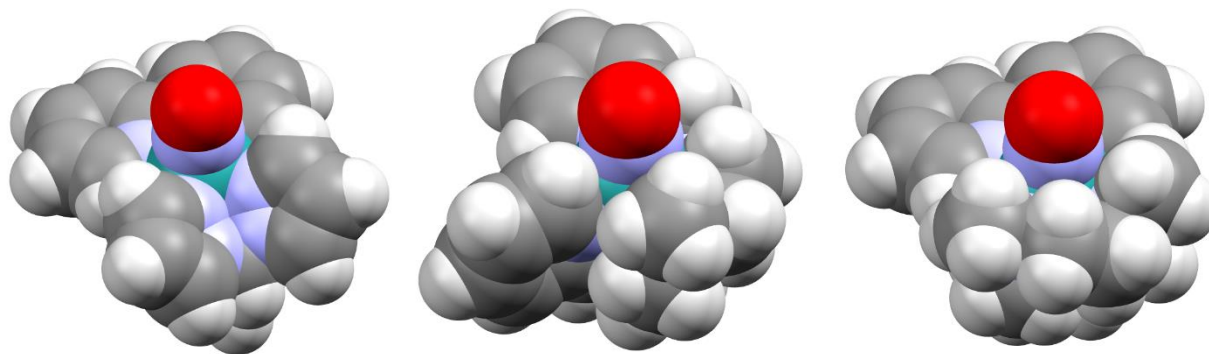


Figura 3.86. Estructuras optimizadas por DFT (modelos de espacio lleno) de [6-NO]³⁺ (izquierda), [5-NO]³⁺ (centro) y [1-NO]³⁺ (derecha) en agua (PCM), al nivel de teoría B3LYP/def2TZVP.

3.7. Caracterización electroquímica de especies [Ru(tpm)(L²)(NO)]³⁺

En esta sección y las siguientes se estudiarán los estados reducidos de los nitrosilos [6-NO]³⁺ a [8-NO]³⁺. Comenzaremos con la presentación de los experimentos de CV/SWV para luego caracterizar las especies {RuNO}⁷, {RuNO}⁸ y {RuHNO} mediante EEQ y cálculos (TD)DFT. Por último, se buscará comparar la acidez de HNO coordinado entre estas especies y contra las estudiadas anteriormente.

3.7.1. Caracterización por voltametría cíclica / de onda cuadrada

En la publicación original concerniente a [6-NO]³⁺,¹³⁰ se estudiaron los procesos {RuNO}⁶ → {RuNO}⁷ (ACN y agua) y {RuNO}⁷ → {RuNO}⁸ (ACN) por voltametría cíclica, encontrando $E_{67}^0 = 0,60 \text{ V}$ (ACN); $0,31 \text{ V}$ (agua) y el pico catódico de una onda irreversible correspondiente a la 2da reducción en ACN en $-0,2 \text{ V}$. Más adelante (Sección 3.8) se retomará esta caracterización presentando los avances en el estudio de los procesos de obtención de las especies {RuNO}⁸ y

$\{\text{RuHNO}\}$ en agua. Nos concentraremos ahora en la caracterización análoga para los nuevos compuestos $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$.

En el panel izquierdo de la **Figura 3.87** se presenta la CV de $[\text{8-NO}]^{3+}$ en ACN, de donde se extrae $E_{67}^0 = 0,744 \text{ V}$ como $E_{1/2}$. En experimentos exploratorios sucesivos barriendo potenciales catódicos se observó una onda (irreversible) que podría ser asignada a la 2da reducción, pero la forma de la voltametría dificulta una referenciación adecuada. En vez, se determinó este potencial mediante SWV (**Figura 3.87**, panel derecho), en donde sí pudieron observarse ambas reducciones en el mismo experimento. De aquí se extraen $E_{67}^0 = 0,721 \text{ V}$ (similar al determinado mediante CV) y $E_{78}^0 = -0,103 \text{ V}$. En agua, se observa la primera reducción como una onda reversible en $E_{67}^0 = 0,452 \text{ V}$ (**Figura 3.88**). La diferencia de ca. $0,29 \text{ V}$ se debe a la mayor constante dieléctrica del agua, solvente en el cual la especie $[\text{8-NO}]^{3+}$ se estabiliza más que $[\text{8-NO}]^{2+}$ en términos relativos, comparado contra la reducción en ACN.

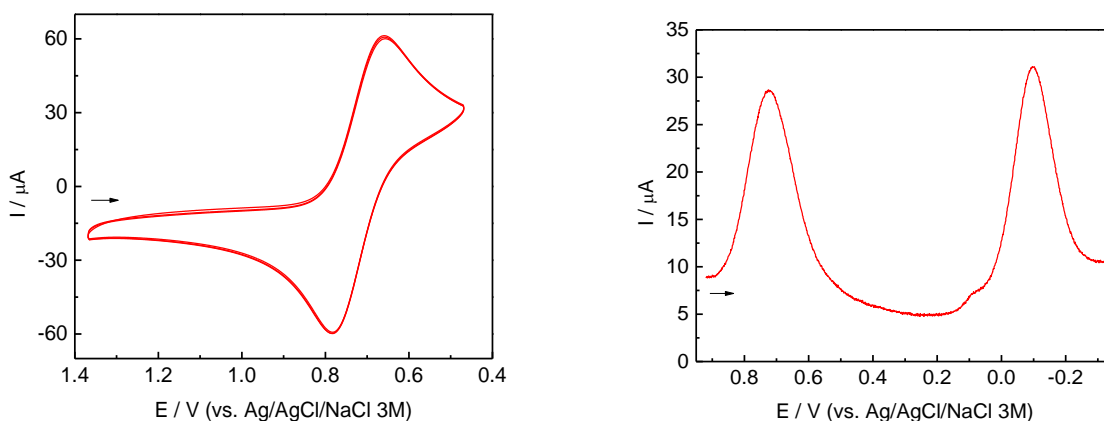


Figura 3.87. Izquierda: voltametría cíclica de $[\text{8-NO}]^{3+}$ en ACN ($I = 0,1 \text{ M TBAPF}_6$, $T = 298 \text{ K}$, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), $E_{67}^0 = 0,744 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3M . Derecha: voltametría de onda cuadrada (mismas condiciones), $E_{67}^0 = 0,721 \text{ V}$ y $E_{78}^0 = -0,103 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3M .

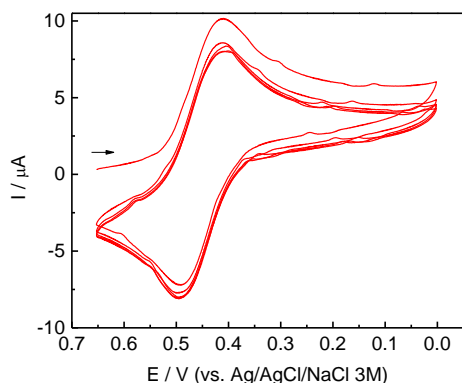


Figura 3.88. Voltametría cíclica de $[\text{8-NO}]^{3+}$ en agua ($\text{HCl } 1,5 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), $E_{67}^0 = 0,452 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/NaCl 3M .

Con respecto a $[7\text{-NO}]^{3+}$, en la **Figura 3.89** se muestra la CV en ACN presentando una onda reversible con $E_{67}^{\circ} = 0,489$ V, un potencial mucho menor que el de $[6\text{-NO}]^{3+}/[8\text{-NO}]^{3+}$ debido la presencia de sustituyentes donores en el ligando MeObpy. En la **Figura 3.90** se expone el mismo proceso medido en agua (izquierda, $E_{67}^{\circ} = 0,236$ V), observándose también el pico catódico de una onda irreversible correspondiente a la 2da reducción en $-0,185$ V (derecha).

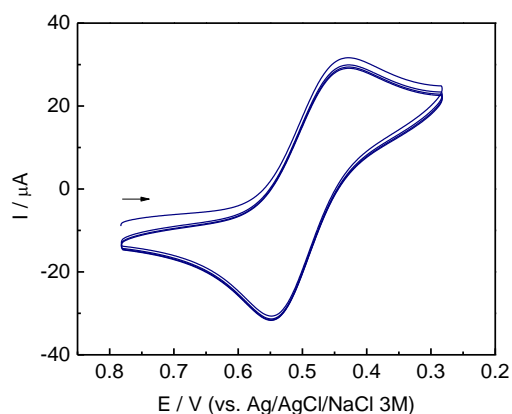


Figura 3.89. Voltametría cíclica de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en ACN ($I = 0,1$ M TBAPF₆, $T = 298$ K, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), $E_{67}^{\circ} = 0,452$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M.

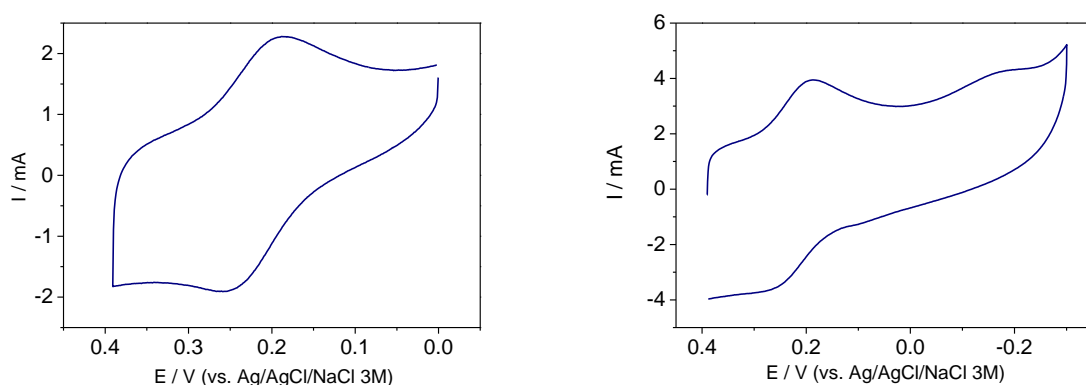


Figura 3.90. Izquierda: voltametría cíclica de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en agua (HCl 0,1 M, $I = 1,0$ M NaCl, $T = 298$ K, velocidad de barrido: 25 mV s^{-1}), $E_{67}^{\circ} = 0,223$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M. Derecha: a 100 mV s^{-1} mostrando el pico catódico de la 2da reducción.

El conjunto de datos recopilados permite completar la información de la **Tabla 3.32**. Observando estos valores puede notarse que la diferencia en E_{67}° entre $[8\text{-NO}]^{3+}$ y $[6\text{-NO}]^{3+}$ es mayor que entre $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[7\text{-NO}]^{3+}$, independientemente del medio, lo que es coherente con las grandes diferencias en reactividad electrofílica analizadas en las secciones anteriores.

También, comparando de forma más general la electroquímica de esta nueva familia con la de la basada en $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$,^{80, 85} en la cual las ondas correspondientes a los procesos $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8$ en medio orgánico presentaban características reversibles, puede concluirse que las especies más reducidas con tpm exhiben un peor comportamiento, evidenciándose en la

irreversibilidad de las ondas y en otros signos de descomposición, como la aparición de nuevas ondas luego de la reducción. Se continuará esta discusión en las secciones siguientes.

Tabla 3.32. Potenciales de reducción correspondientes al proceso $\{\text{RuNO}\}^6 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^7$ para los compuestos basados en $\text{L}^3 = \text{tpm}$.

Cupla	$E_{67}^\circ / \text{V (agua)}$	$E_{67}^\circ / \text{V (ACN)}$
$[\text{7-NO}]^{3+/2+}$	0,223	0,489
$[\text{6-NO}]^{3+/2+}$	0,310	0,600
$[\text{8-NO}]^{3+/2+}$	0,452	0,721

3.7.2. Espectroelectroquímica IR en ACN y cálculos de DFT

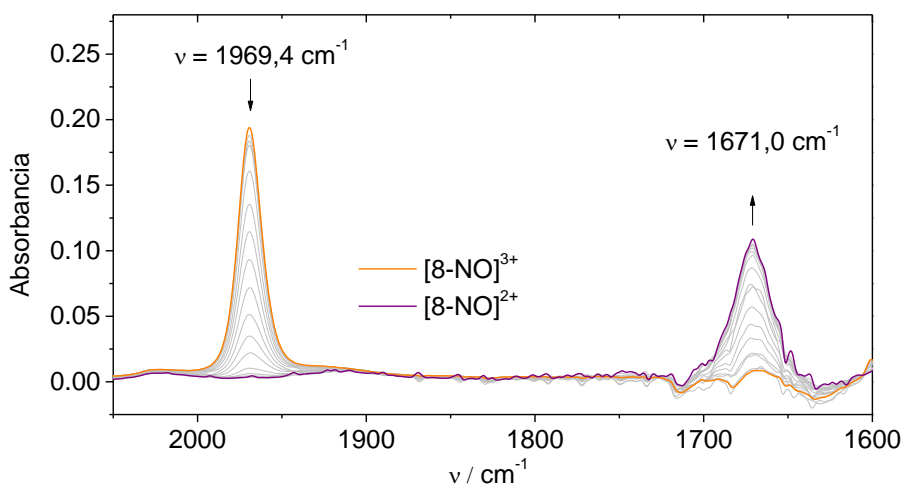


Figura 3.91. Exploración catódica por espectroelectroquímica IR de una solución de $[\text{8-NO}]^{3+}$ en ACN ($c_0 = 0,01 \text{ M}$, $I = 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, $T = 298 \text{ K}$).

En la **Figura 3.91** se presentan los espectros sucesivos correspondientes a la reducción de $[\text{8-NO}]^{3+}$ por un electrón. Conforme se electroliza a potenciales catódicos se observa la desaparición de la banda de estiramiento NO de $[\text{8-NO}]^{3+}$ ($\nu_{\text{NO}} = 1969,4 \text{ cm}^{-1}$) y la aparición de la de $[\text{8-NO}]^{2+}$ ($\nu_{\text{NO}} = 1671,0 \text{ cm}^{-1}$), en una conversión limpia. El gran corrimiento de $298,4 \text{ cm}^{-1}$ hacia menor energía del estiramiento NO es prácticamente equivalente al corrimiento observado para $[\text{6-NO}]^{3+/2+}$ mediante reducción química con $\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ en ACN, de 299 cm^{-1} (de 1959 a 1660 cm^{-1}).¹³⁰ Desplazamientos cercanos también han sido observados previamente para la reducción de otros complejos $\{\text{MNO}\}^6$ del grupo 8: 297 cm^{-1} para $[\text{1-NO}]^{3+}$,⁸⁶ 305 cm^{-1} para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ACN})(\text{NO})]^{3+}$,¹⁹⁰ 300 cm^{-1} para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{3+}$,¹⁹⁰ y 284 cm^{-1} para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.¹⁹¹ En todos los casos están relacionados con la población de un OM antiligante centrado principalmente en el NO, con cierta deslocalización sobre el metal, de forma similar a lo concluido para $[\text{4-NO}]^{2+}$ y $[\text{5-NO}]^{2+}$ en el Capítulo 2. Se retomará esta discusión en la próxima sección evaluando los espectros UV-Vis de las especies $\{\text{RuNO}\}^7$ electrogeneradas y sus espectros predichos mediante (TD)DFT.

En la **Tabla 3.19** se habían informado las frecuencias de estiramiento de NO de $[8\text{-NO}]^{3+}$ predichas mediante distintas combinaciones de bases, funcionales y medios. Para $[8\text{-NO}]^{2+}$, las frecuencias predichas mediante DFT (en agua) son 1748,0 (def2TZVP/B3LYP), 1683,0 (LanL2dz/CAM-B3LYP) y 1603,5-1607,4 (LanL2dz/B3LYP) cm^{-1} . Nuevamente, el funcional CAM-B3LYP es el que mejor predice la frecuencia encontrada experimentalmente mediante EEQ.

3.7.3. Espectroelectroquímica UV-vis en agua y cálculos de DFT

La transformación de $[6\text{-NO}]^{3+}$ a $[6\text{-NO}]^{2+}$ en agua ya se había seguido espectrofotométricamente,¹³⁰ confirmando la naturaleza del proceso de reducción por un electrón por coulombimetría. Este es totalmente reversible y la especie reducida puede almacenarse por varias horas bajo protección del O_2 y de la luz (la oxidación mediante O_2 del aire permite recuperar totalmente $[6\text{-NO}]^{3+}$, razón por la cual todas las EEQ reductivas deben realizarse bajo atmósfera inerte). Con este antecedente y los establecidos en secciones anteriores, se encaró la preparación electroquímica de las especies reducidas de los nuevos complejos $\{\text{RuNO}\}^6$ sintetizados. Los resultados se presentarán a continuación, secuenciados por complejo. Comenzaremos repitiendo la obtención de $[6\text{-NO}]^{2+}$ para luego explorar la siguiente reducción en diferentes condiciones de acidez del medio y obtener así los espectros de $[6\text{-HNO}]^{2+}$ y $[6\text{-NO}]^+.$ ⁸

En las siguientes figuras se muestran las EEQ medidas según el método **B** (ver Capítulo 7, sección 4.10) de los procesos reductivos de $[6\text{-NO}]^{3+}$ en medio ácido, y los espectros que surgen del ajuste de los datos a la ecuación de Nernst, junto a los espectros calculados por (TD)DFT. La variación espectral observada en la reducción de $[6\text{-NO}]^{3+}$ a $[6\text{-NO}]^{2+}$ (**Figura 3.92**) es idéntica a la encontrada previamente,¹³⁰ con un potencial (0,306 V) muy cercano al hallado por CV (0,31 V). El espectro experimental mantiene una buena semejanza con el calculado (**Figura 3.93**) (la asignación se analizará más adelante).

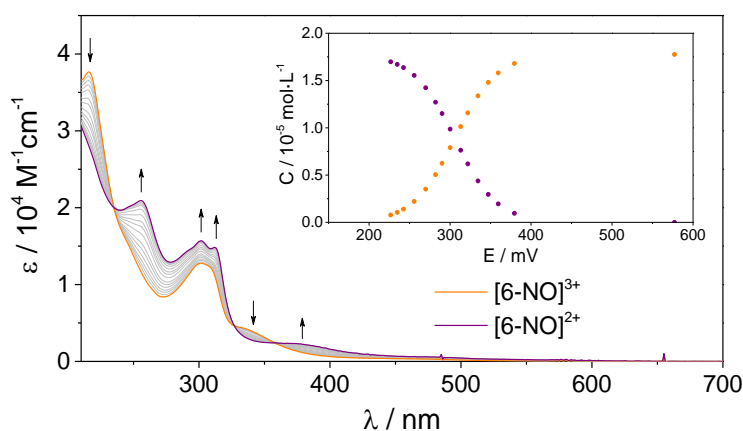


Figura 3.92. Espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[6\text{-NO}]^{3+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 1,8 \times 10^{-5}$ M, pH = 1,28, HClO_4 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67^\circ} = 0,306$ V.

⁸ En todos los casos se utilizó un código de colores por estado de oxidación independientemente del complejo, asignando anaranjado a $\{\text{RuNO}\}^6$, púrpura a $\{\text{RuNO}\}^7$, aguamarina a $\{\text{RuHNO}\}^8$ y vino a $\{\text{RuNO}\}^8$.

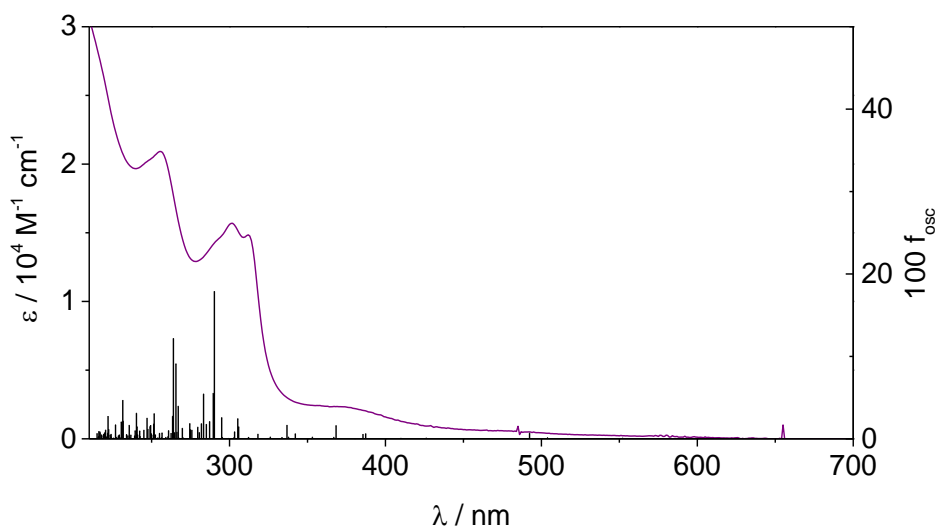


Figura 3.93. Espectro UV-Vis de $[\text{6-NO}]^{2+}$ en HClO_4 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

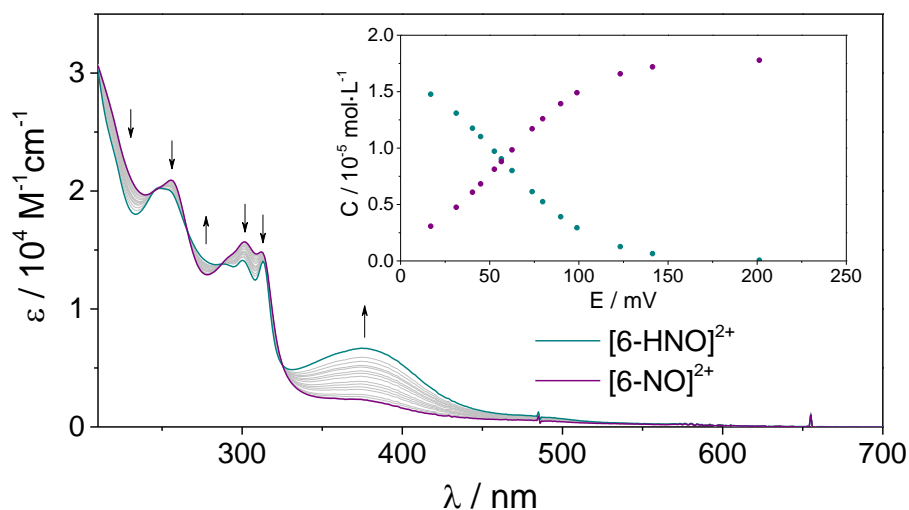


Figura 3.94. Espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[\text{6-NO}]^{2+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 1,8 \times 10^{-5}$ M, $\text{pH} = 1,28$, HClO_4 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{7/\text{HNO}}^\circ (\text{pH} = 1,28) = 0,057$ V.

La 2da reducción (**Figura 3.94**) es experimentalmente más dificultosa, debido a que los tiempos de estabilización del potencial luego de cada etapa de electrólisis son significativamente más largos. Esto restringe la cantidad de pares (potencial, espectro) que resulta viable medir en un día de trabajo, razón por la cual la exploración no fue completa. Sin embargo, la determinación del potencial espontáneo en cada caso permite, a través del ajuste a la ecuación de Nernst, deconvolucionar los espectros de las especies puras mediante análisis global. De esta forma se pudo obtener el espectro de $[\text{6-HNO}]^{2+}$ (**Figura 3.95**), desconocido anteriormente. Este presenta una banda ancha característica de los compuestos con HNO coordinado (como ya hemos

observado para $[1\text{-HNO}]^{2+}$ a $[5\text{-HNO}]^{2+}$)^{85, 107, 192} con un máximo en 375 nm. Al igual que para $[6\text{-NO}]^{2+}$, si $[6\text{-HNO}]^{2+}$ es sometido al O_2 del aire se oxida en pasos sucesivos, obteniendo $[6\text{-NO}]^{3+}$ como producto final.

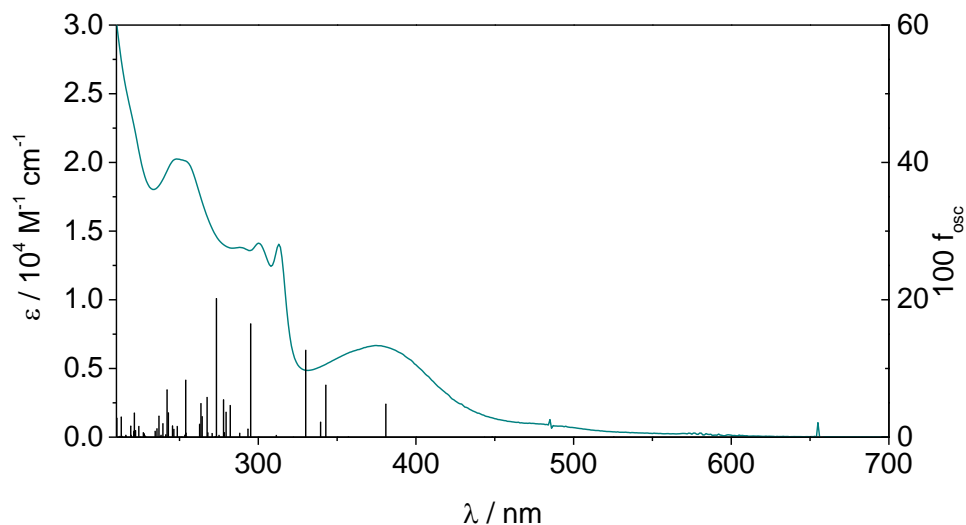


Figura 3.95. Espectro UV-Vis de $[6\text{-HNO}]^{2+}$ en HClO_4 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado a partir del experimento de la **Figura 3.94** superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

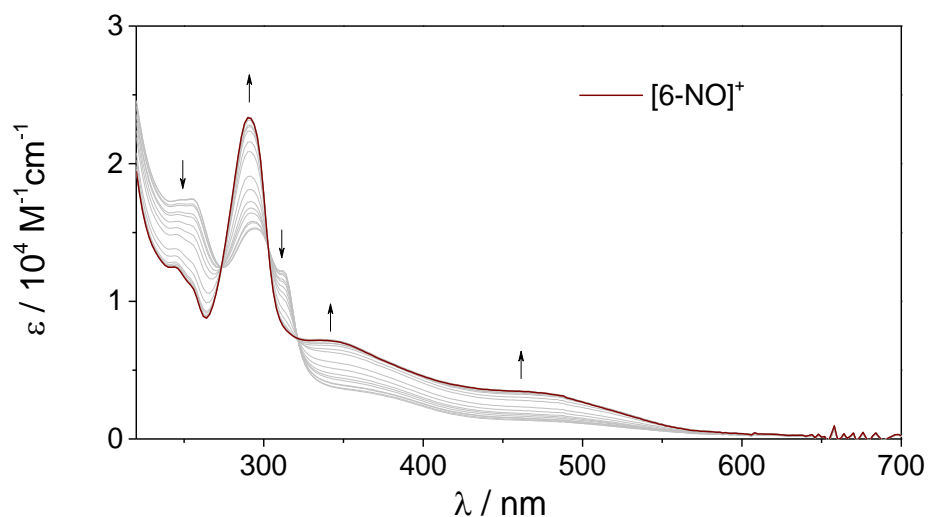


Figura 3.96. Exploración catódica hasta espectro constante, a $\text{pH} = 12,32$ (NaOH 0,02 M), de una mezcla de $[6\text{-NO}]^{2+}$ y $[6\text{-NO}]^+$ (inicialmente, antes del ajuste de pH, ca. 9:1 de $[6\text{-NO}]^{2+}$ y $[6\text{-HNO}]^{2+}$ a $\text{pH} = 1,07$, HCl 0,1 M), $I = 1,0$ M (NaCl), $c_0 = 4,3 \times 10^{-5}$ M. Como el espectro inicial de esta figura representa una mezcla de $[6\text{-NO}]^{2+}/[6\text{-NO}]^+$, no se ve igual al espectro de $[6\text{-NO}]^{2+}$ hallado anteriormente.

Para hallar el espectro de $[6\text{-NO}]^+$, se debió modificar el pH de una solución de $[6\text{-NO}]^{2+}/[6\text{-HNO}]^{2+}$ de forma anóxica utilizando NaOH(ac) desoxigenado. Al obtenerse una mezcla $[6\text{-NO}]^{2+}/[6\text{-NO}]^+$

luego del cambio de pH adecuado, el intento de obtener un conjunto de espectros y potenciales asociados referidos a distintas proporciones de estos complejos resultó infructuoso, principalmente debido a los tiempos de estabilización de potencial extremadamente largos. Por esta razón, se recurrió a una estrategia diferente (ver Capítulo 7, sección 4.10, método **A**). Esta consistió en la exploración catódica de la solución aplicando un potencial de -400 mV a $\text{pH} = 12,32$, a partir de la cual se observó una variación espectral limpia con puntos isobásticos (**Figura 3.96**). De esta manera, para obtener el espectro de $[\text{6-NO}]^+$ (**Figura 3.97**) se prefirió recurrir a la electrólisis exhaustiva hasta espectro constante del producto, en conjunto con corrientes catódicas menores que $0,5 \mu\text{A}$. El espectro de $[\text{6-NO}]^+$ muestra mayor absorción hacia el visible y una banda prominente con máximo en 290 nm como principales características, las cuales se asignarán más adelante. Para la asignación de los espectros se emplearán las transiciones calculadas más intensas.

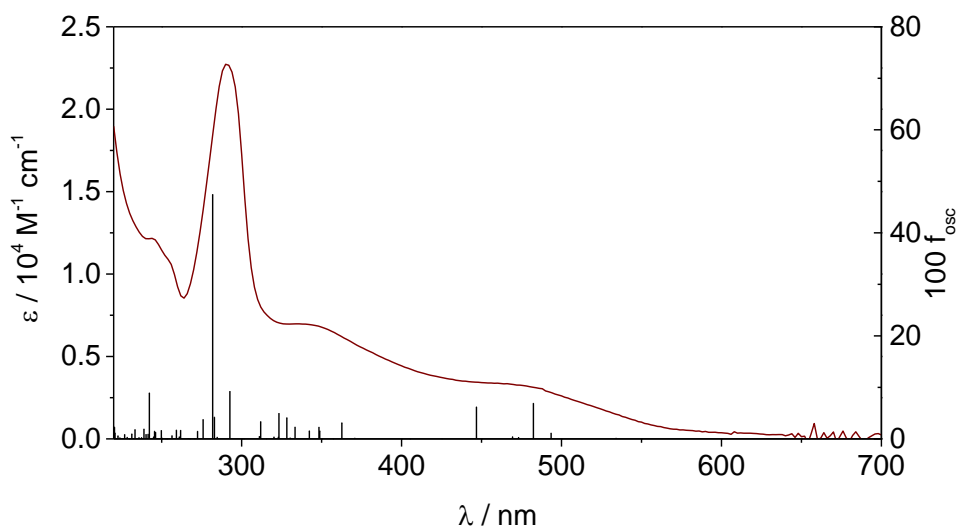


Figura 3.97. Espectro UV-Vis de $[\text{6-NO}]^+$ en NaOH $0,02$ M, $I = 1,0$ M (NaCl), superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Para estudiar los estados reducidos de $[\text{7-NO}]^{3+}$ y $[\text{8-NO}]^{3+}$ se empleó la misma estrategia, con la diferencia de que los datos de las EEQ en medio ácido se ajustaron cubriendo ambas reducciones de forma simultánea (**Figura 3.98** y **Figura 3.103**). Nuevamente, las especies reducidas resultaron sensibles al O_2 del aire: la oxidación se observó cualitativamente en medio ácido, recuperando las especies $\{\text{RuNO}\}^6$ en cada caso. Las variaciones espectrales son similares en los tres casos, como puede observarse al agrupar cada estado de oxidación de los diferentes compuestos (**Figura 3.108**, **Figura 3.111** y **Figura 3.113**). Se realizará a continuación un análisis más detallado de los espectros, discutiendo el origen de las bandas y el ordenamiento energético de los orbitales moleculares en cada caso. La comparación de los espectros experimentales obtenidos en cada caso con los calculados mediante (TD)DFT se presenta en las siguientes: **Figura 3.99** ($[\text{7-NO}]^{2+}$), **Figura 3.100** ($[\text{7-HNO}]^{2+}$), **Figura 3.102** ($[\text{7-NO}]^+$), **Figura 3.104** ($[\text{8-NO}]^{2+}$), **Figura 3.105** ($[\text{8-HNO}]^{2+}$) y **Figura 3.107** ($[\text{8-NO}]^+$).

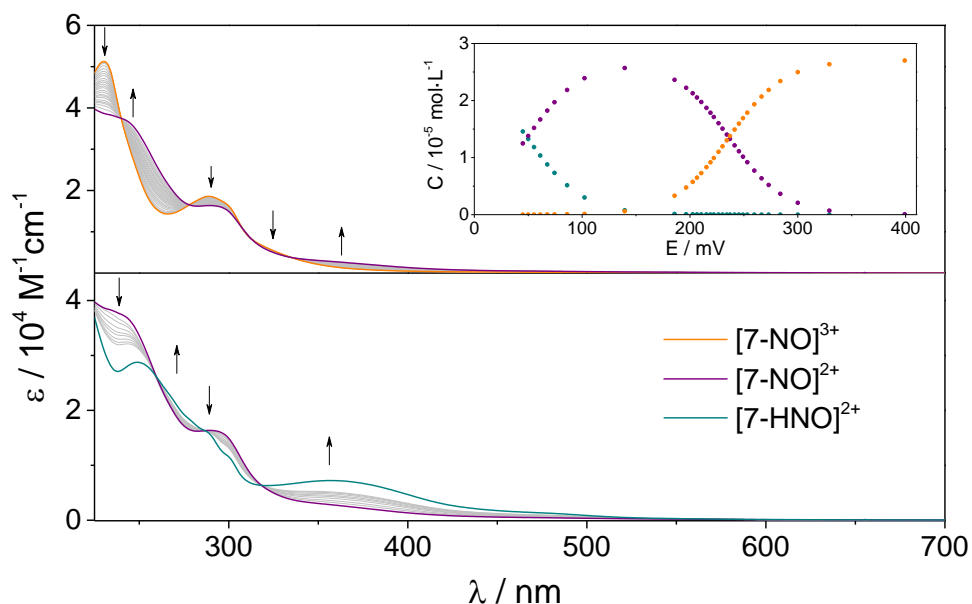


Figura 3.98. Arriba: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[7\text{-NO}]^{3+}$ en medio acuoso. Abajo: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[7\text{-NO}]^{2+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 2,7 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 1,78$, $\text{HCl } 0,02 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67}^\circ = 0,229 \text{ V}$, $E_{7/\text{HNO}}^\circ (\text{pH} = 1,78) = 0,049 \text{ V}$.

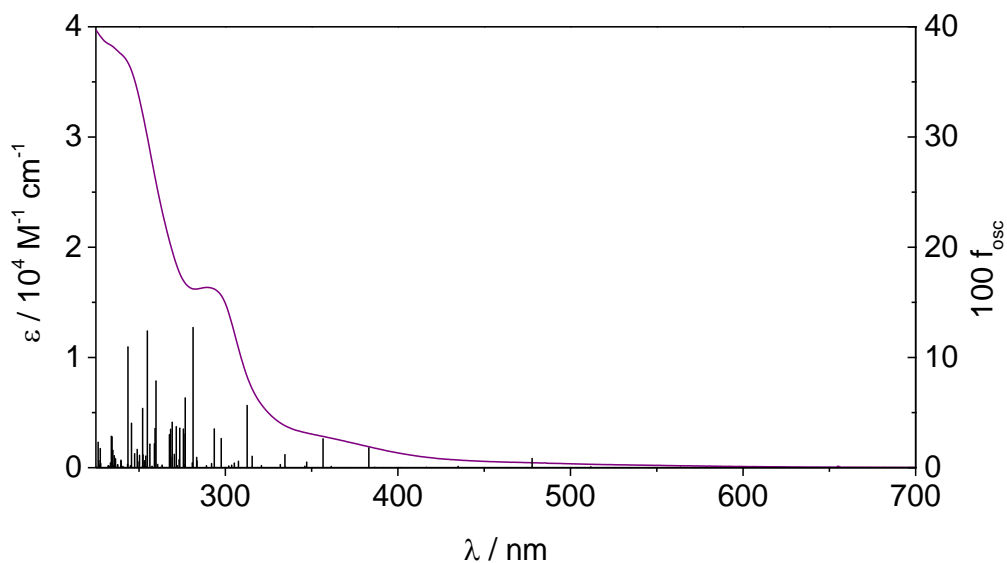


Figura 3.99. Espectro UV-Vis de $[7\text{-NO}]^{2+}$ en $\text{HCl } 0,02 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl) deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

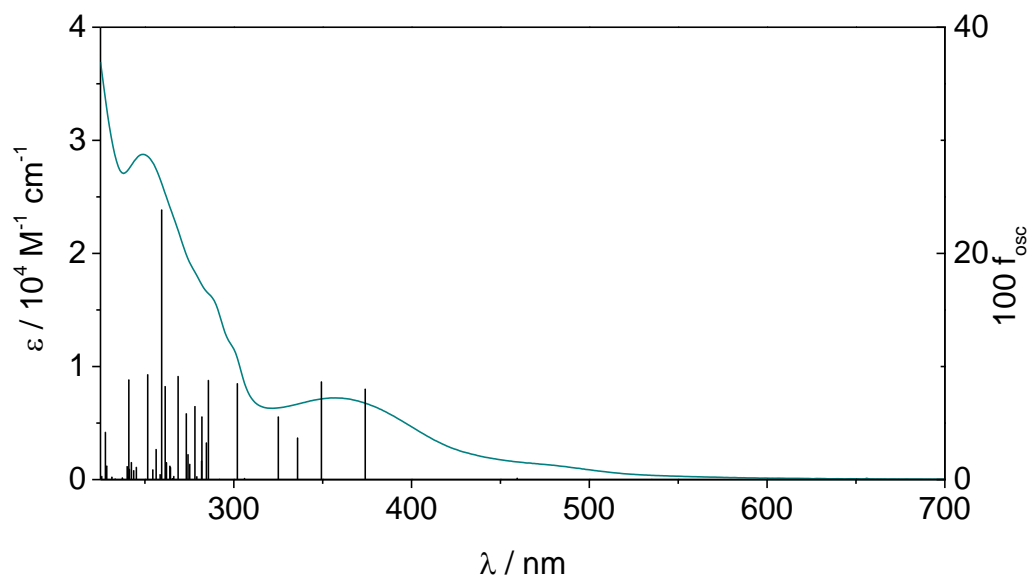


Figura 3.100. Espectro UV-Vis de $[\text{7-HNO}]^{2+}$ en HCl 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl) deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

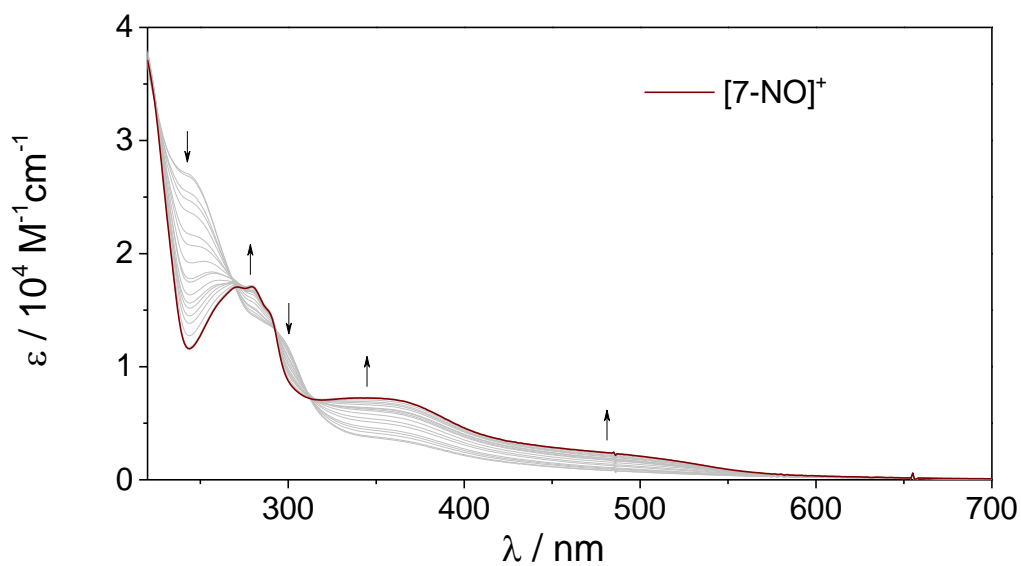


Figura 3.101. Exploración catódica hasta espectro constante, a $\text{pH} = 12,02$ (NaOH 0,01 M), de una mezcla de $[\text{7-NO}]^{2+}$ y $[\text{7-NO}]^+$ (inicialmente ca. 94% $[\text{7-NO}]^{2+}$ y 6% $[\text{7-HNO}]^{2+}$ a $\text{pH} = 2,00$, HCl 0,01 M), $I = 1,0$ M (NaCl), $c_0 = 3,0 \times 10^{-5}$ M.

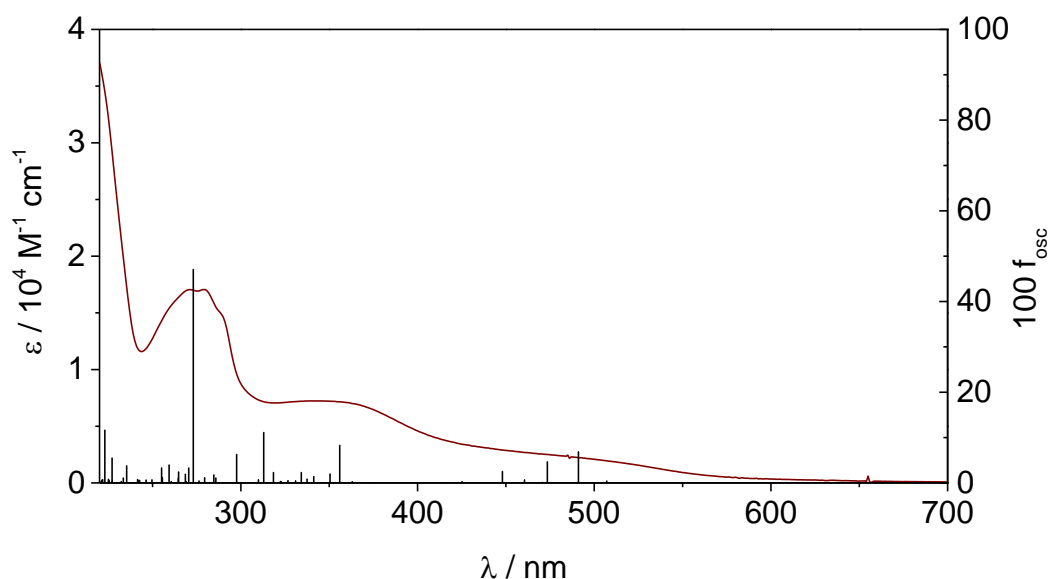


Figura 3.102. Espectro UV-Vis de $[7\text{-NO}]^+$ en NaOH 0,01 M, $I = 1,0$ M (NaCl) obtenido a partir del experimento de la **Figura 3.101**, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

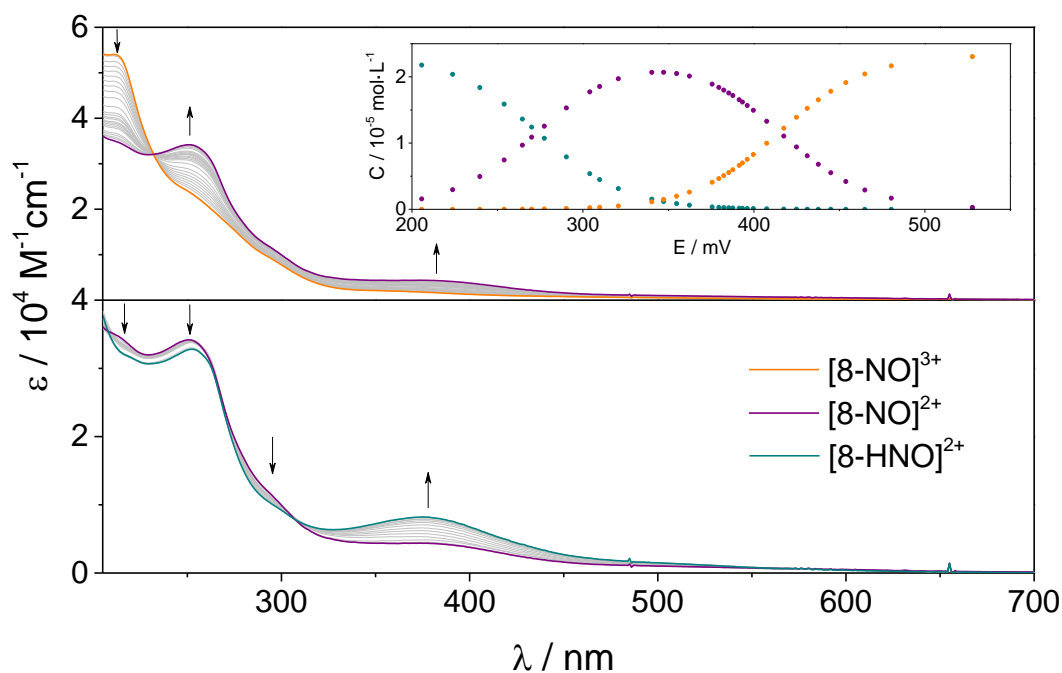


Figura 3.103. Arriba: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[8\text{-NO}]^{3+}$ en medio acuoso. Abajo: espectroelectroquímica reductiva por $1e^-$ de $[8\text{-NO}]^{2+}$ en medio acuoso. Condiciones: $c_0 = 2,3 \times 10^{-5}$ M, HClO_4 2 M, $T = 298$ K. Recuadro: perfil de concentraciones ajustado (Nernst), $E_{67^\circ} = 0,415$ V, $E_{7/\text{HNO}} = 0,273$ V.

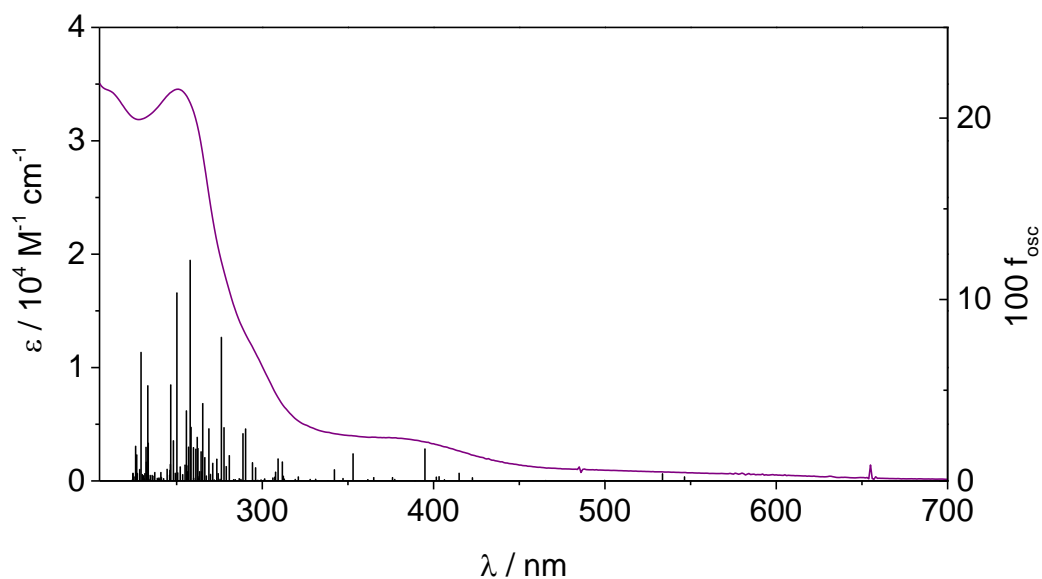


Figura 3.104. Espectro UV-Vis de $[\text{8-NO}]^{2+}$ en HClO_4 2 M deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

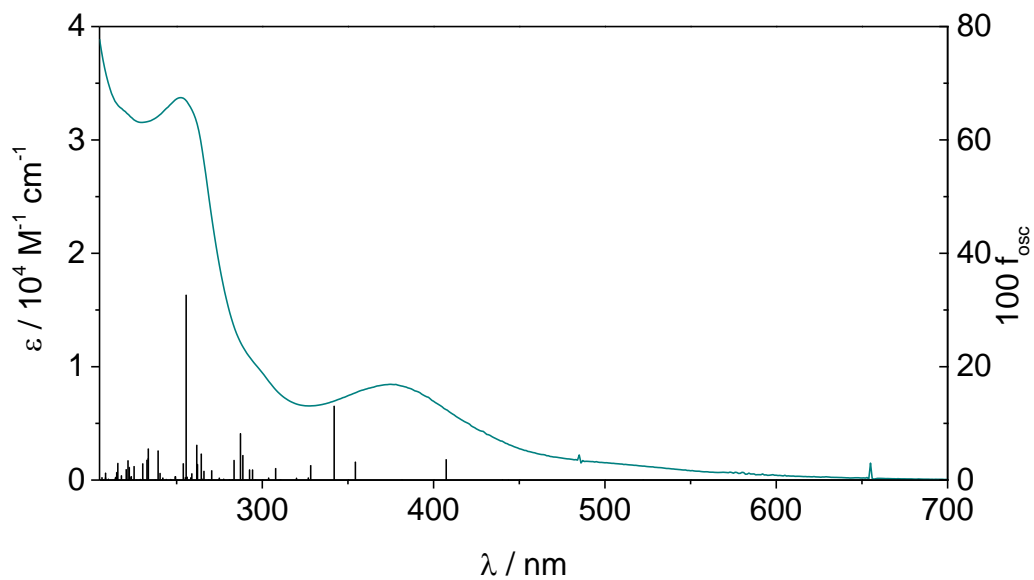


Figura 3.105. Espectro UV-Vis de $[\text{8-HNO}]^{2+}$ en HClO_4 2 M deconvolucionado, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

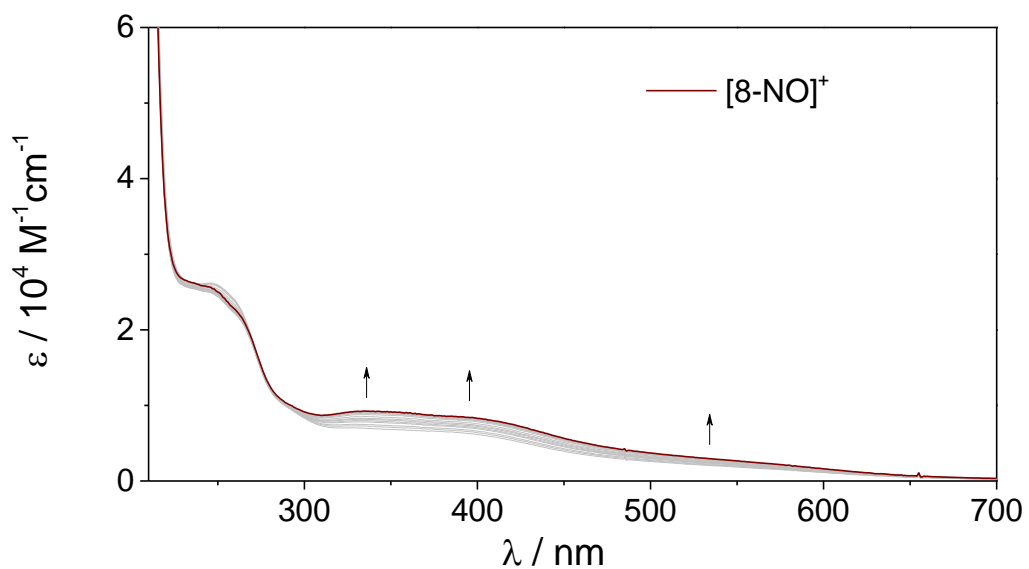


Figura 3.106. Exploración catódica hasta espectro constante, a pH = 12,43 (NaOH 0,027 M), de una mezcla de $[8-NO]^{2+}$ y $[8-NO]^+$ (inicialmente en HCl 1,0 M), $I = 1,0 \text{ M}$, $c_0 = 3,4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

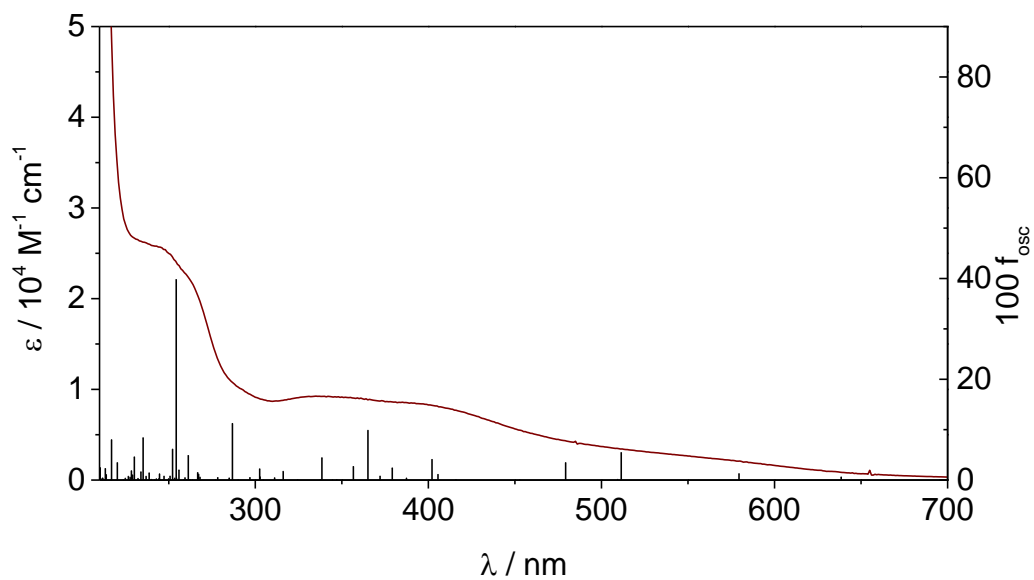


Figura 3.107. Espectro UV-Vis de $[8-NO]^+$ en NaOH 0,027 M (pH = 12,43), $I = 1,0 \text{ M}$, superpuesto con las transiciones calculadas por (TD)DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

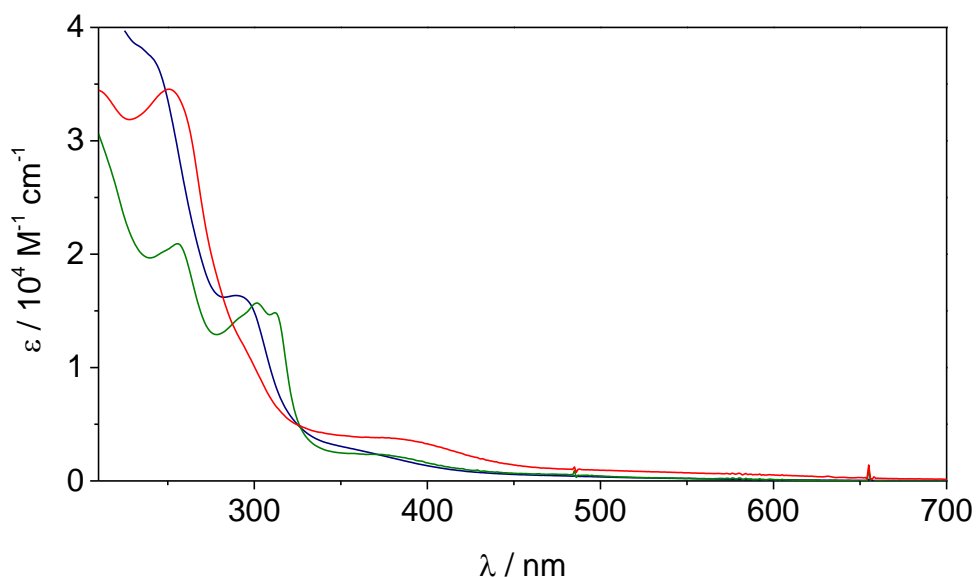


Figura 3.108. Espectros UV-vis de $[\text{6-NO}]^{2+}$ (verde), $[\text{7-NO}]^{2+}$ (azul) y $[\text{8-NO}]^{2+}$ (rojo) en agua (ver condiciones en figuras anteriores).

Tabla 3.33. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-NO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
256	20918	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	264,0	121,6	
302	15690	$\pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$ $\pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{NO})$	290,3	178,7	
312	14847	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{NO})$	305,3	14,5	
370 (sh)	2340	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) + \pi(\text{L}^3) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	368,3	15,9	

Tabla 3.34. Asignación del espectro electrónico de $[7\text{-NO}]^{2+}$ en agua (HCl 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K).

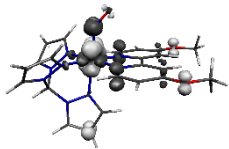
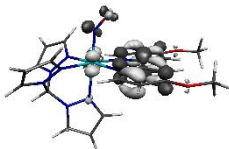
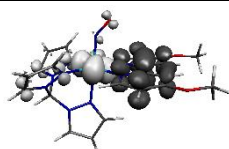
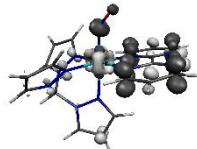
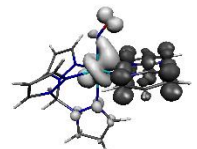
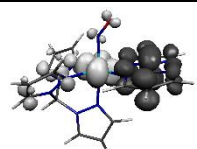
$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
241 (sh)	37317	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{NO}) + e_g(\text{Ru})$	243,6	109,7	
290	16350	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{NO})$	281,3	127,3	
360 (sh)	2720	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) + \pi(\text{L}^3) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	356,6	26,3	

Tabla 3.35. Asignación del espectro electrónico de $[8\text{-NO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 2 M, $T = 298$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
213 (sh)	34213	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{NO})$	226,0	19,2	
251	34552	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	250,1	103,7	
385 (sh)	3688	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) + \pi(\text{L}^3) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	394,9	17,7	

En los espectros pertenecientes a las especies $\{\text{RuNO}\}^7$, el origen de la absorción hacia el visible se repite independientemente del ligando L^2 : los hombros centrados entre 350 y 400 nm corresponden a transferencias de carga del fragmento $\{\text{RuNO}\}$ a L^2 , con alguna contribución del tpm como donador. En cambio, a mayores energías se encuentran particularidades que los distinguen, aunque con orígenes similares. En el caso de $[6\text{-NO}]^{2+}$, la señal doble cercana a 300 nm surge de una mezcla de estados MLCT y $\pi \rightarrow \pi^*$ inter e intraligando. A aun mayor energía se

observa una banda (256 nm) que puede asignarse nuevamente a una transferencia $\{\text{RuNO}\} \rightarrow \text{bpy}$. Para $[\text{7-NO}]^{2+}$, las principales transiciones calculadas, asignadas al hombro en 241 nm y máximo en 290 nm, se deben también a una mezcla de estados MLCT y $\pi \rightarrow \pi^*$ inter e intraligando. En estos últimos se observa la contribución de los orbitales centrados en los átomos de oxígeno de los grupos metoxi como donores. En $[\text{8-NO}]^{2+}$, las transiciones MLCT poseen una fuerte contribución aceptora de bpm: la baja energía relativa de los spin-OM α LUMO, L+2 y L+3 respecto a sus análogos en las especies con el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ más rico en electrones favorece el corrimiento al rojo del hombro principal hacia el visible. La situación es similar para los spin-OM β . Asimismo, para ambos conjuntos de spin-OM, si se comparan los LUMO de cada especie puede notarse como la composición en L^2 es cada vez mayor conforme L^2 se hace menos donador. Por último, $[\text{8-NO}]^{2+}$ comparte con $[\text{6-NO}]^{2+}$ la banda cercana a 250 nm, que se debe principalmente a una transferencia $\{\text{RuNO}\} \rightarrow \text{L}^2$.

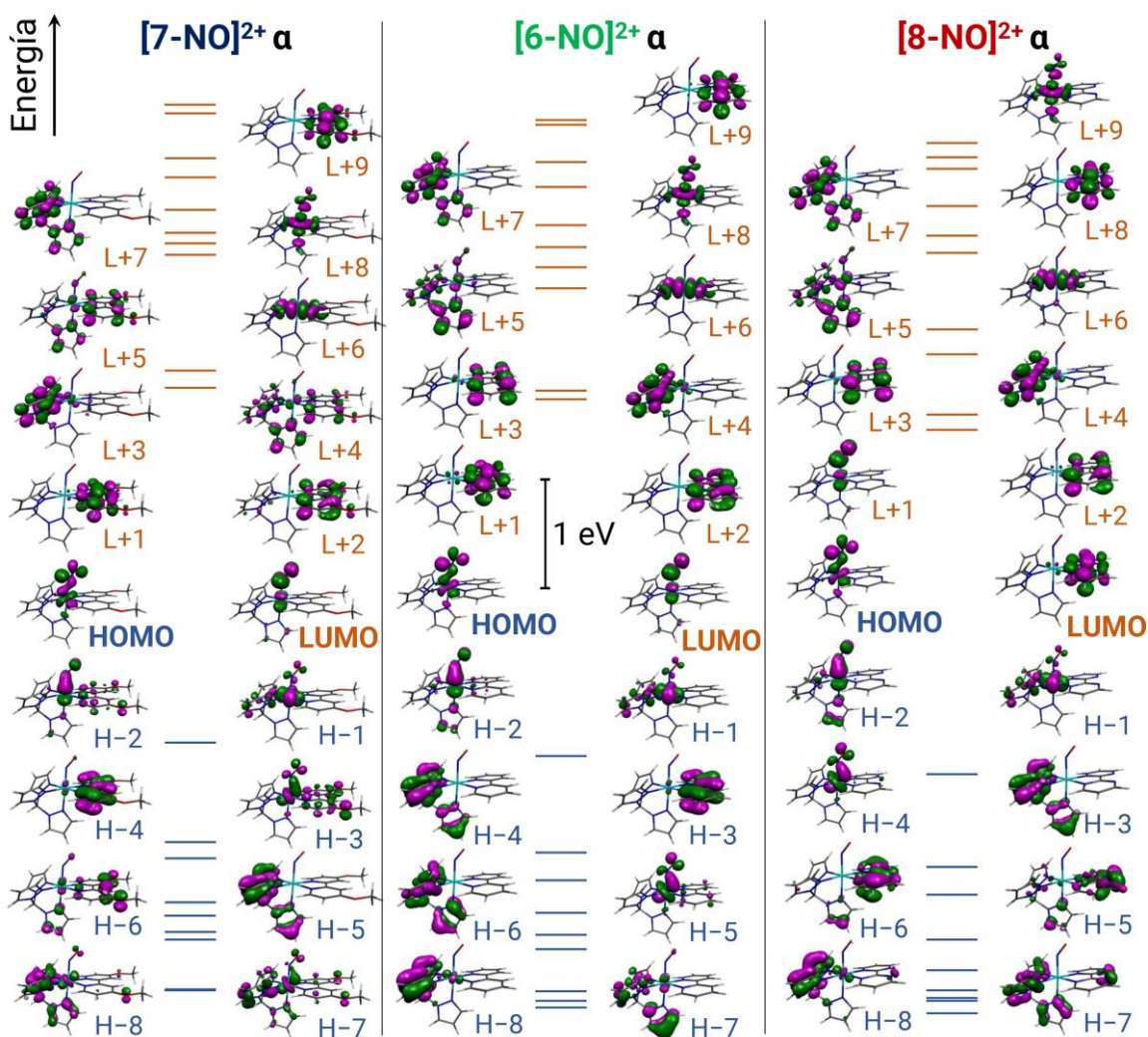


Figura 3.109. Diagrama de OM frontera para $[\text{6-NO}]^{2+}$, $[\text{7-NO}]^{2+}$ y $[\text{8-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales α) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.

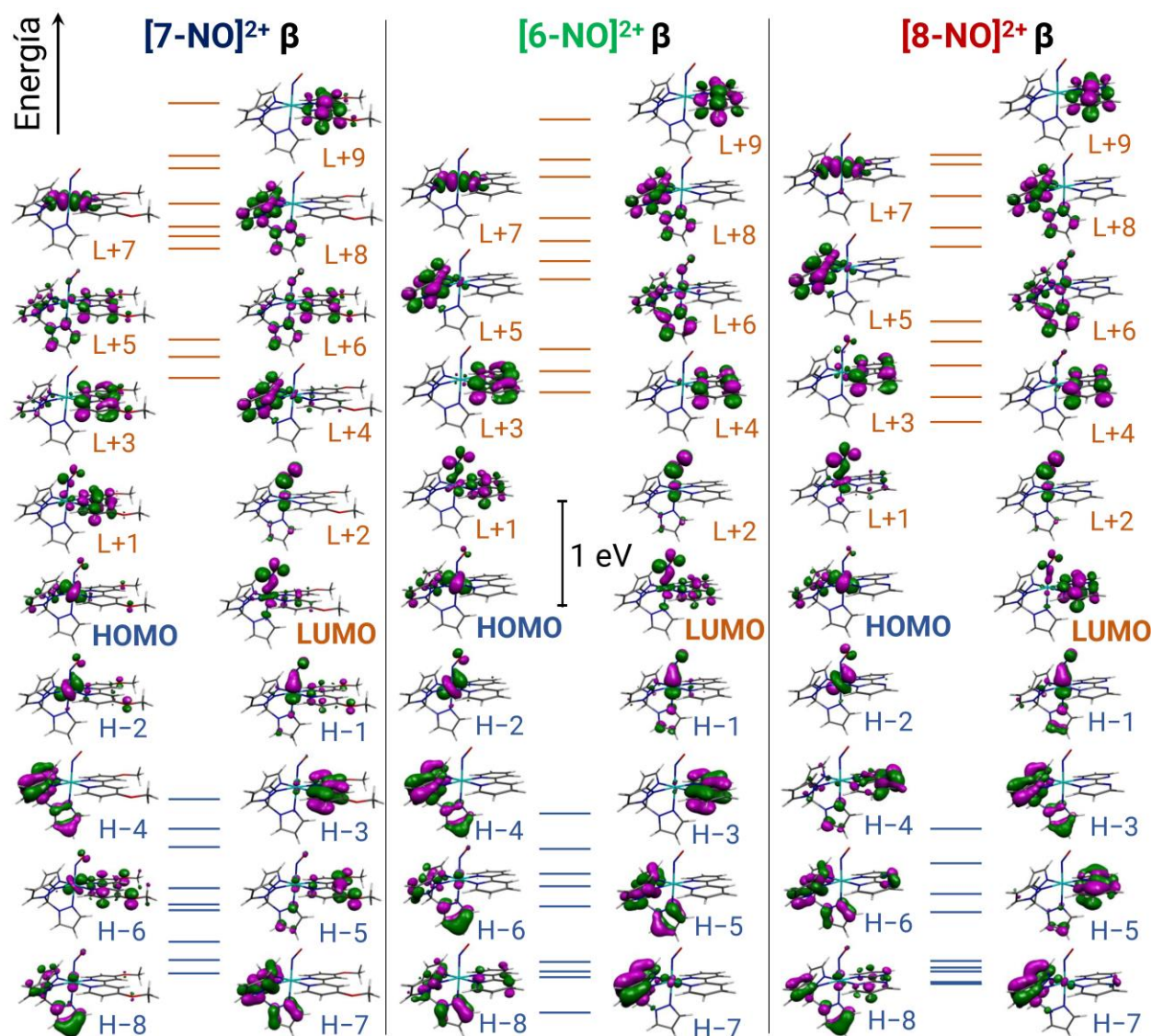


Figura 3.110. Diagrama de OM frontera para $[6-\text{NO}]^{2+}$, $[7-\text{NO}]^{2+}$ y $[8-\text{NO}]^{2+}$ (spin-orbitales β) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.

Respecto a las especies $\{\text{RuHNO}\}$ (Figura 3.111), los espectros se encuentran definidos por una banda en 350-380 nm que en $[6-\text{HNO}]^{2+}$ y $[8-\text{HNO}]^{2+}$ coincide en energía y origen: se trata de principalmente una MLCT a L^2 . En $[7-\text{HNO}]^{2+}$ esta se encuentra superpuesta con una MLCT a HNO a menor energía, lo que resulta en un máximo global de menor longitud de onda. A mayores energías (ca. 300 nm), las contribuciones son diferentes: mientras en $[7-\text{HNO}]^{2+}$ predominan estados MLCT y LMCT, en $[6-\text{HNO}]^{2+}$ se asignan estados MLCT y $\pi \rightarrow \pi^*$, para luego encontrar mayoritariamente transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ interligando en $[8-\text{HNO}]^{2+}$. Los tres espectros mantienen una banda muy similar en aproximadamente 250 nm de origen MLCT y $\pi \rightarrow \pi^*$.

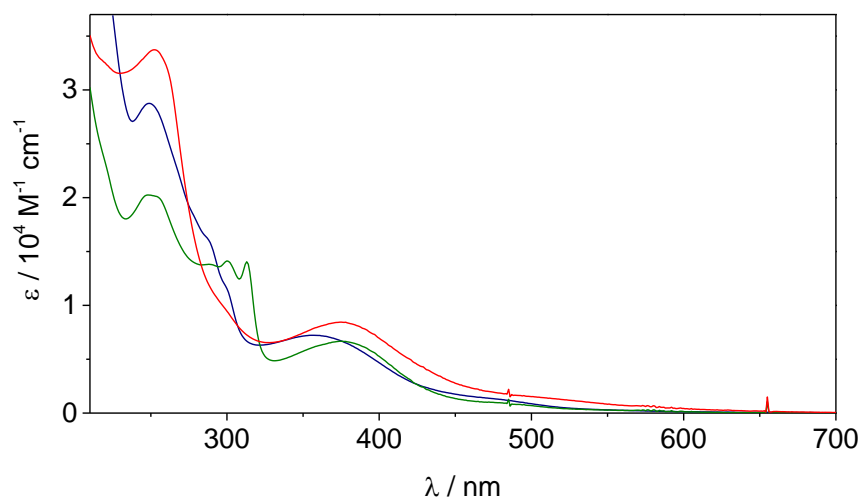


Figura 3.111. Espectros UV-vis de $[\text{6-HNO}]^{2+}$ (verde), $[\text{7-HNO}]^{2+}$ (azul) y $[\text{8-HNO}]^{2+}$ (rojo) en agua (ver condiciones en figuras anteriores).

Tabla 3.36. Asignación del espectro electrónico de $[\text{6-HNO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 0,05 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
247	20221	$\pi (\text{L}^3 + \text{L}^2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	242,1	68,9	
254	20105	$t_{2g} (\text{Ru}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	254,0	83,1	
288	13816	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{HNO}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	273,4	201,9	
300	14125	$\pi^* (\text{L}^2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$ $t_{2g} (\text{Ru}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	295,2	165,0	
313	14046	$t_{2g} (\text{Ru}) \rightarrow \pi^* (\text{HNO})$ $t_{2g} (\text{Ru}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	330,0	126,6	
375	6672	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{L}^3) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	380,9	48,2	

Tabla 3.37. Asignación del espectro electrónico de $[7\text{-HNO}]^{2+}$ en agua (HCl 0,02 M, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K).

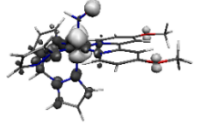
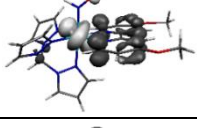
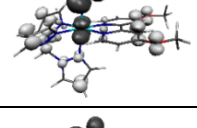
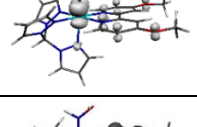
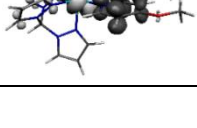
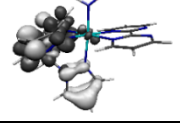
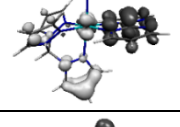
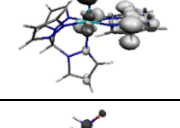
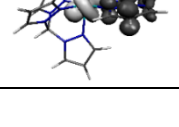
$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
249	28756	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{HNO}) + \pi(\text{L}^2) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{L}^3)$	251,6	92,8	
287 (sh)	16260	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{HNO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2 + \text{L}^3)$	285,7	87,8	
300 (sh)	11545	$\pi(\text{L}^2 + \text{L}^3) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$	302,0	84,9	
357	7223	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{HNO})$ $t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^3) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	349,3	86,5	
			373,9	80,1	

Tabla 3.38. Asignación del espectro electrónico de $[8\text{-HNO}]^{2+}$ en agua (HClO_4 2 M, $T = 298$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
219 (sh)	32608	$\pi(\text{L}^3) \rightarrow \pi^*(\text{L}^3) + e_g(\text{Ru})$	221,6	34,2	
253	33722	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^3) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	255,6	326,4	
298 (sh)	9834	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^2) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{HNO})$	287,3	82,0	
375	8444	$t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{HNO})$	354,3	31,9	

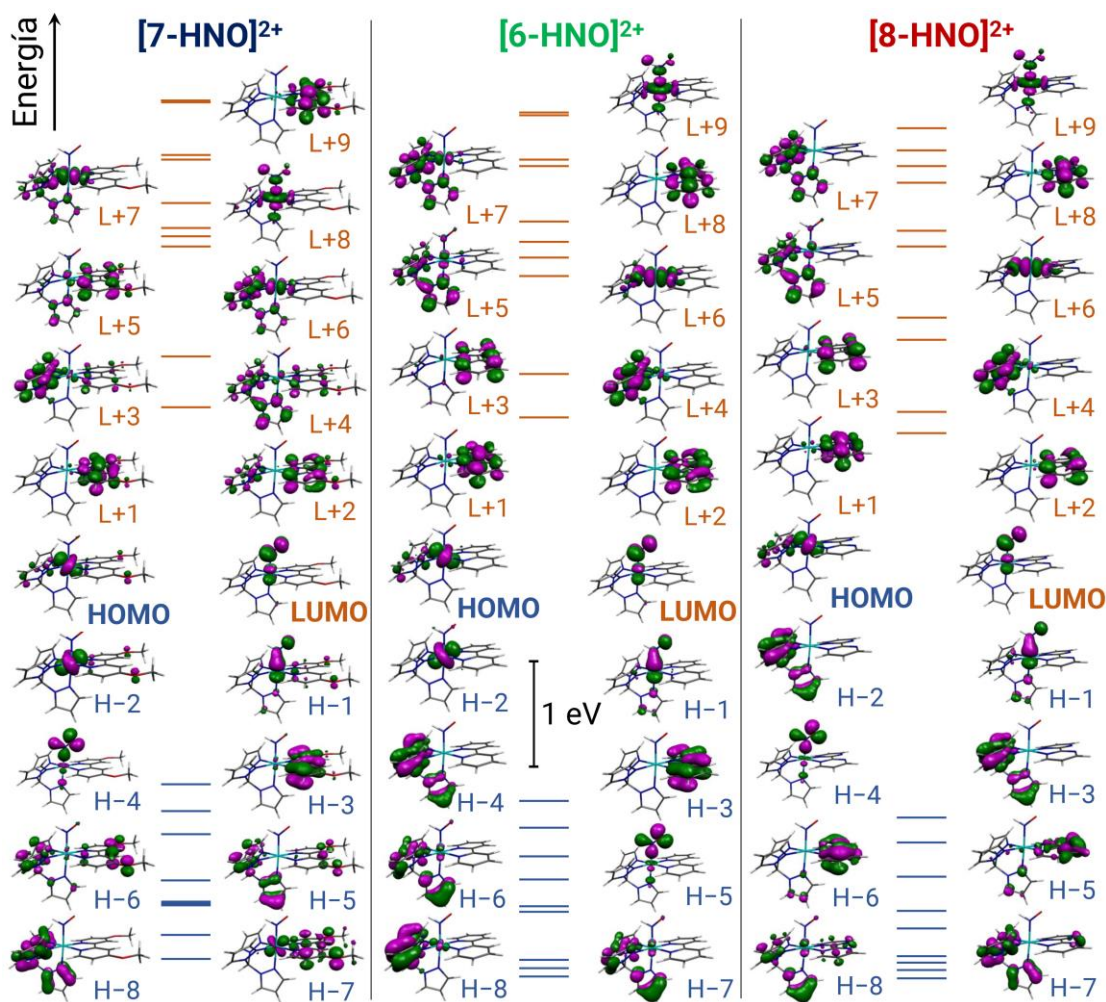


Figura 3.112. Diagrama de OM's frontera para $[\text{6-HNO}]^{2+}$, $[\text{7-HNO}]^{2+}$ y $[\text{8-HNO}]^{2+}$ calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.

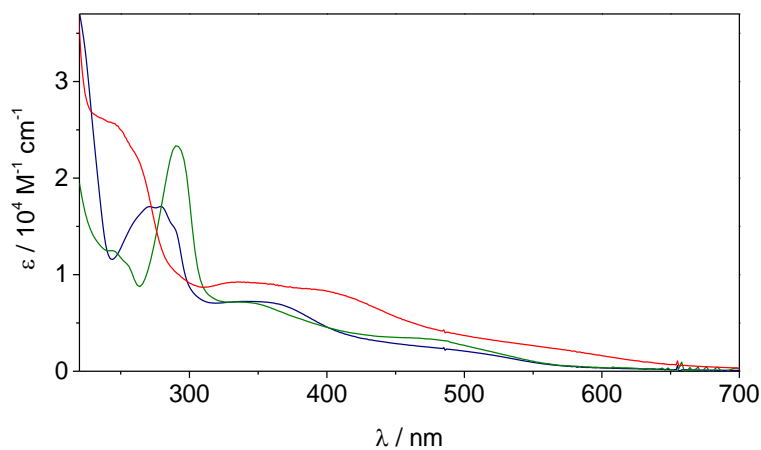


Figura 3.113. Espectros UV-vis de $[\text{6-NO}]^+$ (verde), $[\text{7-NO}]^+$ (azul) y $[\text{8-NO}]^+$ (rojo) en agua (ver condiciones en figuras anteriores).

Tabla 3.39. Asignación del espectro electrónico de $[6\text{-NO}]^+$ en agua (NaOH 0,02 M, pH = 12,32, $T = 298$ K).

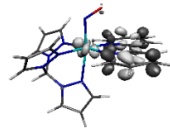
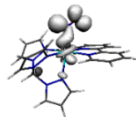
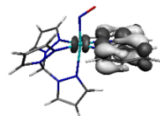
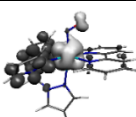
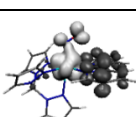
$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
244	12495	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{L}^2) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2)$	242,3	89,0	
256 (sh)	10872	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{L}^3)$	249,8	16,2	
290	23343	$\pi(\text{L}^2) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{L}^2)$	281,9	474,3	
336	7168	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^3)$	328,3	40,9	
476 (sh)	3324	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{L}^3)$	482,4	68,9	

Tabla 3.40. Asignación del espectro electrónico de $[7\text{-NO}]^+$ en agua (NaOH 0,01 M, pH = 12,02, $I = 1,0$ M (NaCl), $T = 298$ K).

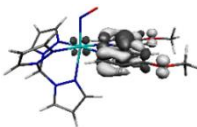
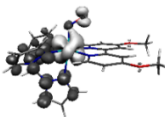
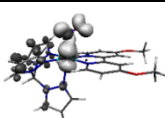
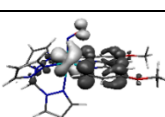
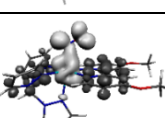
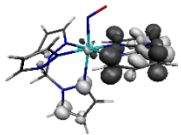
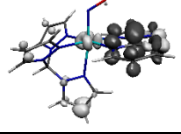
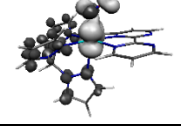
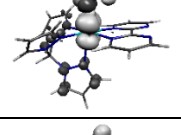
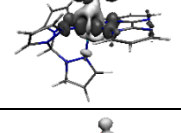
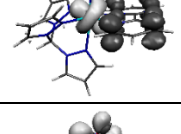
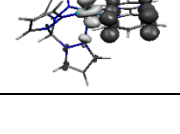
$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
271	17048	$\pi(\text{L}^2) \rightarrow e_g(\text{Ru}) + \pi^*(\text{L}^2)$	273,0	471,1	
279	17062	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}) + \pi^*(\text{L}^3)$	284,7	17,9	
290 (sh)	14623	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}) + \pi^*(\text{L}^3)$	297,6	63,3	
350	7207	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{L}^3)$	355,9	83,2	
488 (sh)	2277	$t_{2g}(\text{Ru}) + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{L}^2) + \pi^*(\text{L}^3)$	491,1	68,9	

Tabla 3.41. Asignación del espectro electrónico de $[\text{8-NO}]^+$ en agua (NaOH 0,027 M, $\text{pH} = 12,43$, $T = 298$ K).

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
244 (sh)	25694	$\pi (\text{L}^3 + \text{L}^2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	235,2	84,0	
262 (sh)	22165	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{L}^3) + \pi (\text{L}^2) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	254,3	398,0	
290 (sh)	10266	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^3) + \pi^* (\text{NO})$	286,8	112,4	
335	9253	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^3) + \pi^* (\text{NO})$	338,5	44,3	
365 (sh)	8845	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow e_g (\text{Ru}) + \pi^* (\text{NO})$	365,1	26,9	
402 (sh)	8243	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$	402,1	40,9	
576 (sh)	2164	$t_{2g} (\text{Ru}) + \pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{L}^2) + \pi^* (\text{NO})$	579,5	12,6	

En los compuestos $\{\text{RuNO}\}^8$, los OM llenos se encuentran a energías relativas más altas respecto de los estados de oxidación ya estudiados; en particular los HOMO deslocalizados en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$ son más energéticos en $\{\text{RuNO}\}^8$ que en $\{\text{RuHNO}\}^8$, desestabilizándose luego de la deprotonación. Esto disminuye significativamente el *gap* HOMO-LUMO en los $\{\text{RuNO}\}^8$ respecto de los otros estados de oxidación, al tiempo que permite la aparición de bandas centradas directamente en el visible, cuyos orígenes son principalmente transferencias de carga $\{\text{RuNO}\} \rightarrow \pi^* (\text{L}^2)$. De hecho, la mayoría de las transiciones de los tres espectros pueden asignarse a bandas de este tipo. A su vez, entre los distintos compuestos $\{\text{RuNO}\}^8$ destacan los hombros a menor energía (576, 402 nm) en $[\text{8-NO}]^+$, mientras que en $[\text{6-NO}]^+$ y $[\text{7-NO}]^+$, las transiciones análogas se encuentran a mayor energía (476, 336 y 488, 350 nm respectivamente), involucrando también al tpm como aceptor. Esta diferencia está íntimamente relacionada con el mayor carácter aceptor de la bpym respecto de bpy y MeObpy (los orbitales LUMO, L+1 y L+2 en

$[8\text{-NO}]^+$ se encuentran a menor energía que sus análogos en los otros dos compuestos). En el espectro de $[6\text{-NO}]^+$, la banda prominente en 290 nm y el hombro en 244 nm surgen principalmente de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de la bpy. El espectro de $[8\text{-NO}]^+$ comparte esta última característica únicamente a 244 nm, mientras que en el de $[7\text{-NO}]^+$ esta transición aparece a menor energía.

De esta forma se completa la biblioteca de espectros de todas las especies $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})]^{n+}/[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)]^+$ estudiadas, facilitando así estudios de reactividad que puedan llevarse a cabo posteriormente: la obtención de los espectros puros permite luego analizar cuantitativamente espectros mezcla.

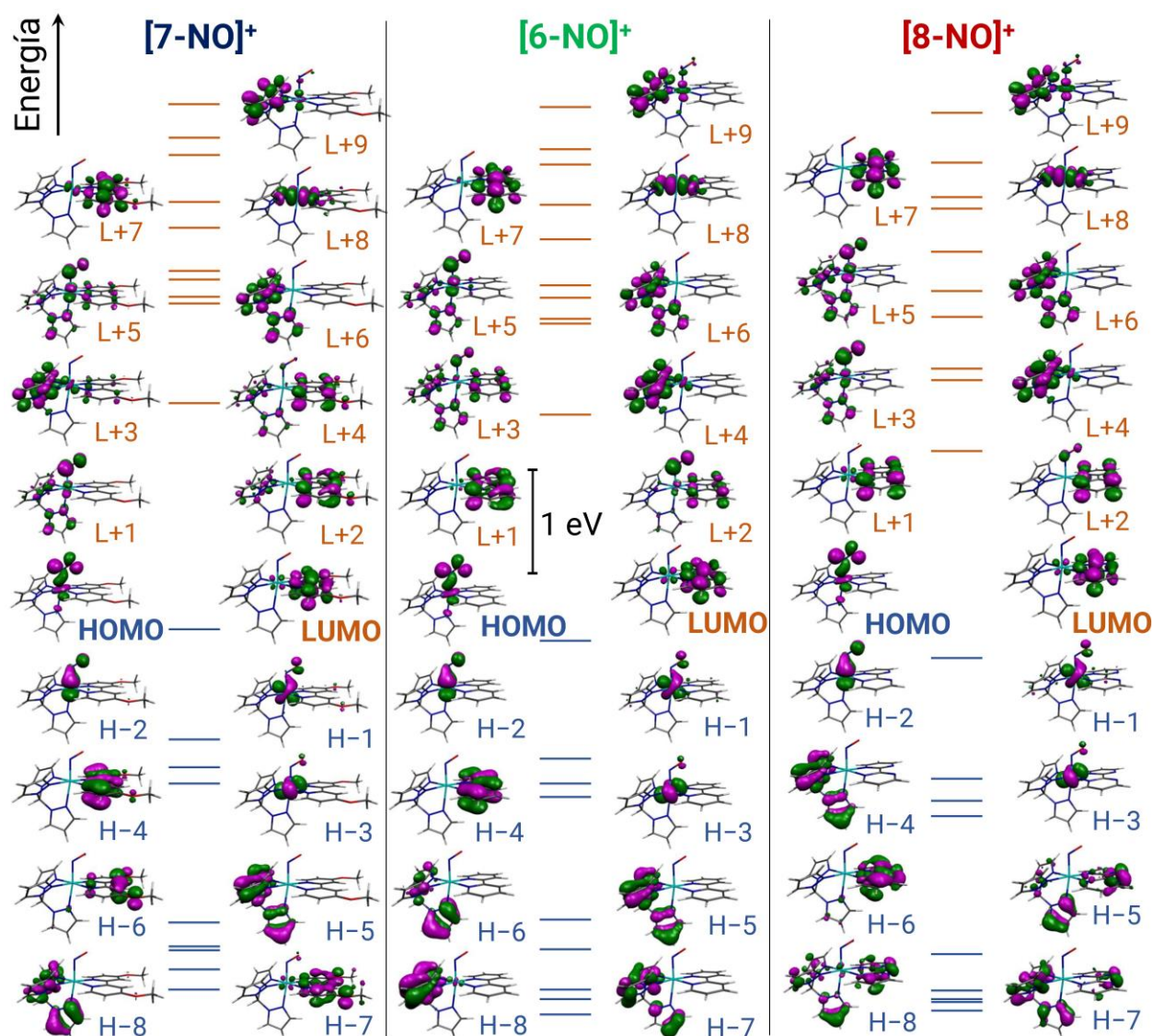


Figura 3.114. Diagrama de OM frontera para $[6\text{-NO}]^+$, $[7\text{-NO}]^+$ y $[8\text{-NO}]^+$ calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.

Para concluir el estudio computacional de las especies con $\text{L}^3 = \text{tpm}$, en las tablas siguientes se presentan los parámetros estructurales seleccionados obtenidos mediante DFT en agua. Al no contar con estructuras cristalinas en estos casos, únicamente se tienen parámetros teóricos para racionalizar los cambios entre estados de oxidación y especies ácido-base, así como también los que surgen del efecto del reemplazo del ligando L^2 en cada especie análoga. Para simplificar, se utilizó una numeración idéntica a la ya especificada para el estado de oxidación $\{\text{RuNO}\}^6$.

Tabla 3.42. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-NO}]^{2+/+}$, $[\text{7-NO}]^{2+/+}$ y $[\text{8-NO}]^{2+/+}$ optimizadas por DFT en agua (PCM, B3LYP, def2TZVP).

Parámetro	$[\text{7-NO}]^{2+}$	$[\text{6-NO}]^{2+}$	$[\text{8-NO}]^{2+}$	$[\text{7-NO}]^+$	$[\text{6-NO}]^+$	$[\text{8-NO}]^+$
Distancias (Å)						
Ru-N_1	1,871	1,876	1,882	1,884	1,884	1,891
$\text{Ru-N}_2 (\text{L}^3)$	2,146	2,142	2,141	2,346	2,349	2,334
$\text{Ru-N}_3 (\text{L}^3)$	2,125	2,123	2,112	2,138	2,143	2,136
$\text{Ru-N}_4 (\text{L}^3)$	2,130	2,127	2,120	2,142	2,144	2,136
$\text{Ru-N}_5 (\text{L}^2)$	2,084	2,083	2,090	2,077	2,070	2,068
$\text{Ru-N}_6 (\text{L}^2)$	2,085	2,086	2,094	2,078	2,071	2,069
$\text{N}_1\text{-O}_1$	1,169	1,168	1,166	1,228	1,224	1,223
Ángulos ($^\circ$)						
$\text{Ru-N}_1\text{-O}_1$	141,8	141,9	141,9	121,6	121,9	121,1

Tabla 3.43. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados de las estructuras de $[\text{6-HNO}]^{2+}$, $[\text{7-HNO}]^{2+}$ y $[\text{8-HNO}]^{2+}$ optimizadas por DFT en agua (PCM, B3LYP, def2TZVP).

Parámetro	$[\text{7-HNO}]^{2+}$	$[\text{6-HNO}]^{2+}$	$[\text{8-HNO}]^{2+}$
Distancias (Å)			
Ru-N_1	1,896	1,901	1,905
$\text{Ru-N}_2 (\text{L}^3)$	2,150	2,146	2,145
$\text{Ru-N}_3 (\text{L}^3)$	2,121	2,121	2,112
$\text{Ru-N}_4 (\text{L}^3)$	2,125	2,123	2,114
$\text{Ru-N}_5 (\text{L}^2)$	2,080	2,079	2,084
$\text{Ru-N}_6 (\text{L}^2)$	2,081	2,081	2,085
$\text{N}_1\text{-O}_1$	1,225	1,224	1,222
$\text{N}_1\text{-H}$	1,039	1,040	1,040
Ángulos ($^\circ$)			
$\text{Ru-N}_1\text{-O}_1$	130,4	130,1	129,5

Comparando primero los estados $\{\text{RuNO}\}^7$ con los $\{\text{RuNO}\}^8$ (Tabla 3.42), al igual que sucedía con $[\text{4-NO}]^{2+/+}$ y $[\text{5-NO}]^{2+/+}$, las distancias Ru-NO aumentan y los ángulos RuNO disminuyen al reducirse $\{\text{RuNO}\}^7$. El impacto más grande se ve en la distancia $\text{Ru-N}_{\text{trans}}$ (Ru-N_2), que aumenta un 9-10 % en este sentido, producto del efecto *trans* al poblarse el HOMO (que deja de ser el SOMO),

considerando que posee cierta composición de N_{trans} . También las distancias Ru-tpm en general se alargan, mientras que las Ru-L² se acortan. Por otro lado, la distancia N₁-O₁ también se alarga al reducir, producto de la población de un orbital antiligante respecto del enlace N-O. Si ahora la reducción se realiza a la especie protonada (**Tabla 3.43**), las tendencias en distancias Ru-N son similares, pero mucho menos marcadas, con variaciones porcentuales menores. La disminución del ángulo RuNO alcanza un estado intermedio entre los ángulos de {RuNO}⁷ y {RuNO}⁸, mientras que el enlace N-O se ve debilitado en una proporción muy similar respecto del caso anterior. Como es de esperarse, si se considera la deprotonación del HNO coordinado, la distancia Ru-N₁ disminuye: una vez cedido el H⁺ al solvente, el ligando que podría considerarse formalmente como NO⁻ se acerca al fragmento que se comporta como ácido de Lewis (el átomo de Ru central junto a la esfera de coligandos).

Ahora bien, dentro de cada tipo de compuesto (es decir, {RuNO}⁷, {RuNO}⁸ o {RuHNO}⁸) podemos también evaluar el efecto del reemplazo de L². Tanto para los compuestos {RuNO}⁷ o {RuHNO}⁸, las tendencias son similares: las distancias Ru-N₁, Ru-N₅ y Ru-N₆ aumentan, mientras que las distancias Ru-N₂, Ru-N₃ y Ru-N₄ disminuyen, al ir disminuyendo el carácter donador de L². La distancia N₁-O₁ disminuye, mientras que el ángulo no se modifica sustancialmente en {RuNO}⁷, y en {RuHNO}⁸, disminuye. Para el bloque de {RuNO}⁸, las tendencias son las mismas salvo porque las distancias Ru-L² también disminuyen (en el mismo sentido).

Estas variaciones son similares a las calculadas anteriormente para el bloque de compuestos en estado de oxidación {RuNO}⁶ (**Tabla 3.15**, Sección 3.2), por lo que pueden explicarse análogamente. Las únicas diferencias son la disminución del ángulo RuNO en los {RuHNO}⁸ (en contraste con su aumento en los {RuNO}⁶) y la mencionada respecto a las distancias Ru-L² en {RuNO}⁸, aunque ambas comparaciones representan cambios sutiles. En el caso de los {RuNO}⁸, puede considerarse que la reducción del fragmento {RuNO}, ahora muy rico en electrones, es mejor soportada con un ligando L² netamente más aceptor como bpym, lo que se traduce en una distancia Ru-L² más corta. Es decir, un coligando más aceptor puede formar un mejor enlace con un fragmento {RuNO}⁸ que uno más donador.

3.8. Construcción de diagramas de Pourbaix. Correlaciones entre el pK_a de HNO coordinado y los potenciales de reducción E_{67}^0 y E_{78}^0

Una vez caracterizados todos los estados accesibles del diagrama de Pourbaix, estamos en condiciones de construir los diagramas correspondientes, buscando responder al interrogante de si existe una correlación pK_a (HNO) vs. E^0 universal para cualquier fragmento {RuNO}. Utilizando la misma metodología que para los compuestos del Capítulo 2, se pudo acceder a las curvas E vs. pH que delimitan las regiones de estabilidad de los estados de oxidación/ácido-base {RuNO}⁷, {RuNO}⁸ y {RuHNO}⁸ para los sistemas [6-NO]ⁿ⁺ y [7-NO]ⁿ⁺ (**Figura 3.115** y **Figura 3.116**). De los ajustes biparamétricos de estas curvas surgen nuevos valores para la acidez de HNO coordinado, reportados por primera vez en complejos basados en tpm. Los pK_a son 8,3 ± 0,5 para [6-HNO]²⁺ y 9,2 ± 1,0 para [7-HNO]²⁺. Si bien la incerteza en estos valores es relativamente grande (particularmente en el de [7-HNO]²⁺), ocasionando que no haya diferencias significativas, la tendencia esperada en el valor medio se mantiene, alcanzando mayor acidez en [6-HNO]²⁺. La incerteza se debe principalmente al bajo número de puntos para los ajustes, lo que surge de la descomposición de las especies más reducidas.

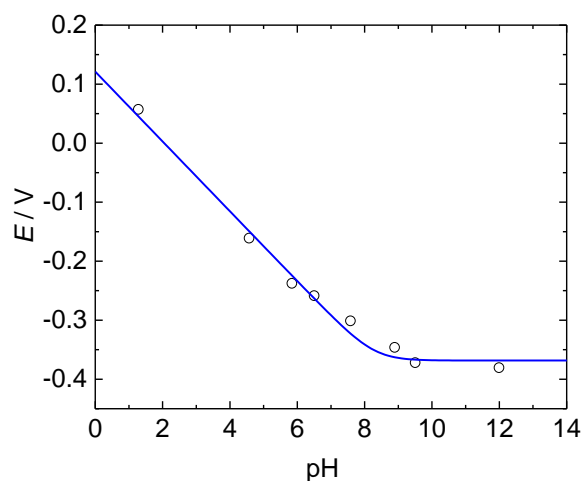


Figura 3.115. Dependencia potencial-pH para la reducción por $1e^-$ de $[\text{6-NO}]^{2+}$ ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$). Parámetros del ajuste no lineal de la Ecuación 2.11 (en azul): $E_{78}^\circ = -0,37 \pm 0,02 \text{ V}$ y $\text{pK}_a = 8,3 \pm 0,5$.

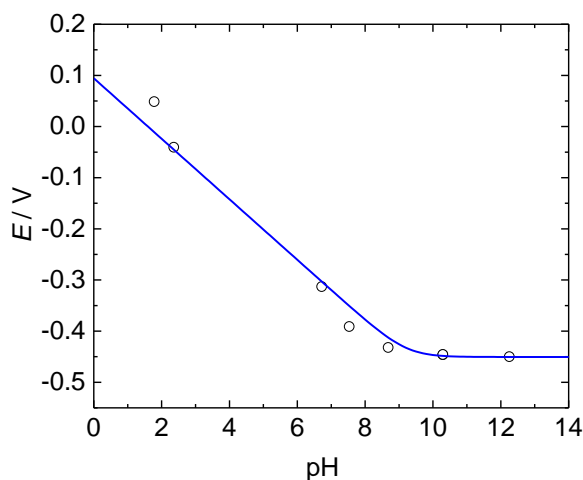


Figura 3.116. Dependencia potencial-pH para la reducción por $1e^-$ de $[\text{7-NO}]^{2+}$ ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$). Parámetros del ajuste no lineal de la Ecuación 2.11 (en azul): $E_{78}^\circ = -0,45 \pm 0,05 \text{ V}$ y $\text{pK}_a = 9,2 \pm 1,0$.

Tabla 3.44. Potenciales de reducción correspondientes a los procesos $\{\text{RuNO}\}^6 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuNO}\}^7 \rightarrow \{\text{RuNO}\}^8$ para los compuestos basados en $\text{L}^3 = \text{tpm}$ en agua ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$).

Cupla	E_{67}° / V	E_{78}° / V
$[\text{7-NO}]^{3+/2+/+}$	0,229	-0,45
$[\text{6-NO}]^{3+/2+/+}$	0,306	-0,37
$[\text{8-NO}]^{3+/2+/+}$	0,452	—

La necesidad de iniciar el experimento en un medio ácido fuerte con alta concentración relativa en el caso de $[\text{8-NO}]^{n+}$ complicó severamente el ajuste del pH final de cada punto requerido para construir la curva, por lo que luego de numerosos intentos no pudo encontrarse una que resulte

satisfactoria. Esto limitó el alcance de los resultados obtenidos, al no contar con por lo menos tres compuestos de una misma familia para poder asegurar tendencias dentro de esta. Sin embargo, al comparar lo hallado con los datos ya presentados, es posible acceder a una discusión interesante.

En la **Figura 3.117** se presentan los diagramas de Pourbaix superpuestos para $[6\text{-NO}]^{n+}$ (verde), $[7\text{-NO}]^{2+}$ (azul) y $[1\text{-NO}]^{n+}$ (negro). Comparando los complejos con $L^2 = \text{bpy}$ ($[6\text{-NO}]^{n+}$ y $[1\text{-NO}]^{n+}$), puede notarse cómo el reemplazo de $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$ por tpm eleva todo el diagrama en potencial. Esto puede deberse al menor carácter donador del ligando tpm frente a $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$, que es un ligando alifático únicamente donador σ (el balance de interacciones por vía σ/π de tpm permite establecer este orden). Otra diferencia sustancial, ahora entre ambos diagramas con tpm y el de $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$, es que la región de estabilidad de la especie $\{\text{RuNO}\}^7$ es menor, debido tanto a la mayor reactividad electrofílica de las especies $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[7\text{-NO}]^{3+}$ (mayor K_{eq}) como a la mayor acidez de HNO coordinado. De hecho, en los diagramas de las especies con tpm, teóricamente casi no existiría una curva que vincule las especies $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$, aunque experimentalmente sí se observe. Como se mencionó anteriormente para los sistemas basados en $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$, esto se debe probablemente a la inercia asociada a la dismutación de $\{\text{RuNO}\}^7$ en $\{\text{RuNO}\}^8$ y $\{\text{RuNO}_2\}$.

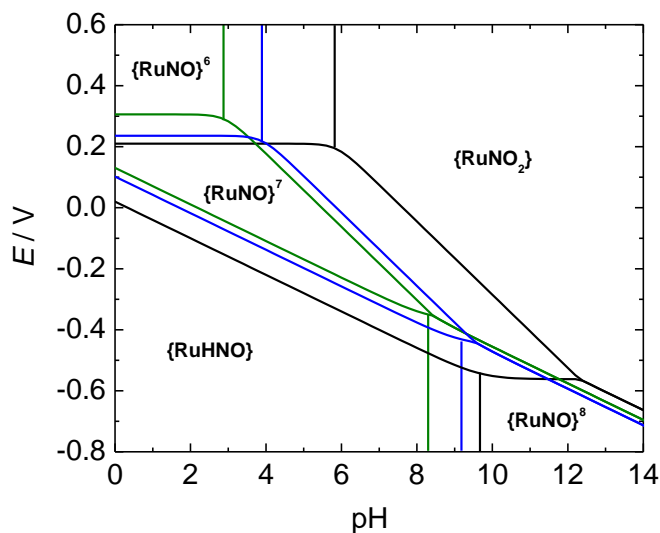


Figura 3.117. Diagramas de Pourbaix superpuestos de $[1\text{-NO}]^{n+}$ (negro), $[6\text{-NO}]^{n+}$ (verde) y $[7\text{-NO}]^{n+}$ (azul).

Los nuevos resultados pueden insertarse en las correlaciones presentadas en el capítulo anterior, obteniendo la **Figura 3.118**. Sorprendentemente, la correlación ya establecida (**Figura 2.43**) entre pK_a y E_{67° se mantiene, aun cuando las curvas PCET de $[6\text{-NO}]^{n+}$ y $[7\text{-NO}]^{n+}$ se encuentran aproximadamente 0,1 V por encima de las de $[1\text{-NO}]^{n+}$ y el conjunto mostrado en la **Figura 2.41**. Entonces, nuevamente podemos concluir que la variación en estos dos parámetros no es independiente y se encuentra sujeta a la modulación de la densidad electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}$. De esta forma, la preparación de nuevos complejos $\{\text{RuNO}\}$ y la determinación de E_{67° mediante un simple experimento electroquímico permitiría estimar la acidez de HNO coordinado, independientemente de la esfera de coligandos utilizada.

Para la curva graficada contra E_{78}^0 , surge una aparente diferencia de la familia basada en $\text{L}^3 = \text{tpm}$ contra los anteriores. La dispersión de los nuevos ejemplos parece sugerir una nueva tendencia, paralela a la anterior, pero ligeramente apartada en el origen (ver puntos en rojo). Esta observación reflejaría la ya mencionada menor área de estabilidad de las especies $\{\text{RuNO}\}^7$ con $\text{L}^3 = \text{tpm}$. Aunque se esboza una nueva tendencia, no hay que perder de vista que el nivel de incerteza en los puntos graficados es grande (en estos casos se incluyó también la incerteza en el potencial que proviene del ajuste no lineal). Esto puede deberse no solamente a que este método de determinación del diagrama de Pourbaix tiene mayor incerteza que el utilizado para las especies $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$ (menor relación señal/ruido en SWV por la limitación de la concentración de la solución madre), sino también a los problemas de descomposición de las especies más reducidas ya mencionados para estos compuestos. Este último factor impacta en aun mayor nivel de desconocimiento en los valores de E_{78}^0 en particular. Por último, desconociendo los parámetros termodinámicos para $[8\text{-NO}]^{n+}$, se hace más difícil confirmar una nueva tendencia. Por todo esto, no puede asegurarse que exista una nueva correlación entre $\text{p}K_a$ y E_{78}^0 .

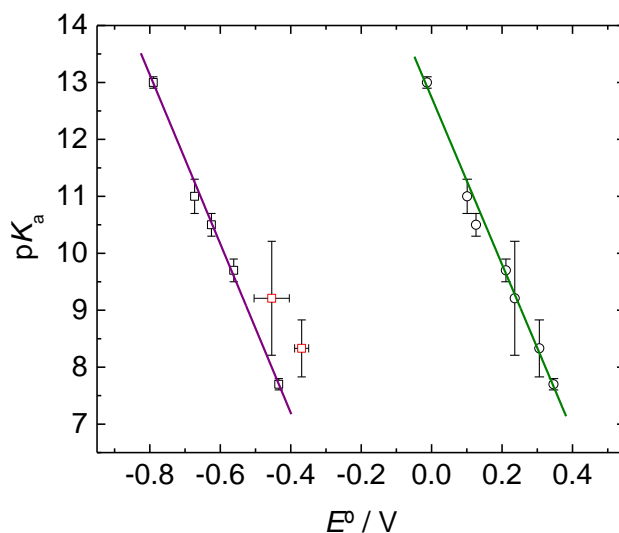


Figura 3.118. Correlaciones entre el $\text{p}K_a$ de HNO coordinado y los potenciales de reducción de las cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (círculos) y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (cuadrados) sumando las nuevas especies $[6\text{-NO}]^{n+}$ y $[7\text{-NO}]^{n+}$ a las de la **Figura 2.43** ($I = 1,0 \text{ M NaCl}$, $T = 298 \text{ K}$, E vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl } 3\text{M}$). Parámetros de los ajustes lineales: $\text{p}K_{a \text{ HNO}} = -(14,7 \pm 0,4) E_{67}^0 + (12,7 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9956$ (línea verde) y $\text{p}K_{a \text{ HNO}} = -(14,8 \pm 0,2) E_{78}^0 + (1,3 \pm 0,1)$, $R^2 = 0,9991$ (línea púrpura) [en este caso se mantuvo la correlación anterior excluyendo los nuevos puntos identificados en rojo].

4. Conclusiones parciales

A lo largo de este capítulo se presentó la síntesis y caracterización completa de las especies $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)]^+$ y $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{L}^2)(\text{NO})]^{3+}$ con $\text{L}^2 = \text{bpy}$, MeObpy , bpym . La obtención de cristales de sus sales de ClO_4^- permitió analizar comparativamente tanto los factores que orientan el empaquetamiento como las estructuras de las esferas de coordinación en cada caso. Para los nitrocomplejos, puede concluirse que, a grandes rasgos, las interacciones intermoleculares

encontradas influyen a tal punto que introdujeron diferencias significativas en los parámetros estructurales de los cationes respecto de lo predicho mediante cálculos con DFT. Dos ejemplos de esto se encuentran en la orientación del plano del grupo nitro en $[6\text{-NO}_2]^+$ y en la distorsión en las distancias de enlace O-N-O en $[7\text{-NO}_2]^+$. Las tendencias en los parámetros estructurales de la esfera de coordinación predichas por DFT al variar el coligando L^2 resultan demasiado sutiles, y por ende comparables a la variabilidad introducida por los diferentes tipos de interacciones en cada caso. Para los complejos $\{\text{RuNO}\}^6$, las tendencias predichas para la geometría del fragmento $\{\text{RuNO}\}$ se ven en general también reflejadas en los parámetros obtenidos experimentalmente, a menos de algunas irregularidades, entre las que resalta la inesperada desviación del ángulo RuNO en $[8\text{-NO}]^{3+}$, demostrando la naturaleza electrofílica del “nitrosonio” coordinado aun en estado sólido.

En lo que respecta a la caracterización espectroscópica (UV-vis, IR y RMN), en este capítulo se hizo especial énfasis en la asignación de todas las señales de RMN de los compuestos obtenidos empleando técnicas 2D como COSY, HSQC y NOESY, dando soporte a la asignación de estos últimos con las estructuras cristalinas analizadas anteriormente. La combinación de la información de ambas técnicas definió el rol protagónico de los espectros NOESY en la asignación a la vez que se encontraron características de interés, como el acoplamiento escalar a cinco enlaces entre núcleos de H del tpm hallado en algunos casos.

Al estudiar la adición nucleofílica de OH^- al nitrosonio coordinado en los compuestos de tipo $\{\text{RuNO}\}^6$ se encontraron notables relaciones estructura-reactividad, enmarcando los resultados en un amplio conjunto de datos pertenecientes a otros fragmentos $\{\text{RuNO}\}$. Las comparaciones tanto globales como dentro de cada familia permitieron racionalizar el efecto de los diferentes coligandos en distintos parámetros termodinámicos y cinéticos. Considerando esta información junto a los diagramas de OM calculados mediante DFT se concluyó que la velocidad relativa dentro de cada familia de compuestos crece a menor energía del LUMO. A su vez, se encontraron correlaciones entre diferentes tipos de parámetros, como $\ln k_1$ vs. E_{67}^0 y ΔH^\ddagger vs. E_{67}^0 , permitiendo profundizar en cuestiones inherentes al mecanismo de reacción postulado y encontrar paralelismos entre la reacción dentro del par de encuentro y la reducción de $\{\text{RuNO}\}^6$ por un electrón.

La caracterización electroquímica de los nitrosilos preparados permitió acceder a los estados reducidos y estudiar los procesos que gobiernan sus interconversiones. Las especies más reducidas de la familia basada en tpm presentaron en general una mayor tendencia a la descomposición que las basadas en $\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$, lo que dificultó los experimentos. Sin embargo, se estimó la acidez de HNO coordinado en dos de los tres nuevos ejemplos, encontrando una única correlación global entre la misma y el primer potencial de reducción para fragmentos $\{\text{RuNO}\}$ pertenecientes a distintas familias. El haber logrado extender la correlación a compuestos con distintos tipos de coligandos la convierte en una herramienta de alto poder predictivo. Por otro lado, la información que surge de los experimentos de EEQ permitió no solamente obtener los diagramas de Pourbaix sino también los espectros UV-vis de cada especie, que se asignaron mediante cálculos (TD)DFT. Toda la información espectroscópica recopilada facilita estudios posteriores que se lleven a cabo con estas especies.

4. Capítulo 4

Estimación de parámetros termodinámicos mediante cálculos de DFT

1. Introducción y objetivos

El estudio sistemático de propiedades redox y ácido-base en nitrosilos octaédricos pertenecientes a familias de compuestos con relación estructural nos ha permitido detectar variaciones en los diagramas de potencial/pH inducidas por la naturaleza de la esfera de coligandos. En particular, y haciendo foco en los estados de oxidación más bajos, los estudios evidenciaron que modificaciones en los coligandos, incluyendo sustituciones con grupos donores o aceptores, inducen cambios importantes en las propiedades ácido-base del HNO coordinado. Estos se reflejan en las correlaciones empíricas presentadas en los capítulos precedentes. Este comportamiento es relevante para ayudarnos a mejorar nuestra comprensión de la estructura electrónica de estas especies, pero además sugiere que la suposición habitual de que en solución acuosa no sería posible observar NO^- coordinado en condiciones fisiológicas podría ser errada.

La determinación experimental del pK_a de HNO no es una tarea sencilla. Contar con las correlaciones pK_a vs. E°_{67} provee un atajo para acceder a una estimación razonable de esta magnitud, requiriendo solamente de la determinación de un potencial redox asociado a especies que son en general de fácil manipulación. Aun así, esta estrategia está lejos de convertirse en la herramienta óptima por varios motivos: (1) no es claro que cualquier compuesto octaédrico de Ru pueda ser interpolado, (2) no se puede prever cuál podría ser el impacto de sustituir el centro de Ru por Fe, mucho más relevante desde el punto de vista bioquímico y (3) incluso cuando existiera una correlación “universal” que no dependa del metal central, sería necesario contar con una muestra pura del complejo nitrosilado que permita determinar fácilmente E°_{67} , complicación que atenta contra el posible uso de estas correlaciones para asistir en el diseño de compuestos con propiedades pre-seleccionadas. En este sentido, cualquier herramienta que permita estimar en forma razonable el potencial redox para la cupla $\{\text{MNO}\}^{6/7}$ podría ser de gran ayuda.

En el trabajo desarrollado en este Capítulo se buscarán estimar diferencias relativas entre parámetros termodinámicos mediante cálculos de DFT y una metodología basada en el empleo de ciclos termodinámicos bajo determinadas suposiciones. Adicionalmente, el empleo de información experimental sumará la posibilidad de llevar las diferencias halladas a magnitudes absolutas. Los resultados de las estimaciones, a su vez, podrán volcarse en las correlaciones estudiadas anteriormente. Además, la validación de la metodología habilitará la racionalización de las variaciones halladas en diferentes parámetros redox y ácido-base al realizar pequeños cambios estructurales, para continuar contribuyendo al entendimiento de las relaciones estructura-reactividad del fragmento $\{\text{MNO}\}$.

2. Estimaciones de potenciales redox en base a correlaciones empíricas

En 1990 A. B. P. Lever recolectó los potenciales redox asociados a las cuplas Ru(III)/Ru(II) de más de 200 complejos octaédricos de Ru y observó que el valor experimental de E^0 podía aproximarse muy satisfactoriamente mediante la suma de los denominados “parámetros electroquímicos de Lever, E_L ”, asumiendo que todas las contribuciones de los ligandos L son aditivas.^{193, 194} Los valores tabulados de E_L para los distintos ligandos son estrictamente empíricos y se emplean junto a una expresión como la que se muestra en la Ecuación 4.1. Mediante esta, es posible estimar valores de E^0 sumando los valores de E_L asociados a todos los ligandos que componen la esfera de coordinación.

$$E_{Ru(III)/Ru(II)}^0 = \sum E_L \quad 4.1$$

Los valores de E_L propuestos por Lever resultan del tratamiento estadístico sobre un conjunto amplio de complejos de rutenio. Trabajos posteriores involucrando cálculos de estructura electrónica a diversos niveles permitieron racionalizar dichos valores en términos de propiedades donoras/aceptoras de los ligandos.^{195, 196}

Un aspecto notable de los parámetros de Lever es que, a pesar de haberse obtenido con información exclusiva de Ru, su uso puede extenderse fácilmente a otras cuplas redox de $1e^-$ centradas en el metal mediante el empleo de la Ecuación 4.2 o incluso a procesos centrados en uno de los ligandos a través de la Ecuación 4.3, con la salvedad de que en este último caso la sumatoria no involucra a aquel ligando sobre el que ocurre el proceso redox. Los valores de S_M , I_M , S_L e I_L que se utilizan en las expresiones derivan del ajuste a valores experimentales de potenciales redox en conjuntos amplios de complejos.

$$E_{M^n/M^{n-1}}^0 = S_M \sum E_L + I_M \quad 4.2$$

$$E_{red}^0 = S_L \sum E_L + I_L \quad 4.3$$

La aplicación de estas ideas a especies $[RuX_5(NO)]^{n+}$ para estimar el potencial redox asociado a la interconversión $\{RuNO\}^6/\{RuNO\}^7$ aparece naturalmente. Lopes et al. lo hicieron sobre un conjunto acotado de 9 compuestos del tipo *trans*- $[Ru(NH_3)_4L(NO)]^{n+}$, realizando determinaciones en medio acuoso.¹⁹⁴ Los resultados se muestran en la **Tabla 4.1** y en la **Figura 4.1**, donde se grafican los potenciales experimentales E_{exp}^0 contra $\sum E_L$.

Tabla 4.1. Información electroquímica para complejos *trans*- $[Ru(NH_3)_4L(NO)]^{n+}$.

L	$\sum E_L / V$	E_{exp}^0 / V^a	E_{calc}^0 / V^b
NH ₃	0,35	-0,190	-0,19 ± 0,08
imN	0,40	-0,170	-0,14 ± 0,08
L-His	0,42	-0,160	-0,13 ± 0,08
py	0,53	-0,018	-0,02 ± 0,07
isn	0,54	0,012	-0,01 ± 0,07
nic	0,56	0,042	0,01 ± 0,07
pz	0,61	0,072	0,05 ± 0,08
P(OEt) ₃	0,68	0,082	0,12 ± 0,08
P(OMe) ₃	0,70	0,110	0,014 ± 0,08

^a E^0 vs. ENH, valores tomados directamente de la Ref. ¹⁹⁴. ^b Las incertezas corresponden al intervalo de confianza al 95%. E^0 vs. ENH

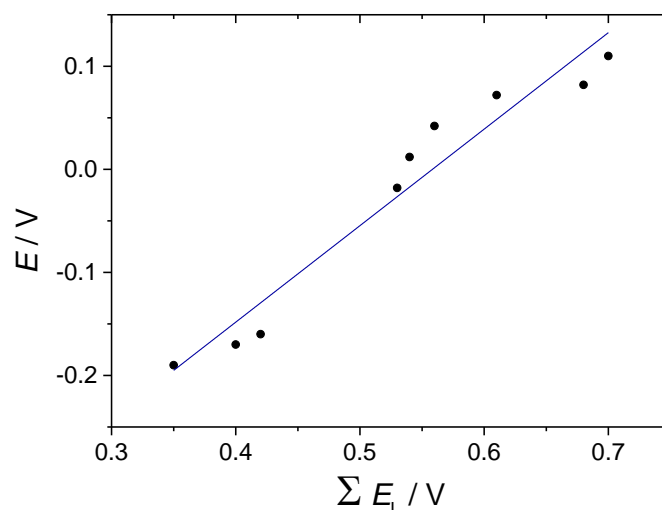


Figura 4.1. Correlación entre valores de E° experimentales y $\sum E_L$. Parámetros del modelo: $S_L = 0,94 \pm 0,08 \text{ V}$; $I_L = -0,52 \pm 0,05 \text{ V}$; $R^2 = 0,9377$.

La dependencia lineal es evidente, aunque el número de complejos contemplados en la muestra resulta estadísticamente insuficiente, lo que redundará en cierta incerteza a la hora de emplear la correlación con carácter predictivo. A esto se agrega el hecho de que la extensión de la correlación a otros sistemas basados en {RuNO} no es sencilla por tres motivos: (1) Los ejemplos de especies medidas en medio acuoso no abundan. (2) No siempre se describen adecuadamente las condiciones en las que se obtuvieron los valores de potencial redox (identidad del electrolito soporte y fuerza iónica, pH, electrodo de referencia), aunque esta situación no es exclusiva de los nitrosilos y es de hecho una complicación habitual que ha sido reconocida hace mucho tiempo en la literatura para comparar potenciales redox de distinto origen.¹⁹⁷ (3) La lista de ligandos contenidos en el reporte original de Lever, aunque amplia, no es exhaustiva.

La **Tabla 4.2** condensa información de otros sistemas del tipo {RuNO}⁶ con electroquímica reportada en medio acuoso, incluidos ejemplos de este trabajo de tesis. La primera columna muestra los potenciales redox experimentales contra la referencia reportada en cada caso, ajustándolos vs. ENH en la segunda columna. La tercera representa la suma de los parámetros de Lever correspondientes a cada compuesto, y la cuarta, la predicción según la relación hallada en la **Figura 4.2**. La comparación E°_{exp} vs. E°_{calc} es la que permite evaluar la calidad del modelo. Pueden notarse diferencias significativas en E°_{exp} vs. ENH en los compuestos de tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]ⁿ⁺ que figuran tanto en la **Tabla 4.1** como en la **Tabla 4.2**, lo que probablemente tenga que ver con las diferentes condiciones de medición en cada reporte. Este hecho demuestra lo mencionado anteriormente e introduce una fuente de incerteza importante en la predicción. Algunos de estos compuestos se listan dos veces en la **Tabla 4.2**, según la referencia de la cual se obtiene el dato.

Tabla 4.2. Información electroquímica extendida condensando diversos complejos octaédricos del tipo {RuNO}⁶ obtenidos de la literatura.

Compuesto	$E^{\circ}_{\text{exp}} / \text{V}$	$E^{\circ}_{\text{exp}} / \text{V vs. ENH}$	$\sum E_L / \text{V}$	$E^{\circ}_{\text{calc}} / \text{V vs. ENH}$
[Ru(NH ₃) ₅ NO] ²⁺	-0,400 ^a	-0,159	0,350	-0,31 ± 0,17
[Ru(CN) ₅ NO] ²⁻	-0,350 ^b	-0,140	0,100	-0,49 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(SO ₃)] ⁺	-0,380 ^a	-0,139	0,280	-0,36 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(HIm)] ³⁺	-0,360 ^a	-0,119	0,400	-0,27 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(L-His)] ³⁺	-0,350 ^a	-0,109	0,420	-0,25 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(4-Mepy)] ³⁺	-0,250 ^b	-0,040	0,510	-0,19 ± 0,17
<i>cis</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(NO ₂)] ²⁺	-0,260 ^a	-0,019	0,300	-0,34 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(py)] ³⁺	-0,220 ^b	-0,010	0,530	-0,17 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(OH)NO(py) ₄] ²⁺	-0,220 ^b	-0,010	0,410	-0,26 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(pic)] ³⁺	-0,240 ^a	0,001	0,510	-0,19 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(py)] ³⁺	-0,230 ^a	0,011	0,530	-0,17 ± 0,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(Cl-py)] ³⁺	-0,190 ^b	0,020	0,540	-0,17 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(isn)] ³⁺	-0,190 ^a	0,051	0,540	-0,17 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(nic)] ²⁺	-0,170 ^a	0,071	0,560	-0,15 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(pz)] ³⁺	-0,110 ^b	0,100	0,610	-0,11 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(P(OEt) ₃)] ³⁺	-0,140 ^a	0,101	0,680	-0,06 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(P(OMe) ₃)] ³⁺	0,110 ^c	0,110	0,700	-0,05 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ NO(pz)] ³⁺	-0,130 ^a	0,111	0,610	-0,11 ± 0,16
[4-NO] ³⁺ = [Ru(cyclampy)NO] ³⁺	-0,013 ^e	0,196	— ⁱ	—
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NO)Cl] ²⁺	0,050 ^b	0,260	0,796	0,03 ± 0,16
<i>trans</i> -[Ru(py) ₄ Cl(NO)] ²⁺	0,090 ^b	0,300	0,760	0,00 ± 0,16
[5-NO] ³⁺ = [Ru(L ⁵ py)NO] ³⁺	0,101 ^f	0,310	— ⁱ	—
<i>trans</i> -[Ru(NCS)NO(py) ₄] ²⁺	0,120 ^b	0,330	0,940	0,13 ± 0,17
[2-NO] ³⁺ = [Ru(tmtacn)(MeObpy)NO] ³⁺	0,126 ^g	0,335	0,874 ^j	0,08 ± 0,16
[Ru(tmtacn)(phen)NO] ³⁺	0,180 ^g	0,389	0,928 ^j	0,12 ± 0,17
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NO)NO ₂] ²⁺	0,180 ^b	0,390	1,056	0,22 ± 0,17
[1-NO] ³⁺ = [Ru(tmtacn)(bpy)NO] ³⁺	0,211 ^g	0,420	0,926 ^j	0,12 ± 0,17
[7-NO] ³⁺ = [Ru(tpm)(MeObpy)NO] ³⁺	0,236 ^h	0,445	1,099 ^k	0,25 ± 0,17
<i>cis</i> -[Ru(trpy)(bpy)(NO)] ³⁺	0,250 ^b	0,459	1,268	0,38 ± 0,17
[6-NO] ³⁺ = [Ru(tpm)(bpy)NO] ³⁺	0,305 ^d	0,515	1,151 ^k	0,29 ± 0,17
[3-NO] ³⁺ = [Ru(tmtacn)(bpym)NO] ³⁺	0,346 ^g	0,555	1,028 ^j	0,20 ± 0,17
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NO)ACN] ³⁺	0,350 ^b	0,560	1,376	0,46 ± 0,18
[8-NO] ³⁺ = [Ru(tpm)(bpym)NO] ³⁺	0,452 ^h	0,661	1,253 ^k	0,37 ± 0,17

^a E° vs. SCE, 0,2412 V vs. ENH, Ref. ¹⁹⁸; ^b E° vs. Ag/AgCl (KCl 3 M), 0,210 V vs. ENH, Ref. ¹²⁸; ^c E° vs. ENH, Ref. ¹⁹⁴; ^d E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, Ref. ¹³⁰; ^e E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, Ref. ¹⁰⁷; ^f E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, Ref. ¹⁹²; ^g E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, Ref. ⁸⁵; ^h E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, Ref. este trabajo. ⁱ E_L no disponible. ^j E_L para tmtacn estimado en 0,136 V en base a la información redox de las especies [Ru(tmtacn)(bpy)NO]²⁺, [Ru(tmtacn)(bpy)CN]⁺, [Ru(tmtacn)(MeObpy)NO]²⁺ y [Ru(tmtacn)(phen)NO]²⁺ obtenida en nuestro laboratorio, ^k E_L para tpm estimado en 0,211 V en base a los potenciales redox de las especies [Ru(tpm)(bpy)(H₂O)]²⁺, [Ru(tpm)(Me₂bpy)(H₂O)]²⁺, [Ru(tpm)((NH₂)₂bpy)(H₂O)]²⁺, [Ru(tpm)((NO₂)₂bpy)(H₂O)]²⁺ y [Ru(tpm)(H₂O)₃]²⁺, Ref.: ¹⁹⁹

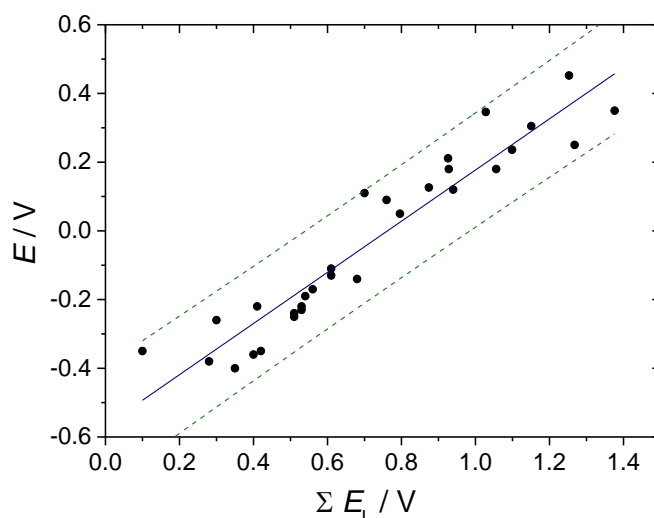


Figura 4.2. Correlación entre valores de E^0 experimentales y ΣE_L . Parámetros del modelo: $S_L = 0,74 \pm 0,04$ V; $I_L = -0,57 \pm 0,03$ V; $R^2 = 0,9034$.

Las complicaciones descritas anteriormente también se vuelven evidentes al evaluar los resultados obtenidos. La **Figura 4.2** muestra los datos experimentales, junto con un ajuste a un modelo lineal para 29 complejos (quedaron excluidos $[4\text{-NO}]^{3+}$ y $[5\text{-NO}]^{3+}$ por carecer de información redox de especies relacionadas que permitan estimar E_L para el ligando polidentado en cada caso). No es del todo evidente que el uso de una serie extendida de complejos nitrosilados permita sostener que el comportamiento aparentemente lineal observado en la familia de aminas de Ru sea común a otras especies. La dispersión de los datos se traduce en intervalos de predicción que superan los 300 mV. Esta incerteza impide cualquier uso práctico de esta correlación para predecir de forma confiable el potencial redox para la cupla $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ y mucho más aun el empleo de estos valores predichos para intentar estimar el $\text{p}K_a$ del HNO coordinado. En efecto, tal como hemos visto en las correlaciones representadas en la **Figura 2.43**, una variación de 300 mV en el potencial para esta cupla resultaría en una variación de más de 4 unidades de pH en $\text{p}K_a$ (HNO).

En resumen, la metodología propuesta en el trabajo de Lopes para predecir los potenciales redox, extendida en esta sección a una colección más amplia de especies, es en apariencia atractiva, pero la información que se puede recolectar en literatura no permite a la fecha su aplicación como herramienta predictiva.

3. Estimaciones de potenciales redox en base a métodos de estructura electrónica

3.1. Descripción de la metodología

En años recientes se han propuesto alternativas para estimar valores de potencial redox en especies análogas empleando métodos de estructura electrónica. Existen diversas estrategias para la predicción de potenciales estándar en solución.^{200,201} Una de las versiones más accesibles en lo que hace al costo computacional involucra un ciclo termodinámico como el representado en la **Figura 4.3**, donde Ox representa alguna especie (orgánica o inorgánica) en estado oxidado y Red corresponde a su contrapartida reducida.²⁰²

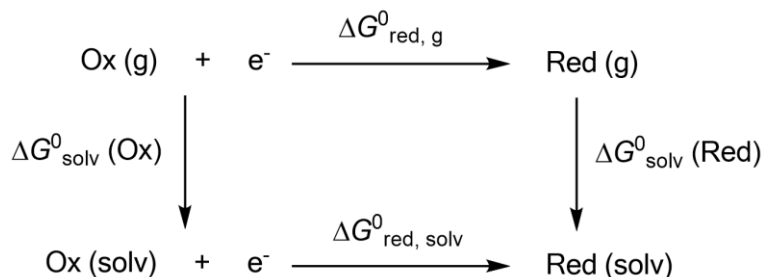


Figura 4.3. Ciclo termodinámico empleado en la predicción de potenciales redox.

En su versión original, el procedimiento involucra la optimización de geometría de las especies Ox y Red en fase gaseosa y un cálculo puntual (SCF) a la misma geometría empleando algún modelo de solvatación (típicamente del tipo dieléctrico continuo, como PCM). Este tipo de planteos han producido resultados razonables en sistemas puramente orgánicos, pero la calidad de las predicciones para cuplas basadas en compuestos de coordinación resultó en general más pobre.²⁰³ Distintos trabajos muestran que las fuentes de discrepancia son múltiples, incluyendo la selección del funcional y el modelado de la solvatación. La diferencia entre valores experimentales y predichos puede ser parcialmente compensada referenciando los potenciales calculados al de la cupla $\text{Fc}^{+/0}$ calculada con la misma metodología al mismo nivel de teoría.²⁰²

Esta estrategia se convirtió en la inspiración para el método empleado en nuestro grupo para predecir los potenciales redox asociados a las cuplas $\{\text{MNO}\}^{6,7}$ y $\{\text{MNO}\}^{7,8}$ en una familia de especies análogas en las que se introdujeron ligeras variaciones modificando los sustituyentes de los coligandos presentes en la esfera de coordinación del metal. La idea subyacente es la misma, sólo que en nuestro caso para estimar el potencial redox para una cupla $\{\text{M}_\text{B}\text{NO}\}^6/\{\text{M}_\text{B}\text{NO}\}^7$ (donde M_B identifica al metal y los coligandos de un miembro de la familia) se emplea como referencia el potencial de la cupla $\{\text{M}_\text{A}\text{NO}\}^6/\{\text{M}_\text{A}\text{NO}\}^7$, que mantiene importantes similitudes. Esto se muestra esquemáticamente en la **Figura 4.4**.

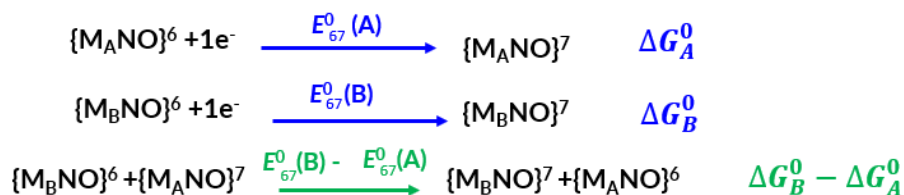


Figura 4.4. Esquema que representa la metodología de cálculo de potenciales redox.

Dado que $\Delta G_\text{A}^0 = -nFE_\text{A}^0$ y $\Delta G_\text{B}^0 = -nFE_\text{B}^0$,

$$\Delta G_\text{B}^0 - \Delta G_\text{A}^0 = -nF(E_\text{B}^0 - E_\text{A}^0) \quad 4.4$$

Esta expresión permite calcular en forma relativa el potencial redox de la cupla basada en M_B respecto del de M_A . En nuestra implementación el cálculo requiere cuatro optimizaciones de geometría realizadas sobre las especies solvatadas empleando el modelo de dieléctrico continuo,²⁰⁴ seguido de un cálculo de modos normales para poder evaluar la contribución vibracional a la energía libre que finalmente se expresa a 298 K. El empleo de especies con ligeras variaciones estructurales permite compensar por posibles deficiencias en el cálculo de la energía

libre, no sólo originadas en el método de estructura electrónica sino también derivadas de la existencia de efectos de interacciones específicas soluto-solvente. De esta forma se evita la inclusión de moléculas explícitas de solvente y el consiguiente costo computacional asociado al procedimiento.

3.2. Predicciones de potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ en agua

Los resultados obtenidos en agua para los compuestos $[1\text{-NO}]^{3+}$ a $[3\text{-NO}]^{3+}$ (es decir, la familia de nitrosilos del tipo $[\text{RuL}^3\text{L}^2(\text{NO})]^{3+}$, con $\text{L}^3 = 1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me}_3[9]\text{aneN}_3)$, y $\text{L}^2 = 2,2'\text{-bipiridina (bpy)}$, $4,4'\text{-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObpy)}$ o $\text{bipirimidina (bpym)}$) se presentan en la **Tabla 4.3**. Estos cálculos fueron realizados con diferentes funciones de base y empleando $[1\text{-NO}]^{3+}$ ($\text{L}^2 = \text{bpy}$) como referencia.

Tabla 4.3. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa para las cuplas $[2\text{-NO}]^{n+}$ y $[3\text{-NO}]^{n+}$ utilizando $[1\text{-NO}]^{n+}$ como referencia.

Cupla	E°_{exp}	$\Delta E^\circ_{\text{exp}}$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz})$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz+6-31G}^{**})$	$\Delta E^\circ(\text{def2TZVP})$
$[2\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,13	-0,08	-0,07	-0,10	-0,09
$[1\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
$[3\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,35	0,14	0,16	0,18	0,16

Si bien es cierto que el universo de especies exploradas es acotado a unas pocas moléculas muy similares, el acuerdo entre experimento y teoría es notable. También es llamativa la aparente independencia respecto de la selección de la función de base dentro de esta familia, dando a entender que uno de los puntos más fuertes de la metodología se relaciona con la compensación de errores asociados al método de estructura electrónica. La **Tabla 4.4** extiende el análisis a resultados obtenidos en nuestro grupo para las otras especies ya estudiadas en capítulos precedentes ($[4\text{-NO}]^{n+}$ a $[8\text{-NO}]^{n+}$).

Tabla 4.4. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa para las cuplas $[4\text{-NO}]^{n+}$ a $[8\text{-NO}]^{n+}$ utilizando $[1\text{-NO}]^{n+}$ como referencia.

Cupla	E°_{exp}	$\Delta E^\circ_{\text{exp}}$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz})$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz+6-31G}^{**})$	$\Delta E^\circ(\text{def2TZVP})$
$[4\text{-NO}]^{3+/2+}$	-0,01	-0,22	-0,10	-0,08	-0,10
$[5\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,10	-0,11	-0,10	-0,13	-0,09
$[7\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,23	0,02	0,08	0,03	-0,01
$[6\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,31	0,10	0,17	0,11	0,08
$[8\text{-NO}]^{3+/2+}$	0,45	0,24	0,32	0,25	0,19

En este caso, ante mayor diversidad estructural, parece recuperar importancia la selección de la función de base, visto el mayor acuerdo que presenta LanL2dz+6-31G^{**} vs. LanL2dz para los compuestos con $\text{L}^3 = \text{tpm}$. La diferencia entre el valor experimental y el calculado para el caso $[4\text{-NO}]^{n+}$ tiene que ver con las interacciones de los grupos NH de cyclampy con el solvente ($\text{N-H}\cdots\text{O-H}_2$), mencionadas en el Capítulo 2 y exploradas en mayor nivel de detalle en el Apéndice 1. Este es un caso en el que la mayor variación estructural introduce efectos que no logran compensarse adecuadamente con la metodología empleada. Con los resultados obtenidos hasta ahora, podría sugerirse que en medios próticos, la existencia de interacciones mediante enlace de H es un factor crítico a la hora de seleccionar una referencia o agrupar los compuestos a analizar en determinada familia.

La **Figura 4.5** representa los potenciales calculados vs. experimentales (E° vs. Ag/AgCl, NaCl 3 M) para las distintas cuplas y permite apreciar visualmente el conjunto de resultados. En esta, los cuadrados identifican los puntos estimados empleando la combinación B3LYP/LanL2dz, los triángulos corresponden al mismo funcional, pero empleando LanL2dz para describir al átomo de Ru y 6-31G** para el resto de los átomos, y, por último, los círculos corresponden a cálculos realizados a nivel B3LYP/def2TZVP. La línea continua indica la situación en que $E^\circ(\text{calculado}) = E^\circ(\text{medido})$ y se incluye a los efectos de facilitar el análisis. El color rojo identifica a los compuestos $[1\text{-NO}]^{3+}$ a $[3\text{-NO}]^{3+}$ ($L^3 = \text{Me}_3[9]\text{aneN}_3$). Gráficamente se llega a la misma conclusión: el acuerdo general es razonable, tanto mejor cuanto mayor sea la similitud estructural entre las especies. También resulta aún más evidente la desviación de la tendencia que presenta $[4\text{-NO}]^{n+}$.

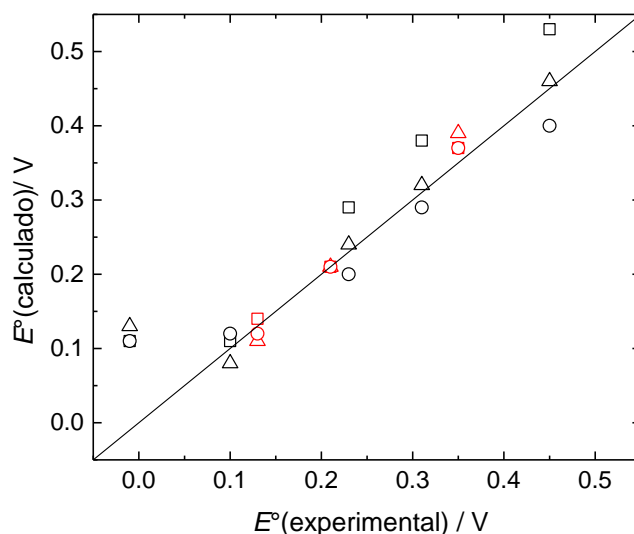


Figura 4.5. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto para $[1\text{-NO}]^{3+/2+}$ a $[8\text{-NO}]^{3+/2+}$ (cuadrados: LanL2dz, triángulos: LanL2dz+6-31G**, círculos: def2TZVP).

Avanzando un paso más, la **Tabla 4.5** y la **Figura 4.6** (azul) resumen los resultados obtenidos para otras especies nitrosiladas, con mayores diferencias estructurales respecto a los conjuntos anteriores. Se trata de ejemplos tomados de literatura,^{128, 205} exceptuando el compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PMe}_3)(\text{NO})]^{3+}$, que se preparó y caracterizó durante el desarrollo de este trabajo para contar con un ejemplo adicional que permita poner a prueba algunas de las ideas expuestas en este capítulo. Para estas, el cálculo se ha limitado al nivel de teoría B3LYP/LanL2dz por ser el más eficiente en costo computacional.⁹ La **Figura 4.6** también incluye las cuplas analizadas anteriormente ($[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[3\text{-NO}]^{n+}$ en rojo y $[4\text{-NO}]^{n+}$ a $[8\text{-NO}]^{n+}$ en negro) para realizar una comparación.

⁹El costo computacional de un cálculo puntual hasta convergencia del ciclo SCF escala como N^3 , donde N es el número de funciones de base. Un cálculo de, por ejemplo, la especie $[\text{Ru}(\text{tmtacn})(\text{bpy})\text{NO}]^{3+}$ demanda 314, 531 ó 1020 funciones de base dependiendo de si la elección involucra LanL2dz, combinación de LanL2dz+6-31G** o def2TZVP, lo que implicaría aprox. una relación de 1:5:35 en la duración.

Tabla 4.5. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa para otras cuplas utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia. En esta tabla los potenciales predichos no están expresados vs. la referencia, sino que se comparan contra la primera columna (tienen sumado el potencial de la referencia).

Cupla	E°_{exp}	$\Delta E^\circ_{\text{exp}}$	$E^\circ(\text{LanL2dz})$
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})(\text{NO})]^{2+/+}$	0,05	-0,16	-0,12
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{acac})(\text{NO})]^{2+/+}$	0,05	-0,16	-0,30
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^{2+/+}$	0,09	-0,12	-0,12
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO}_2)(\text{NO})]^{2+/+}$	0,18	-0,03	0,08
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PMe}_3)(\text{NO})]^{3+/2+}$	0,19	-0,02	0,17
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{NO})]^{3+/2+}$	0,25	0,04	0,24
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ACN})(\text{NO})]^{3+/2+}$	0,35	0,14	0,34

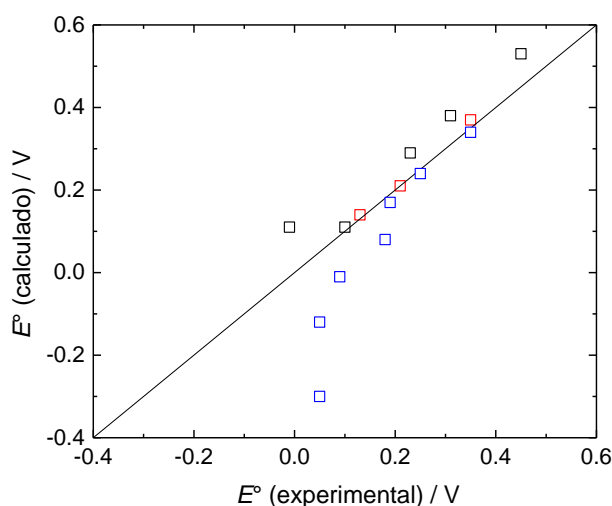


Figura 4.6. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto, a nivel B3LYP/LanL2dz (azul: especies de Tabla 4.5, rojo: $[\text{1-NO}]^{n+}$ a $[\text{3-NO}]^{n+}$, negro: $[\text{4-NO}]^{n+}$ a $[\text{8-NO}]^{n+}$).

Puede notarse cómo para el nuevo conjunto de compuestos existen dos grupos, los que contienen un ligando cargado negativamente (para los cuales la cupla $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ es $2+/+$) y los que no ($3+/2+$). El potencial calculado para el primer grupo se encuentra subestimado respecto del experimental (son los cuatro puntos azules más alejados de la recta de pendiente 1). Esta desviación probablemente se deba a efectos de solvatación no compensados debido a la diferente carga de estas cuplas respecto de la elegida como referencia. Se trata de otro factor crítico que es necesario considerar para una predicción adecuada. Por último, resulta notable cómo para los otros tres ejemplos, aun con ligandos bastante diversos, se logra una muy buena estimación del potencial redox.

3.3. Predicciones de potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ en agua

Este procedimiento puede ser fácilmente extendido para estimar diferencias en potencial redox para cuplas $\{\text{MNO}\}^{7/8}$. En solución acuosa los únicos valores para especies de rutenio corresponden a reportes realizados por nuestro grupo, varios de los cuales son objeto de

discusión en los capítulos anteriores de esta tesis. Los valores experimentales y sus estimaciones computacionales se condensan en la **Tabla 4.6** y se representan gráficamente en la **Figura 4.7**, en forma conjunta con los obtenidos para las cuplas {RuNO}^{6,7} (el uso de colores y formas es análogo al de la **Figura 4.5**).

Tabla 4.6. Potenciales redox {RuNO}^{7/8} (E° vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M), 0,209 V vs. ENH, en V) experimentales y predichos en solución acuosa utilizando [1-NO]ⁿ⁺ como referencia.

Cupla	E°_{exp}	$\Delta E^\circ_{\text{exp}}$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz})$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz+6-31G**})$	$\Delta E^\circ(\text{def2TZVP})$
[4-NO] ^{3+/2+}	-0,79 ^b	-0,23	-0,21	-0,25	-0,26
[5-NO] ^{3+/2+}	-0,67 ^c	-0,11	-0,16	-0,19	-0,20
[2-NO] ^{3+/2+}	-0,63 ^a	-0,07	-0,06	-0,10	-0,10
[1-NO] ^{3+/2+}	-0,56 ^a	0,00	0,00	0,00	0,00
[7-NO] ^{3+/2+}	-0,45 ^d	0,11	0,08	-0,02	-0,07
[3-NO] ^{3+/2+}	-0,43 ^a	0,13	0,21	0,15	0,15
[6-NO] ^{3+/2+}	-0,37 ^d	0,19	0,16	0,09	0,05

^aRef.⁸⁵ ^bRef.¹⁰⁷ ^cRef.¹⁹² ^dRef. este trabajo

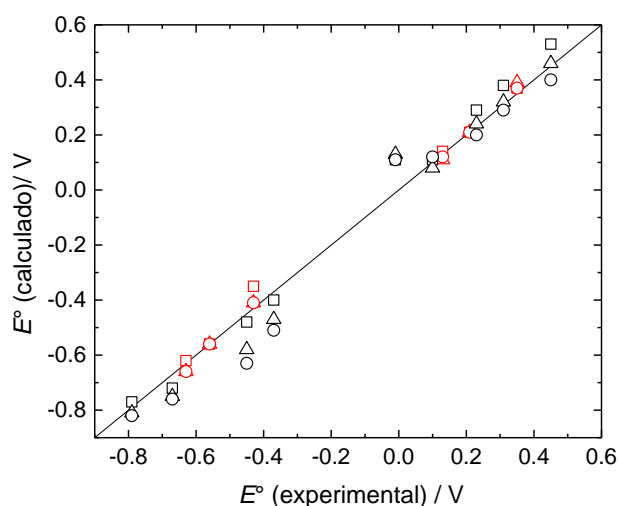


Figura 4.7. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto para [1-NO]^{3+/2+/+} a [8-NO]^{3+/2+/+} (cuadrados: LanL2dz, triángulos: LanL2dz+6-31G**, círculos: def2TZVP). Valores de E° en agua vs. Ag/AgCl (NaCl 3 M). Se incluyen valores correspondientes a cuplas {RuNO}^{6/7} y {RuNO}^{7/8}.

A pesar de las fluctuaciones se aprecia una muy buena correspondencia experimento/teoría en magnitudes que recorren un intervalo de ca. 1,5 V. Para las cuplas {RuNO}^{7/8} se observa mayor dispersión que para las cuplas {RuNO}^{6/7}, lo que incluso podría tener que ver con la mayor incerteza asociada a las mediciones experimentales de las cuplas más reducidas, particularmente para [6-NO]^{2+/+} y [7-NO]^{2+/+}.

3.4. Predicciones de potenciales redox {RuNO}^{6/7/8} en acetonitrilo

Por último, la medida experimental de muchos de los potenciales redox de las mismas cuplas en acetonitrilo permite realizar el mismo trabajo en un solvente aprótico. Las siguientes tablas

reúnen los resultados para las cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (Tabla 4.7 y Tabla 4.8). En este medio el número de reportes para ambos procesos redox derivados de especies distintas a las exploradas en nuestro laboratorio es mayor, pero no deben perderse de vista las complicaciones que se mencionan más arriba respecto de la comparación de resultados obtenidos en diferentes laboratorios. Incluso con esa salvedad, la Figura 4.8 sigue mostrando muy buena correlación entre teoría y experimento (el uso de colores y formas es análogo al de la Figura 4.5).

Tabla 4.7. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ (E° vs. ENH, en V) experimentales y predichos en acetonitrilo utilizando $[1\text{-NO}]^{n+}$ como referencia.

Cupla	E°_{exp}	$\Delta E^\circ_{\text{exp}}$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz})$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz+6-31G**})$	$\Delta E^\circ(\text{def2TZVP})$
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (N ₃)(NO)] ^{2+/+}	0,42 ^a	-0,29	-0,44	—	—
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl(NO)] ^{2+/+}	0,44 ^a	-0,27	-0,42	—	—
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NH ₃)(NO)] ^{3+/2+}	0,60 ^a	-0,11	0,02	—	—
[2-NO] ^{3+/2+}	0,62 ^f	-0,09	-0,08	-0,19	-0,08
[Ru(dmdptz)(bpy)(NO)] ^{3+/2+}	0,63 ^b	-0,08	-0,01	—	—
[Ru(trpy)(bpy)(NO)] ^{3+/2+}	0,69 ^c	-0,02	0,02	—	—
[7-NO] ^{3+/2+}	0,70 ^g	-0,01	0,07	0,04	-0,02
[Ru(antpy)(bpy)(NO)] ^{3+/2+}	0,71 ^d	0,00	0,02	—	—
[1-NO] ^{3+/2+}	0,71 ^f	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ py(NO)] ^{3+/2+}	0,77 ^a	0,06	0,11	—	—
[3-NO] ^{3+/2+}	0,78 ^f	0,07	0,18	0,06	0,16
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ ACN(NO)] ^{3+/2+}	0,80 ^a	0,09	0,11	—	—
[6-NO] ^{3+/2+}	0,81 ^g	0,10	0,17	0,13	0,07
[8-NO] ^{3+/2+}	0,93 ^g	0,22	0,31	0,15	0,19
[Ru(trpy)(pap)(NO)] ^{3+/2+}	0,96 ^e	0,25	0,32	—	—

^aRef.¹⁹⁰ ^bRef.²⁰⁶ ^cRef.²⁰⁷ ^dRef.²⁰⁸ ^eRef.²⁰⁹ ^fRef.⁸⁵ ^gRef. este trabajo.

Tabla 4.8. Potenciales redox $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ (E° vs. ENH, en V) experimentales y predichos en acetonitrilo utilizando $[1\text{-NO}]^{n+}$ como referencia.

Cupla	E°_{exp}	$\Delta E^\circ_{\text{exp}}$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz})$	$\Delta E^\circ(\text{LanL2dz+6-31G**})$	$\Delta E^\circ(\text{def2TZVP})$
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (N ₃)(NO)] ^{2+/+}	-0,39 ^a	-0,13	-0,19	—	—
[2-NO] ^{3+/2+}	-0,37 ^f	-0,11	-0,06	-0,15	-0,11
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl(NO)] ^{2+/+}	-0,36 ^a	-0,10	-0,12	—	—
[1-NO] ^{3+/2+}	-0,26 ^f	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (NH ₃)(NO)] ^{3+/2+}	-0,24 ^a	0,02	0,07	—	—
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ py(NO)] ^{3+/2+}	-0,13 ^a	0,13	0,16	—	—
[3-NO] ^{3+/2+}	-0,13 ^f	0,13	0,21	0,11	0,16
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ ACN(NO)] ^{3+/2+}	-0,11 ^a	0,15	0,18	—	—
[Ru(dmdptz)(bpy)(NO)] ^{3+/2+}	0,00 ^b	0,26	0,05	—	—
[6-NO] ^{3+/2+}	0,01 ^g	0,27	0,16	0,11	0,07
[Ru(trpy)(bpy)(NO)] ^{3+/2+}	0,04 ^c	0,30	0,21	—	—
[Ru(antpy)(bpy)(NO)] ^{3+/2+}	0,06 ^d	0,32	0,23	—	—
[8-NO] ^{3+/2+}	0,11 ^h	0,37	0,38	0,22	0,23
[Ru(trpy)(pap)(NO)] ^{3+/2+}	0,31 ^e	0,57	0,51	—	—

^aRef.¹⁹⁰ ^bRef.²⁰⁶ ^cRef.²⁰⁷ ^dRef.²⁰⁸ ^eRef.²⁰⁹ ^fRef.⁸⁵ ^gRef.¹³⁰ ^hRef. este trabajo.

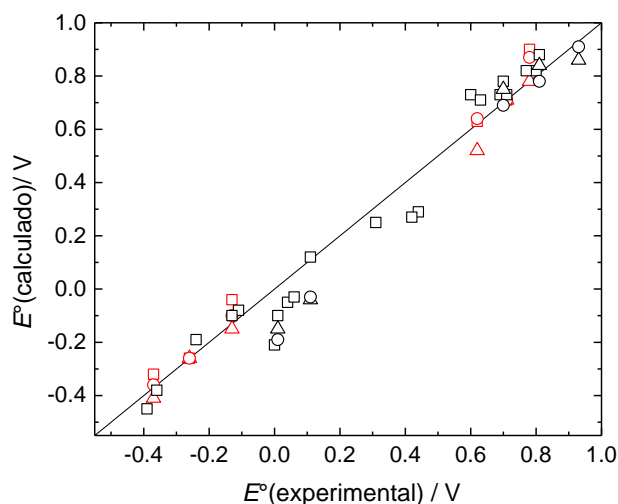


Figura 4.8. Comparación entre potenciales redox experimentales y calculados en base a la metodología descrita en el texto para los compuestos de las tablas anteriores (cuadrados: LanL2dz, triángulos: LanL2dz+6-31G**, círculos: def2TZVP). Valores de E° en ACN vs. ENH, en V. Se incluyen valores correspondientes a cuplas $\{\text{RuNO}\}^{6/7}$ y $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$.

3.5. Conclusiones parciales sobre la estimación de potenciales redox

En términos generales, la elección correcta de la especie de referencia permitiría obtener estimaciones de E° con un grado de incerteza sensiblemente menor que el que proviene del empleo de las “correlaciones empíricas” empleando los parámetros de Lever, habilitando al mismo tiempo el acceso a potenciales asociados a cuplas $\{\text{RuNO}\}^{7/8}$ y a la realización de predicciones en especies con ligandos “exóticos” (que no estén listados en las tablas de E_L) en sus esferas de coordinación. Como hemos visto, a la hora de seleccionar adecuadamente la cupla de referencia para otra a predecir, es menester considerar la existencia de interacciones específicas soluto-solvente (mediante enlace de H, por ejemplo) y las cargas de las cuplas (que dan cuenta de las interacciones ión-dipolo con el medio). Naturalmente, mientras menos interacciones específicas existan y más se asemejen las cargas de las cuplas, menor será la incerteza de la predicción.

De todas formas, también es importante recalcar que el empleo de herramientas computacionales solo permite evaluar solamente diferencias relativas respecto de una cupla de referencia y por lo tanto para obtener valores concretos de E° será necesario preparar y caracterizar al menos tal especie.

En lo que hace al costo computacional, los resultados obtenidos sugieren que el empleo de bases relativamente económicas como LanL2dz conduce a resultados de calidad comparable a los que surgen de otras más grandes, volviendo estos cálculos accesibles incluso en computadoras personales de potencia media. La compensación de inexactitudes en el cálculo de la energía libre que ocurre empleando esta metodología, en particular aquellas derivadas de la existencia de efectos de interacciones específicas soluto-solvente, no sólo abarata el costo computacional y mejora la calidad de las predicciones, sino que además habilita la posibilidad de realizar cálculos en distintos medios.

4. Estimaciones de constantes de equilibrio ácido-base a partir de métodos de estructura electrónica

La extensión a otros procesos surge en forma natural. En lo que hace a este trabajo de tesis resulta relevante el cómputo de la constante de equilibrio asociada a la interconversión $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}_2\}$ (K_{eq}) y la constante de acidez de HNO coordinado (K_a), procesos que se estudian en medio acuoso. El razonamiento es comparable: alcanza con encontrar una especie de referencia para la que existan valores experimentales de estas propiedades y que a la vez posea un parecido estructural con la especie que se desea estimar.

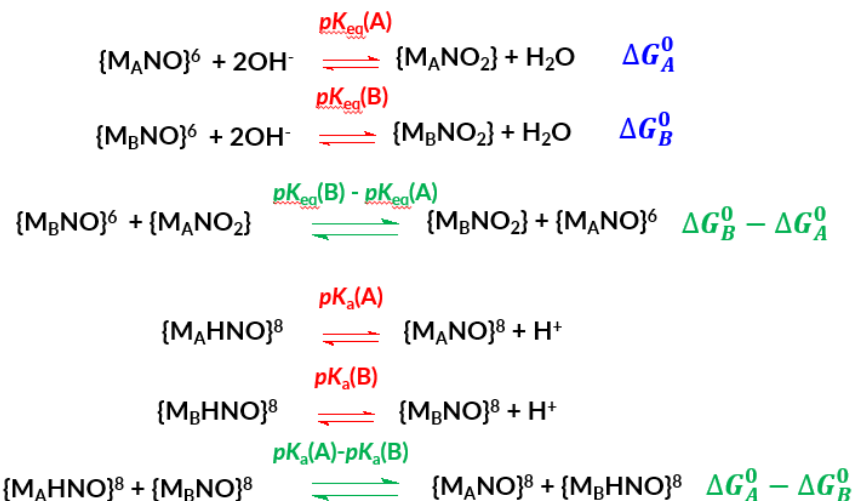


Figura 4.9. Esquema que representa la metodología de cálculo de potenciales redox.

Es de esperar que el cómputo se complique por la necesidad de inclusión de moléculas explícitas de agua, que en ambos procesos está involucrada en la estequiometría global. Más aún, al menos tres de las especies involucradas ($\{\text{MNO}_2\}$, $\{\text{MHNO}\}^8$, $\{\text{MNO}\}^8$) es razonable que interactúen fuertemente con el solvente vía enlace de hidrógeno. Sin embargo, y en forma similar a lo que se ve en los procesos redox, la omisión de estos efectos termina siendo compensada (al menos parcialmente) de forma tal que permite una estimación muy razonable de las constantes de equilibrio involucradas. Las siguientes tablas contienen información experimental y teórica para ambos tipos de procesos. Para facilitar la lectura, se incluyen directamente los valores de constante predichos (estrictamente $-\log(K_{\text{eq}})$ y $-\log(K_a)$) utilizando nuevamente el sistema $[\text{1-NO}]^{n+}$ como referencia. Es de destacar la mayor cantidad de ejemplos de reportes de adición de OH^- a especies $\{\text{RuNO}\}^6$, proceso que se conoce desde hace varias décadas y alrededor del cual se han escrito incluso textos de revisión. Mucho más escasos son los ejemplos asociados a la deprotonación del HNO coordinado, que en este tipo de especies de Ru se limitan a únicamente estudios realizados en nuestro grupo.

Nuevamente se observa muy buen acuerdo general entre teoría y experimento (**Figura 4.10**) (el uso de colores y formas es análogo al de la **Figura 4.5**). Los desvíos en la predicción se exacerban también en este caso al aumentar las diferencias estructurales entre las especies de interés y la empleada como referencia, pero en términos generales se tienen desvíos comparables a los estimados para las propiedades redox. La selección del nivel de teoría no aparenta ningún impacto en la calidad de los resultados.

Tabla 4.9. Valores de pK_a experimentales y predichos para especies $\{RuHNO\}^8$.

Complejo	pK_a (exp)	pK_a (LanL2dz)	pK_a (LanL2dz+6-31G**)	pK_a (def2TZVP)
[3-HNO] ²⁺	7,70 ^a	6,28	7,21	7,49
[6-HNO] ²⁺	8,36 ^d	9,52	9,59	10,88
[7-HNO] ²⁺	9,31 ^d	11,09	11,37	12,95
[1-HNO] ²⁺	9,70 ^a	9,70	9,70	9,70
[2-HNO] ²⁺	10,50 ^a	10,51	11,10	11,11
[5-HNO] ²⁺	11,00 ^c	11,87	11,98	12,35
[4-HNO] ²⁺	13,00 ^b	13,17	13,73	14,31

^aRef.⁸⁵ ^bRef.¹⁰⁷ ^cRef.¹⁹² ^dRef. este trabajo.

Tabla 4.10. Valores de pK_{eq} experimentales y predichos para especies $\{RuNO\}^6$.

Complejo	pK_{eq} (exp)	pK_{eq} (LanL2dz)	pK_{eq} (LanL2dz+6-31G**)	pK_{eq} (def2TZVP)
[8-NO] ³⁺	-25,62 ^f	-29,20	-25,62	-25,55
[Ru(trpy)(bpy)(NO)] ³⁺	-23,34 ^c	-21,24	—	—
[6-NO] ³⁺	-22,14 ^f	-23,93	-20,87	-21,34
[3-NO] ³⁺	-20,45 ^b	-22,12	-21,93	-21,51
[7-NO] ³⁺	-20,20 ^f	-21,35	-17,83	-18,49
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (PMe ₃)(NO)] ³⁺	-18,86 ^f	-18,46	—	—
[1-NO] ³⁺	-16,25 ^a	-16,25	-16,25	-16,25
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (Cl)(NO)] ²⁺	-15,20 ^c	-9,66	—	—
[2-NO] ³⁺	-13,82 ^a	-14,33	-13,29	-13,77
[5-NO] ³⁺	-13,61 ^e	-14,04	-13,47	-13,78
[4-NO] ³⁺	-12,44 ^d	-14,66	-14,93	-14,81

^aRef.⁸⁰ ^bRef.¹⁰⁵ ^cRef.¹²⁸ ^dRef.¹⁰⁷ ^eRef.¹⁹² ^fRef. este trabajo.

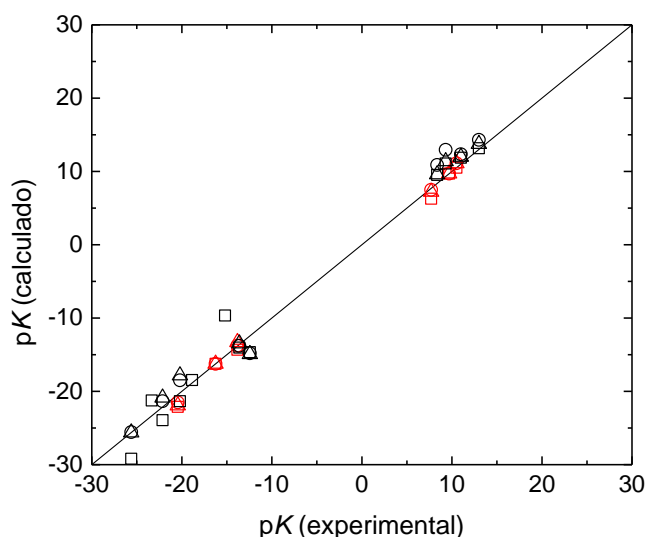


Figura 4.10. Comparación entre constantes de equilibrio experimentales y calculadas en base a la metodología descrita en el texto a nivel B3LYP/LanL2dz. Se incluyen valores tanto de K_{eq} como de K_a .

5. Conclusiones parciales

En síntesis, el empleo de cálculos computacionales aparece como una muy buena alternativa para la predicción de propiedades redox y ácido-base en este tipo de especies, en particular en familias relacionadas, e idealmente considerando cargas análogas e interacciones similares con el solvente entre las especies a predecir y la utilizada como referencia. El tiempo involucrado en los cálculos es sin dudas menor que el necesario para preparar y caracterizar nuevas especies. La calidad de la predicción permite una muy buena estimación de las propiedades en solución, al punto que en muchos casos permite evaluar *a priori* la conveniencia de encarar una preparación en particular.

En la **Figura 4.11** se muestra un diagrama de Pourbaix experimental comparado con el construido en base a estimación teórica de potenciales redox y constantes de equilibrio en una situación ideal en la que la especie de interés, $[\text{Ru}(\text{tmtacn})(\text{MeObpy})\text{NO}]^{n+}$, guarda enorme similitud con la referencia empleado para el cómputo ($[\text{Ru}(\text{tmtacn})(\text{bpy})\text{NO}]^{n+}$). El parecido entre ambos diagramas es destacable. Como ejemplo final, en la **Figura 4.12** se grafica la correlación entre los valores de $\text{p}K_{\text{a}}$ de HNO predichos a nivel LanL2dz+6-31G** (utilizando el valor de la referencia para expresarlos de forma absoluta) y el potencial de reducción experimental E°_{67} para los compuestos $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[5\text{-NO}]^{n+}$, encontrando una tendencia similar a las expuestas en los capítulos precedentes.

Queda todavía por analizar la validez de esta metodología para estimar en forma comparativa potenciales redox y constantes de equilibrio en especies análogas de Ru y Fe. Para ello es necesario abordar primero el estudio experimental de estas últimas, tal cual se presenta en el Capítulo 5 de este trabajo.

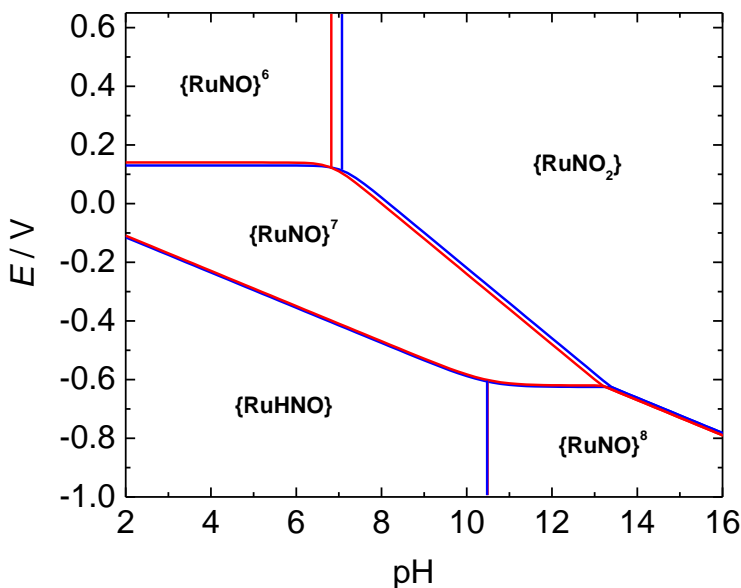


Figura 4.11. Diagramas de Pourbaix para $[\text{Ru}(\text{tmtacn})(\text{MeObpy})\text{NO}]^{n+}$ ($[2\text{-NO}]^{n+}$). Las líneas azules se construyeron en base a información experimental, mientras que las rojas resultan de la aproximación teórica descrita en esta sección.

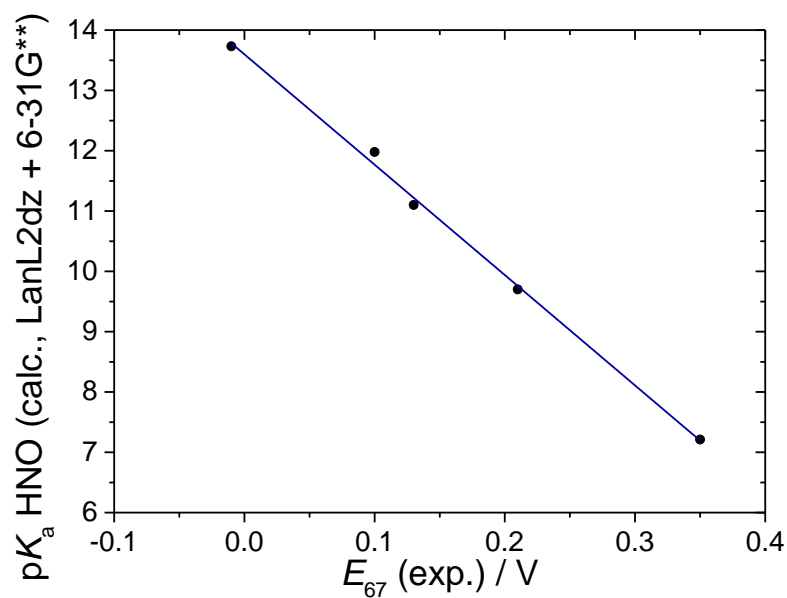


Figura 4.12. Correlación entre pK_a de HNO predicho (LanL2dz + 6-31G**) y E_{67}° experimental para las especies $[1\text{-NO}]^{n+}$ a $[5\text{-NO}]^{n+}$. Ecuación de la curva de regresión lineal: $m = -18,3 \pm 0,5 \text{ V}^{-1}$; $b = 13,6 \pm 0,1 \text{ V}$; $R^2 = 0,9964$.

5. Capítulo 5

Síntesis, caracterización y estudio de propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de hierro {FeNO}⁷

1. Introducción, antecedentes y objetivos

El estudio de una familia de nitrosilos de rutenio {RuNO}⁷ ha permitido explorar en medio acuoso la influencia de los coligandos y del número de electrones del fragmento {MNO} en las propiedades de NO coordinado. Uno de los resultados más destacados de este trabajo fue que la acidez de HNO en agua depende fuertemente de los cambios de densidad electrónica que introducen diferentes coligandos, encontrando grandes variaciones para pequeños cambios en sus estructuras.^{80, 85} El uso de rutenio como metal central en estos complejos comprende una ventaja importante, al presentar menor labilidad de la esfera de coordinación contra complejos análogos de hierro. Sin embargo, esta estrategia podría significar que los hallazgos encontrados se alejen de la representación ideal de entornos químicos biorrelevantes.

Existen numerosos ejemplos en los que se utilizan complejos modelo para mimetizar la química redox/ácido-base de los sitios activos de hemoproteínas,²⁶ tratándose de los principales blancos de NO y HNO en sistemas biológicos.⁸⁷ Esta representación puede darse no solamente mediante ejemplos basados en hierro hémico,^{114, 210-216} sino también utilizando otras esferas de coligandos,²¹⁷⁻²²⁰ idealmente con la robustez necesaria para obtener múltiples estados de oxidación en la misma plataforma.^{76, 77, 82, 221, 222} Sin embargo, la mayoría de estos compuestos son muy poco solubles en agua. Esto motiva el desarrollo de nuevos complejos biomiméticos aptos para ser estudiados en medio acuoso, acorde al ámbito de sistemas biológicos. Este objetivo es especialmente desafiante considerando la labilidad que en general presentan los centros ferrosos en este medio, además de los múltiples estados de espín que suelen corresponder a sus complejos.

Con estas cuestiones en mente, el grupo ha estudiado el complejo {FeNO}⁷ de L⁵py (**Esquema 2.3**), [9-NO](BF₄)₂,¹¹⁰ para extender la caracterización redox y ácido-base empleando la misma metodología que para la serie de {RuNO}⁷. Se encontró que la acidez de [9-HNO]²⁺ no sigue la misma tendencia marcada por estos, hallando una diferencia fundamental al variar el metal central, y se racionalizó este comportamiento considerando la diferencia en interacciones electrostáticas entre cada centro metálico y los orbitales frontera involucrados.⁸⁰ Este descubrimiento hizo especialmente importante obtener más información de otros complejos {FeNO}⁷, dado que las diferencias Fe vs. Ru manifiestan una menor probabilidad de que los fragmentos {RuNO} puedan concebirse como complejos modelo para los mencionados sitios activos.

Particularmente en lo que respecta a antecedentes de especies {FeNO}⁶⁻⁸ bien caracterizadas en estos tres estados de oxidación, la mayoría de estas se han estudiado en medio orgánico.^{76, 77, 82, 220-226} De hecho, el uso de reductores fuertes como Na/Hg o Cs/crypt-222 en THF permite obtener compuestos organometálicos conteniendo fragmentos {FeNO} tan reducidos como {FeNO}^{10, 74}.⁷⁵ En cambio, los antecedentes en medio acuoso son realmente escasos, formando únicamente un puñado de ejemplos de especies {FeNO}⁶⁻⁸ caracterizadas.^{80, 186, 227-233} Esto no se debe

solamente a la menor ventana de potencial accesible en este medio, sino también a la mayor facilidad de sustitución de ligandos que se da generalmente en complejos solubles en agua, debida a la mayor capacidad de estabilización de cargas. Incluso en nuestro grupo se exploró el acceso a $\{\text{FeHNO}\}/\{\text{FeNO}\}^8$ en uno de los sistemas mencionados, $[\text{Fe}(\text{cyclam-ac})(\text{NO})]^{n+}$,⁷⁶ pero se encontraron resultados poco reproducibles, probablemente debido a la labilización de coligandos.

Existen solamente cuatro sistemas caracterizados como $\{\text{FeHNO}\}$ en agua con valores de pK_a estimados. Estos son el aducto de mioglobina -junto a otros aductos relacionados-, Mb-HNO,²²⁷⁻²³⁰ el producto de reducción por dos electrones del nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, es decir $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{HNO})]^{3-}$,^{186, 231, 232} $[\text{9-HNO}]^{2+}$,⁸⁰ y un reciente ejemplo de hierro hémico, $[\text{Fe}(\text{TPPS})(\text{HNO})]^{4-}$.²³³

En el caso de Mb-HNO, el pK_a de HNO coordinado se logró acotar por encima de 10, y con un valor muy probablemente cercano a 11, mediante espectrofotometría UV-vis.²³⁴ La gran incerteza asociada a esta estimación tiene que ver con que la estructura de la mioglobina depende del pH en medio alcalino.²³⁵ Para $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{HNO})]^{3-}$, la medición original mediante ^1H -RMN había resultado en 7,7,¹⁸⁶ pero este valor fue discutido posteriormente por involucrar el intercambio de H^+ con el medio deuterado, argumentando que el monitoreo de la señal en el experimento original es en realidad un artefacto de la medición debido a este intercambio.²³⁶ También se postuló la labilización del ligando CN^- *trans* al NO^- en la base conjugada, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{4-}$, sugiriendo un error por defecto en el valor de pK_a .^{237, 238} Resultados de ^{17}O -RMN mostraron que el pK_a de HNO debe ser indefectiblemente mayor que 11, pero como el complejo es inestable por encima de este valor de pH, el pK_a no pudo ser determinado analíticamente.²³⁶ Recordando lo discutido en la introducción de esta tesis acerca de la acidez de HNO libre, si se considera el estado singlete de la base conjugada nitroxilo, el pK_a es 23.²⁸ Considerando la acidez de Lewis que aportaría un fragmento metálico al HNO,²³⁷ el pK_a del ácido coordinado debería disminuir respecto de este valor, situando entonces al de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{HNO})]^{3-}$ entre 11 y 23. Mientras tanto, para $[\text{Fe}(\text{TPPS})(\text{HNO})]^{4-}$, la acidez se estimó en 9,7, valiéndose de un electrodo de gota de Hg para la medición de voltametrías cíclicas a diferente pH.²³³ A su vez, para $[\text{9-HNO}]^{2+}$, la acidez se estimó en 8,3, mediante la ya desarrollada metodología basada en voltametrías de onda cuadrada (SWV).⁸⁰

Si graficamos los resultados correspondientes a las pequeñas moléculas mencionadas hasta ahora (omitiendo el caso de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{HNO})]^{3-}$, $E^\circ = -0,29 \text{ V}$), podemos obtener la **Figura 5.1**, en la que se compara la correlación pK_a vs. E° para la serie de Ru basada en tmtacn, L^5py o cyclampy (azul) contra $[\text{9-HNO}]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{TPPS})(\text{HNO})]^{4-}$ (verde). Como puede observarse, los puntos correspondientes a los compuestos de hierro son significativamente diferentes a la tendencia hallada para la serie de Ru, lo que motiva un estudio sistemático de compuestos $\{\text{FeNO}\}^{6-8}$.

Bajo este contexto, en este capítulo se encara la síntesis de ligandos L^5py sustituidos y sus correspondientes nitrosilos de hierro, con el fin de racionalizar la influencia de la esfera de coligandos en las transformaciones redox y ácido-base del NO, de manera análoga a la presentada para la serie de compuestos $\{\text{RuNO}\}^7$.

La estrategia de diseño sintético se basa en la utilización de diferentes grupos piridilo sustituidos en una estructura similar a la del ligando L^5py . De forma análoga a las series de $\text{Ru}(\text{tmtacn})(\text{L}^2)$ y

Ru(tpm)(L²), se busca sintetizar ligandos cuya capacidad donora neta varíe significativamente en la serie. La síntesis de estos se encuentra desarrollada en el Capítulo 7; en esta sección se resumirá brevemente el proceso de selección que, junto al desarrollo de resultados que se irán detallando luego, dio lugar a la serie final de ligandos utilizada.

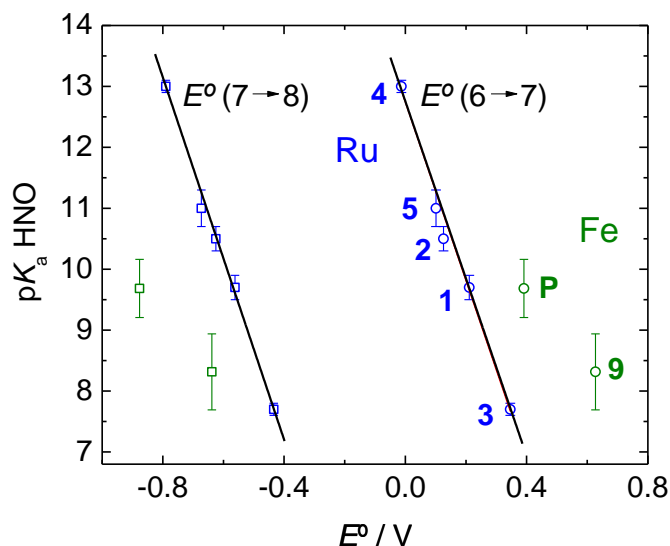


Figura 5.1. Correlaciones pK_a vs. E° para las reducciones $\{MNO\}^{6 \rightarrow 7 \rightarrow 8}$ de la serie de Ru $[1-NO]^{n+}$ a $[5-NO]^{n+}$ (azul, indicados como X según $[X-NO]^{n+}$), $[9-HNO]^{2+}$ (9), y $[Fe(TPPS)(HNO)]^{4+}$ (P).

Inicialmente, se habían ideado ligandos con un patrón de sustitución en los grupos piridilo análogo al que se había utilizado en la serie MeObpy > bpy > bpym. Esto es, estructuras como las del ligando L⁵py (**Figura 5.2**, centro), pero introduciendo un grupo metoxi en posición 4 (L⁵MeOpy, **Figura 5.2**, izquierda) o reemplazando el grupo C-H en posición 5 por N (L⁵pym, **Figura 5.3**, izquierda). Dificultades sintéticas y de abastecimiento de reactivos motivaron el cambio del último caso de un anillo pirimidínico (L⁵pym) a uno pirazínico, esto es, con el átomo de N sustituyente en la posición 4 (L⁵pz, **Figura 5.2**, derecha). Así, los ligandos sintetizados en una primera instancia fueron los mostrados en la **Figura 5.2**.

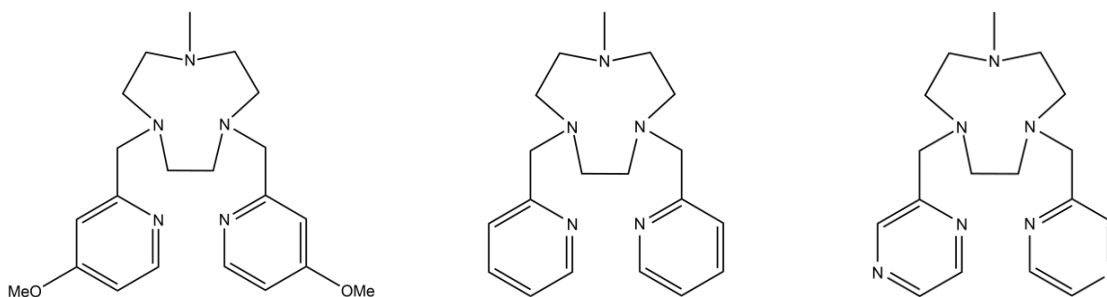


Figura 5.2. Estructuras de los ligandos L⁵MeOpy (izquierda), L⁵py (centro) y L⁵pz (derecha).

Empezando por el ligando L⁵pz, el complejo $[Fe(L^5pz)(NO)]^{2+}$ no logró obtenerse a partir del derivado de $[Fe(L^5pz)(ACN)]^{2+}$, presumiblemente por tratarse de un ligando de fuerte carácter aceptor π , extrayendo tanta densidad electrónica del metal que no permitió el intercambio de

ACN por NO•. Los detalles del camino sintético elegido se describen en la próxima sección, mientras que este intento de síntesis en particular se resume en el Capítulo 7.

Esto motivó la síntesis de un ligando adicional para la serie, ampliándola esta vez hacia el extremo más donador, con L⁵dMeOpy (**Figura 5.3**, derecha). Aunque el patrón de sustitución de los dos grupos metoxi en cada anillo no resulta el más eficiente en cuanto a capacidad donora, la presencia de ambos grupos donores (contra uno solo por anillo en L⁵MeOpy) le aportaría una mayor capacidad donora neta a L⁵dMeOpy.

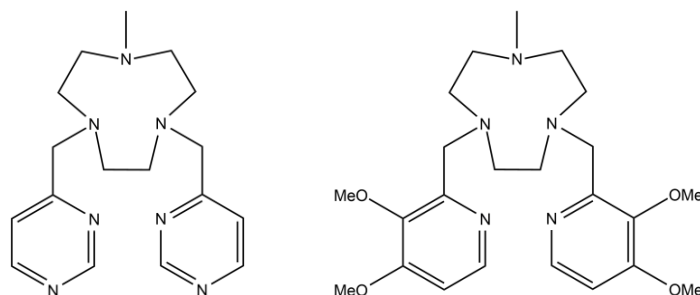


Figura 5.3. Izquierda: estructura del ligando L⁵pym (no sintetizado). Derecha: estructura del ligando L⁵dMeOpy.

De esta manera quedó definida la serie de ligandos utilizada, resumida en la siguiente figura:

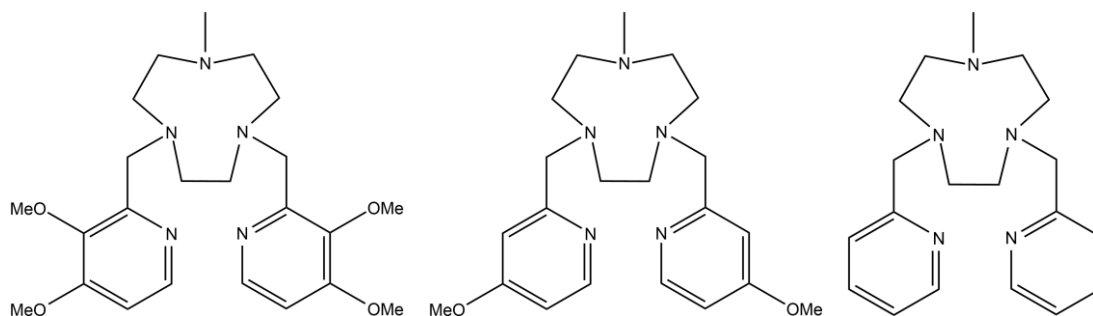


Figura 5.4. Estructuras de la selección final de ligandos utilizada para la serie de complejos {FeNO}⁷. De izquierda a derecha: L⁵dMeOpy (izquierda), L⁵MeOpy (centro) y L⁵py (derecha), correspondientes a complejos [11-NO]²⁺, [10-NO]²⁺ y [9-NO]²⁺, respectivamente.

En la siguiente sección se comentarán aspectos de la síntesis y caracterización de los complejos [9-NO]²⁺ (L⁵py), [10-NO]²⁺ (L⁵MeOpy) y [11-NO]²⁺ (L⁵dMeOpy), obtenidos con estos ligandos. Se desarrollará la información obtenida mediante cada técnica de caracterización de forma comparativa, profundizando en mayor medida en las espectroscopías más relevantes para el estudio de complejos del tipo {FeNO}⁷. Luego, se continuará exponiendo los resultados hallados en cuanto a propiedades redox y ácido-base, estableciendo comparaciones con los compuestos de Ru presentados anteriormente.

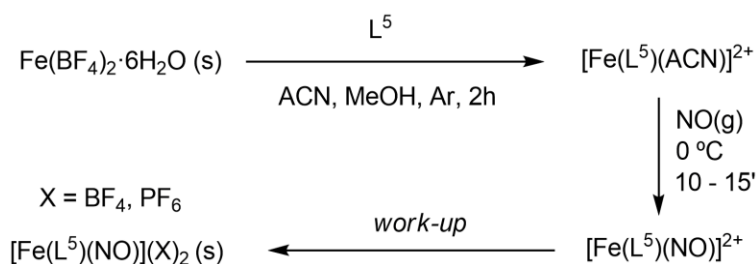
Por último, para completar la caracterización de [9-NO](BF₄)₂, se mostrará la fotoliberación de NO mediante la irradiación con luz visible,¹¹⁰ extendiendo la caracterización fotoquímica encarada inicialmente para este complejo, en la que se determinó el rendimiento cuántico de fotoliberación de NO en el UV cercano.⁸⁰ La fotoliberación de NO mediante radiación visible de [9-NO]²⁺ representa un antecedente relevante frente a potenciales aplicaciones de terapia fotodinámica (PDT)²³⁹ en las que se requiera la administración localizada de NO a objetivos biológicos,

direccionándola específicamente a estos mediante el control del área y la intensidad de la irradiación.^{240, 241}

2. Síntesis y caracterización de [Fe(L⁵MeOpy)(NO)](BF₄)₂ / [Fe(L⁵MeOpy)(NO)](PF₆)₂ y [Fe(L⁵dMeOpy)(NO)](PF₆)₂

2.1. Descripción general del método sintético

Para preparar las sales de BF₄⁻ o PF₆⁻ de los complejos [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺ se siguieron procedimientos similares a los empleados para obtener el complejo [9-NO](BF₄)₂.^{80, 110} Los detalles experimentales están volcados en el Capítulo 7, donde también se incluye el desarrollo de la síntesis de ligandos, que no se aborda aquí para evitar desviarnos del contenido central de este capítulo. Como se verá más adelante, la mayor dificultad de la estrategia sintética elegida yace en la obtención del ligando pentadentado puro en cada caso. En cambio, la incorporación posterior del fragmento {FeNO} es relativamente sencilla. Se resumirán estos pasos de síntesis brevemente a continuación, alcanzando un mayor nivel de detalle experimental en el Capítulo 7.



Esquema 5.1. Vía de síntesis para los compuestos [Fe(L⁵)(NO)](X)₂.

Básicamente, la preparación de estos complejos de tipo {FeNO}⁷ involucra la agitación bajo atmósfera inerte de una solución del ligando pentadentado con una fuente de Fe^{II}, como Fe(BF₄)₂·6H₂O, para luego incorporar el ligando NO• utilizando NO(g) y finalmente obtener los complejos como sólidos (**Esquema 5.1**). Para mantener la calidad de los solventes purificados y secos durante la preparación, se optó por trabajar en una caja seca (*glovebox*) en todos los pasos de síntesis, salvo al incorporar el NO(g). Las mezclas de solventes apropiadas para optimizar la solubilidad de los reactivos resultaron ser de MeOH/ACN en todos los casos.

El primer paso consiste en preparar por separado una solución del ligando y una suspensión o solución de la sal ferrosa en sendos viales. Si bien esta puede no disolverse completamente al inicio de la reacción, la formación del intermediario de síntesis [Fe(L⁵)(ACN)]²⁺ garantiza la disolución del precursor sólido a lo largo de la misma. El avance de la reacción se manifiesta a través de un marcado cambio de color de la mezcla, de amarillo/anaranjado a rojizo/violáceo oscuro, dependiendo del caso. Luego, la mezcla se filtra para eliminar cualquier resto de Fe^{II} que hubiera podido quedar sin disolver, para luego sellarla bajo atmósfera inerte y extraerla de la caja seca. Una vez fuera, se enfría en un baño de hielo y se burbujea NO(g) a través de la solución -en este caso utilizando un cilindro comercial-, intercalando una trampa de KOH(s) para eliminar impurezas de NO_x. Luego se purga burbujeando con Ar y posteriormente se utiliza un flujo muy bajo de Ar para inducir la cristalización por evaporación lenta. Del resultado de este experimento dependen diversos caminos de *work-up* que pueden seguirse para obtener los complejos [Fe(L⁵)(NO)]²⁺ como sales.

En la síntesis original de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$, luego de obtener monocristales aptos para su análisis por DRX, se obtuvo la mayor parte del producto como polvo al tratar las aguas madres nuevamente en la caja seca. Cuando se intentó el mismo procedimiento para $[10\text{-NO}]^{2+}$, en un primer intento no se observó precipitación por evaporación lenta de solvente; en su lugar se debió enfriar la muestra a $-36\text{ }^\circ\text{C}$ nuevamente en la caja seca para forzar la aparición el primer producto sólido de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$, de apariencia cristalina, que se redisolvió instantáneamente a temperatura ambiente.

Luego, buscando obtener monocristales y aumentar el rendimiento de la síntesis, se utilizó el sobrenadante al que se agregó NaPF_6 para producir $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$. Esto permitió obtener el compuesto puro en forma *bulk*, pero todavía no la estructura del compuesto. Se logró un sólido de aspecto cristalino por difusión lenta de Et_2O a $-36\text{ }^\circ\text{C}$ sobre el sobrenadante, sin embargo, al montarlos en el difractómetro no difractaron adecuadamente (se trataba de agujas/bastones púrpura que mediante examinación con lupa parecían monocristales de calidad suficiente). Se ensayaron múltiples condiciones de cristalización de la sal de hexafluorofosfato con diferentes solventes y a distinta temperatura dentro de la caja seca, sin mejores resultados. El hecho de haber obtenido secuencialmente ambas sales de este complejo en forma pura indica que la sal de hexafluorofosfato es mucho menos soluble que la de tetrafluoroborato en la mezcla ACN/MeOH utilizada.

Un segundo intento de síntesis de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ sí evidenció crecimiento cristalino en la etapa de evaporación lenta de la mezcla de reacción. Estos cristales se separaron y se midieron en principio satisfactoriamente, pero no se logró la resolución completa de la estructura. En la próxima sección se discute este resultado.

En el caso de $[11\text{-NO}]^{2+}$, la obtención de un sólido de $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ resultó muy dificultosa, requiriendo varios pasos de *work-up*. Para este complejo también se llevó a cabo otra síntesis en la que se probó la estrategia de precipitación con PF_6^- ya utilizada para $[10\text{-NO}]^{2+}$, obteniendo además una pequeña cantidad de $[11\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$. El sólido *bulk* analizado principalmente luego (IR, EPR, UV-Vis, CV y ESI-MS) fue el correspondiente a la sal de tetrafluoroborato.

No es de extrañar que conforme se vayan agregando grupos con libertad rotacional a cada anillo del ligando (en la dirección $\text{L}^5\text{py} \rightarrow \text{L}^5\text{MeOpy} \rightarrow \text{L}^5\text{dMeOpy}$) sea cada vez más dificultosa la cristalización del nitrosilo, más aun considerando las interacciones adicionales por enlace de H que se establecen con el MeOH.

El intento de síntesis de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{NO})]^{2+}$ requiere una mención especial. Como se mencionó antes, la idea detrás de esta preparación era obtener un nitrosilo $\{\text{FeNO}\}^7$ con un ligando menos donador que L^5py . Cuando se mezclaron el ligando L^5pz con Fe^{II} se obtuvo un abrupto cambio de coloración, lo que indicaría la formación de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})]^{2+}$ en solución. Al burbujear $\text{NO}(\text{g})$, no se observó ningún cambio adicional de coloración. Luego del *work-up*, el sólido obtenido pudo caracterizarse por ^1H -RMN, evidenciando su carácter diamagnético. Como veremos luego (Capítulo 7), la caracterización mediante RMN y ESI-MS terminó de confirmar que en realidad se obtuvo el complejo $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})](\text{BF}_4)_2$, lo que sugiere que el intercambio de ACN por NO no ocurrió, probablemente debido a que la esfera de coordinación resultante sería demasiado aceptora.

En las próximas secciones se detallarán las caracterizaciones que permitieron asegurar la identidad de los productos descriptos, utilizando espectroscopías como DRX de monocristal, EPR, IR-ATR, UV-Vis y Mößbauer, y técnicas analíticas como ESI-MS y electroquímicas (CV, SWV, EEQ). Los resultados de análisis elemental se muestran directamente en el Capítulo 7. Como se analizó para [5-NO]³⁺, este tipo de ligandos pueden dar lugar a los isómeros análogos *symm* y *asymm* en [9-NO]²⁺, [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺. A su vez, los isómeros *asymm* presentan dos configuraciones de diferente estereoquímica. Se discutirán estas posibilidades al detallar la caracterización de los compuestos.

2.2. Caracterización estructural de [10-NO]²⁺

Los cristales medidos por DRX (presuntamente de [10-NO](BF₄)₂) no resultaron de la calidad requerida para que la estructura pueda ser resuelta en su totalidad. El defecto de calidad se debe a la posible co-cristalización de NaBF₄ con cationes Na⁺ solvatados, que junto al complejo y contraiones BF₄⁻ forman un sólido al que se le puede asignar la fórmula tentativa [10-NO](BF₄)₂·Na(OH₂)₄BF₄. De todos modos, se sabe que se trata de una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial *I*₄/a), en la que todos los contraiones son BF₄⁻, y uno de ellos presenta desorden. También se pudo conocer la geometría alrededor del centro metálico en [10-NO]²⁺, encontrando que la misma corresponde al isómero *asymm* (Figura 5.5).

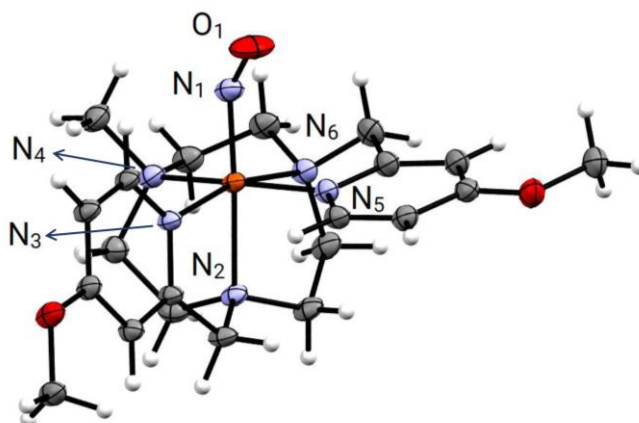


Figura 5.5. Estructura de [10-NO]²⁺ parcialmente resuelta.

Los cristales de [9-NO](BF₄)₂ ya reportados^{80,110} también son del isómero asimétrico (Figura 5.6). Si bien no puede asegurarse aún que los sólidos *bulk* aislados pertenezcan a uno u otro isómero geométrico, el hecho de contar con ya dos estructuras cristalinas *asymm* para esta familia de compuestos, sumado a que todos los cálculos realizados a lo largo de este capítulo demuestran que siempre el isómero *asymm* es el de menor energía, permite racionalizar que no se espere obtener el isómero *symm* en las condiciones de síntesis y cristalización empleadas. Más adelante discutiremos mayor evidencia en este sentido. Aunque en ambos casos se obtuvo el isómero *asymm*, las estructuras de [9-NO]²⁺ y de [10-NO]²⁺ involucran distinta estereoquímica (la configuración alrededor del metal central es diferente en cada caso).

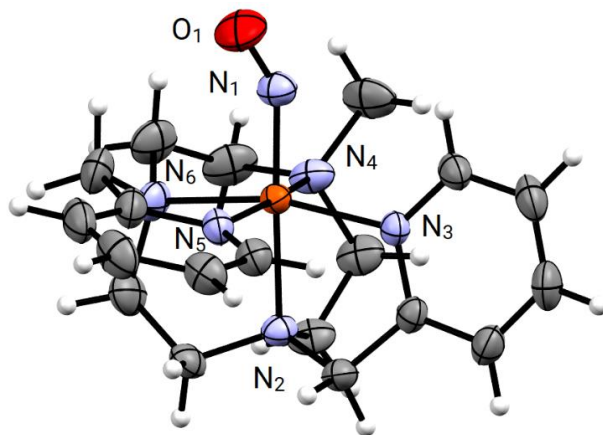


Figura 5.6. Estructura de $[9\text{-NO}]^{2+}$ reportada.¹¹⁰

En la **Tabla 5.1** se presentan los parámetros geométricos de los complejos $[9\text{-NO}]^{2+}$ y $[10\text{-NO}]^{2+}$ en forma comparativa (siguiendo la numeración dispuesta en las figuras), incluyendo además los calculados por DFT de ambos, y también de $[11\text{-NO}]^{2+}$. Para las optimizaciones de geometría por DFT, se partió de la estructura del cristal correspondiente en cada caso, salvo para el cálculo de $[11\text{-NO}]^{2+}$, del cual no se obtuvieron cristales (se usó la configuración análoga a la de $[9\text{-NO}]^{2+}$). Es importante considerar que los parámetros de $[10\text{-NO}]^{2+}$ provienen de una estructura cuya resolución fue incompleta, por lo que su incerteza es grande. Sin embargo, en general, los parámetros estructurales no presentan grandes diferencias en ningún caso, ni se aprecian tendencias en los parámetros calculados; más bien hay poca diferencia relativa entre estos al variar el ligando pentadentado. En particular, esto parecería indicar que las distintas esferas de coordinación ensayadas no influyen significativamente en los principales parámetros del fragmento $\{\text{FeNO}\}$. Analizaremos más adelante si la información estructural presenta un aporte ante la interpretación de resultados espectroscópicos.

Tabla 5.1. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras de $[9\text{-NO}]^{2+}$ y $[10\text{-NO}]^{2+}$ obtenidas por DRX de monocristales y cálculos de DFT (B3LYP, def2TZVP, agua, PCM). Se incluye también $[11\text{-NO}]^{2+}$ calculado por DFT.

Parámetro	Estructura cristalina		DFT		
	$[9\text{-NO}]^{2+}$	$[10\text{-NO}]^{2+}$	$[9\text{-NO}]^{2+}$	$[10\text{-NO}]^{2+}$	$[11\text{-NO}]^{2+}$
Distancias (Å)					
Fe-N ₁	1,731(3)	1,736	1,777	1,771	1,773
Fe-N ₂	2,096(3)	2,102	2,098	2,103	2,100
Fe-N ₃	1,987(3)	1,991	2,030	2,024	2,025
Fe-N ₄	2,031(4)	2,048	2,108	2,111	2,107
Fe-N ₅	1,992(3)	1,985	2,034	2,029	2,030
Fe-N ₆	1,991(4)	1,994	2,029	2,030	2,028
N ₁ -O ₁	1,143(6)	1,155	1,162	1,164	1,164
Ángulos (°)					
Fe-N ₁ -O ₁	148,3(4)	143,9	144,8	144,5	144,3

2.3. Espectrometría de masa mediante ionización por *electrospray* (ESI-MS)

La espectrometría de masa ESI es una técnica apropiada para verificar la masa molecular de compuestos de coordinación debido a que se trata de un método suave de volatilización de iones: en general los complejos intactos cuya relación m/z determina esta técnica coinciden con la identidad asignada mediante otras técnicas de caracterización.²⁴² Aunque la ionización a presión atmosférica hace posible observar las señales correspondientes a los iones moleculares, en ocasiones también pueden observarse aquellas resultantes de la pérdida de grupos,²⁴² muy frecuentemente debidas a fragmentaciones de activación relativamente baja.²⁴³ Estas incluyen típicamente la pérdida de ligandos neutros (tipo L — por ej. acuo, CO, NO, etc.) ya que los procesos unimoleculares involucrados se ven favorecidos en fase gaseosa.²⁴³

En la **Tabla 5.2** se resumen los resultados obtenidos para las distintas muestras de complejos analizadas en soluciones de ACN: [9-NO](BF₄)₂, [10-NO](BF₄)₂, [10-NO](PF₆)₂ y [11-NO](BF₄)₂. En el modo positivo, se observaron las señales correspondientes al ion molecular divalente (es decir, el catión de cada sal), junto a la señal adjudicable a la pérdida de NO• en cada caso, con mucha mayor intensidad relativa. Se trata de un patrón de señales que ya había sido observado en la preparación anterior de [9-NO](BF₄)₂.⁸⁰ Se encontraron también las señales correspondientes a los aniones esperados según la muestra analizada, PF₆⁻ y BF₄⁻, en el modo negativo. Los espectros de masa se muestran en las figuras siguientes (**Figura 5.7** a **Figura 5.14**). Resulta notable que en todos los casos se da la pérdida del ligando “lábil” NO•, originando la señal mayoritaria correspondiente a la especie pentacoordinada. Es importante aclarar que el patrón isotópico de estas señales es el esperado para complejos de hierro.²⁴³ Las señales correspondientes a los iones moleculares conteniendo NO tienen una intensidad demasiado baja como para poder observar correctamente el patrón isotópico.

A su vez, en el espectro de la **Figura 5.7**, la señal a $m/z = 211,1$ puede asignarse a [9-ACN]²⁺, el solvento-complejo de ACN una vez perdido el NO. La observación de solvento-complejos es frecuente en ESI-MS, en particular con solventes coordinantes.²⁴³ En el modo negativo correspondiente a la misma muestra (**Figura 5.8**), la señal a $m/z = 126,9$ puede asignarse a I⁻ como contaminante.²⁴³ Por último, en el modo negativo de aquellas muestras correspondientes a [10-NO]²⁺ se observa contaminación cruzada de los aniones, lo cual era esperable para [10-NO](PF₆)₂ —ya que se obtuvo de una solución conteniendo BF₄⁻—, mas no para [10-NO](BF₄)₂, ya que este sólido se obtuvo antes del agregado de NaPF₆ —en este caso es más probable la posterior contaminación de la muestra—. Más allá de estas y otras señales que puedan observarse según el caso, los espectros de ESI-MS colectados han permitido aportar otra pieza de evidencia a la caracterización de las muestras obtenidas, asegurando la presencia de los compuestos esperados mediante la detección de los iones moleculares.

Tabla 5.2. Asignación de señales de ESI-MS extraídas de los espectros de [9-NO](BF₄)₂, [10-NO](BF₄)₂, [10-NO](PF₆)₂ y [11-NO](BF₄)₂.

Compuesto	Modo positivo		Modo negativo
[9-NO](BF ₄) ₂	205,6	190,6	87,0
[10-NO](BF ₄) ₂	235,6	220,6	87,0
[10-NO](PF ₆) ₂	235,6	220,6	145,0
[11-NO](BF ₄) ₂	265,6	250,6	87,0
Asignación de la señal	[M-2A] ²⁺	[M-2A-NO] ²⁺	A ⁻

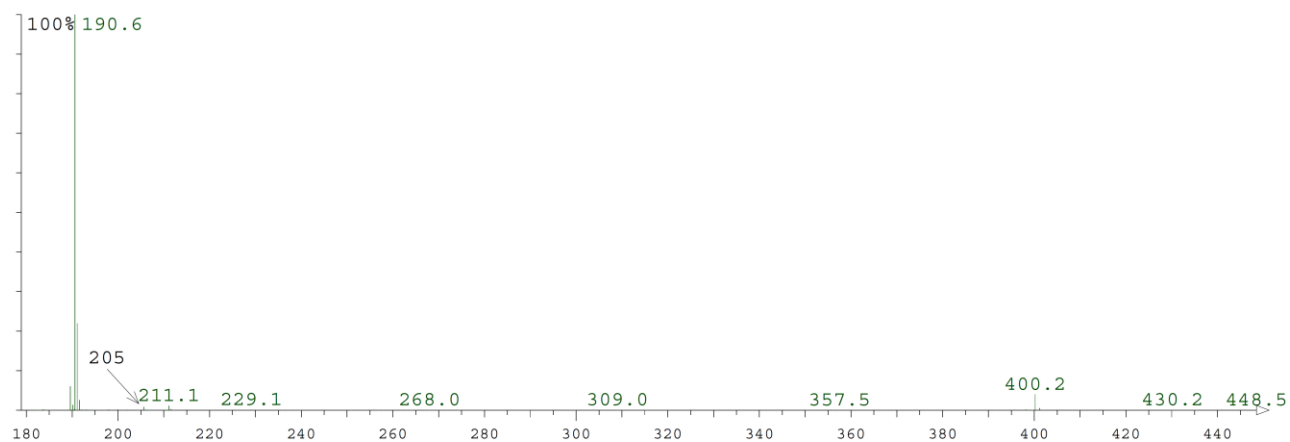


Figura 5.7. Espectro ESI-MS de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo positivo.

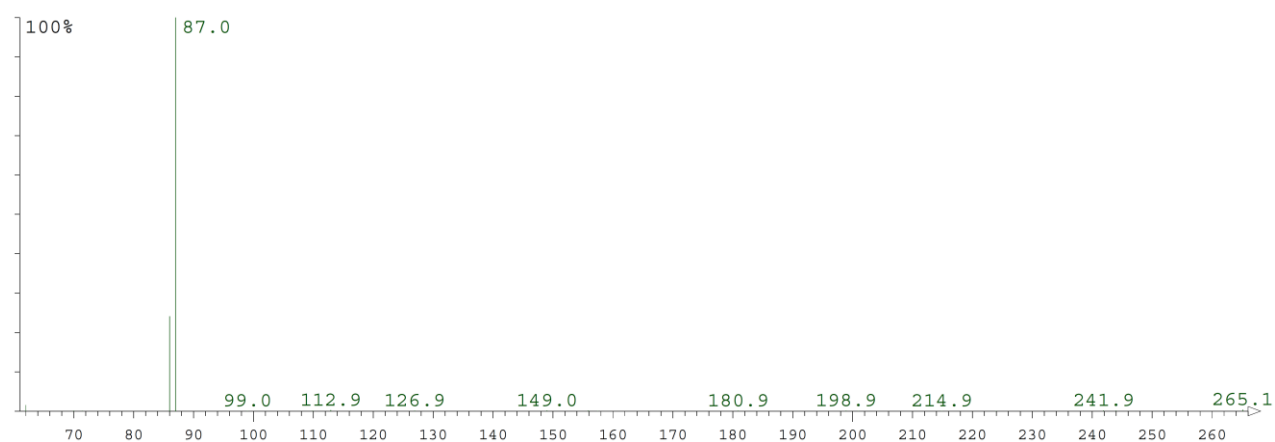


Figura 5.8. Espectro ESI-MS de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo negativo.

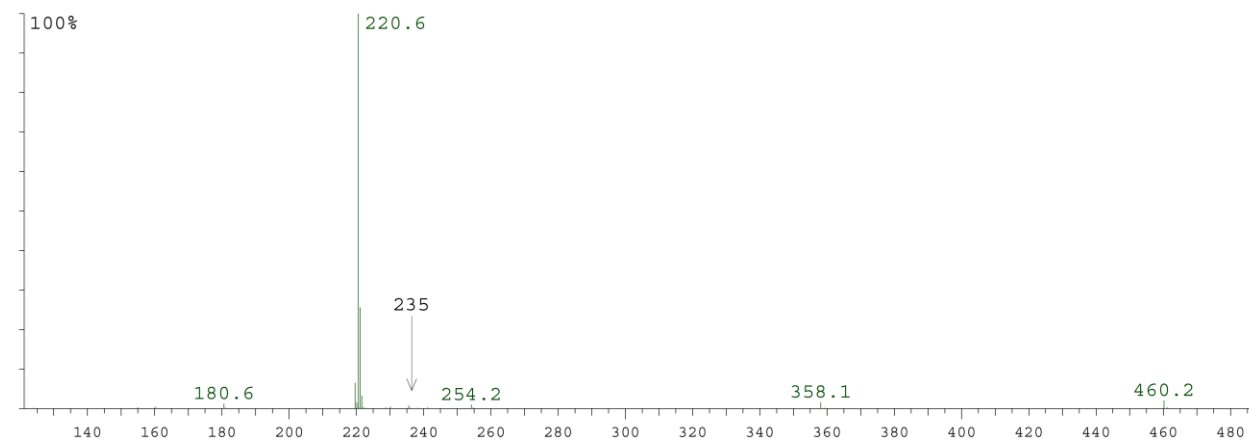


Figura 5.9. Espectro ESI-MS de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo positivo.

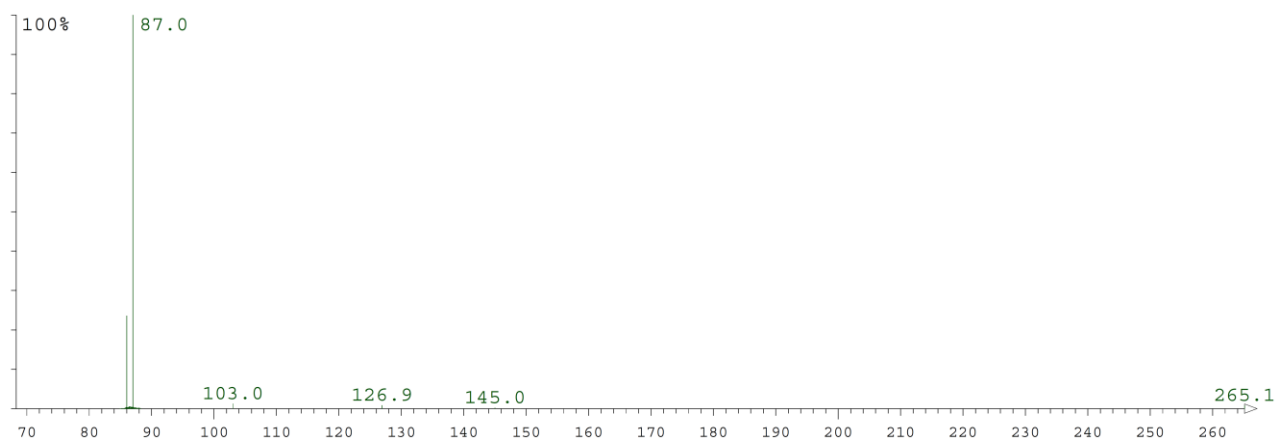


Figura 5.10. Espectro ESI-MS de [10-NO](BF₄)₂ en solución de ACN, modo negativo.

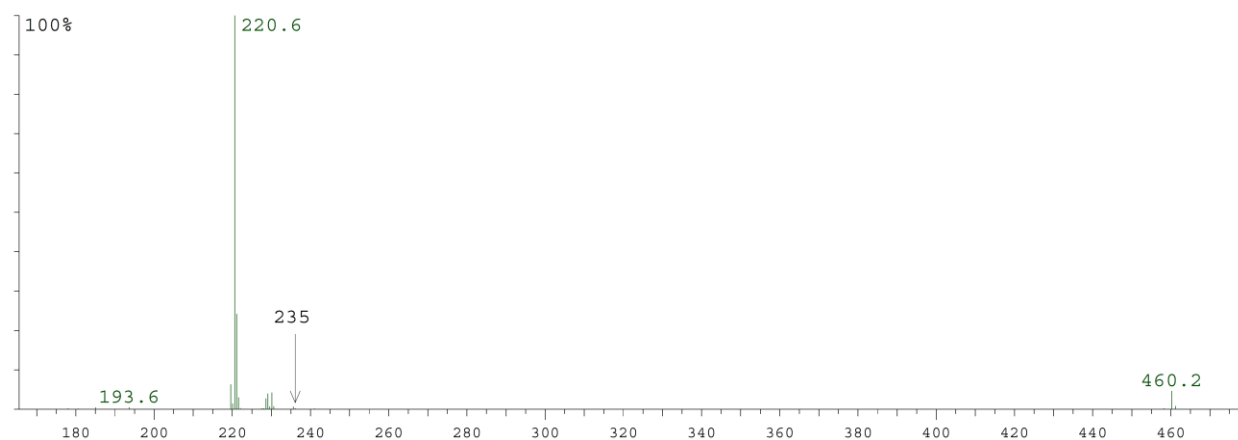


Figura 5.11. Espectro ESI-MS de [10-NO](PF₆)₂ en solución de ACN, modo positivo.

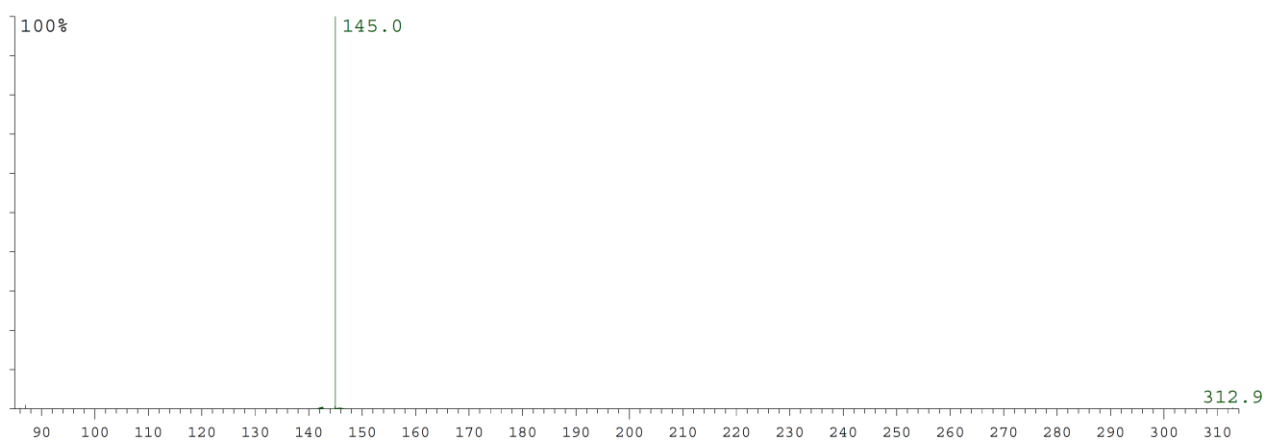


Figura 5.12. Espectro ESI-MS de [10-NO](PF₆)₂ en solución de ACN, modo negativo.

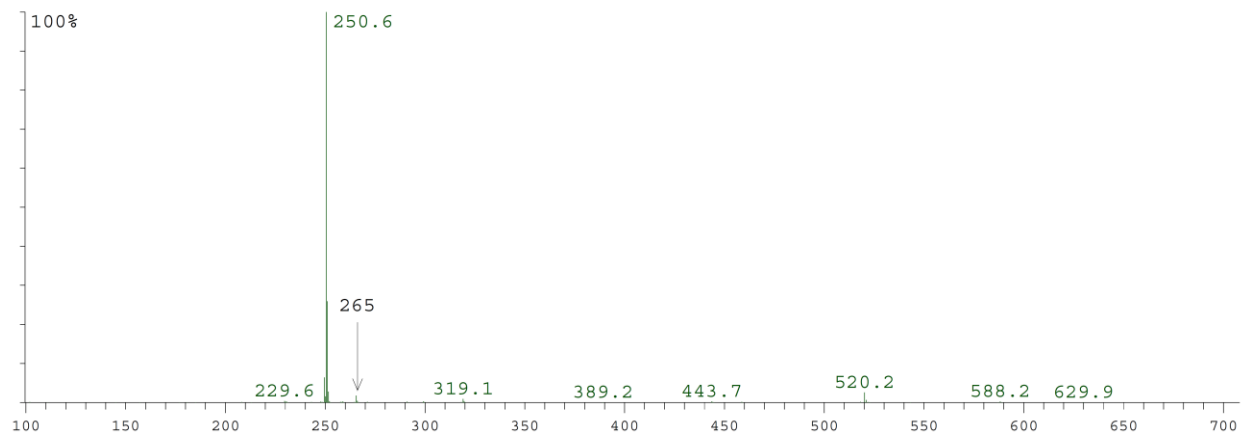


Figura 5.13. Espectro ESI-MS de $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo positivo.

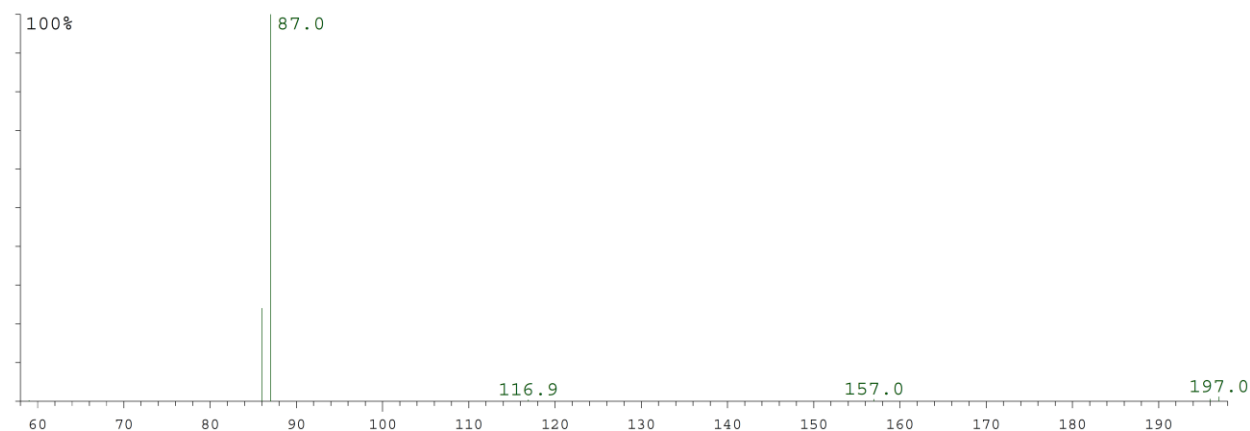


Figura 5.14. Espectro ESI-MS de $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en solución de ACN, modo negativo.

2.4. Espectroscopía Mößbauer

2.4.1. Introducción y conceptos básicos

La espectroscopía Mössbauer combina el efecto del mismo nombre con una aplicación práctica del efecto Doppler para estudiar transiciones nucleares y obtener información del entorno químico que rodea a los núcleos activos. En esta sección se describirán los conceptos fisicoquímicos en los que se basa la técnica, sus fundamentos y el significado de los principales parámetros extraíbles de sus espectros para su adecuada interpretación.

Las transiciones nucleares se sitúan en la zona de radiación gamma del espectro electromagnético, con energías asociadas del orden de 100 keV (E_0). Debido a la conservación del momento, la emisión de fotones de tales magnitudes se encuentra relacionada con una energía de “rebote” del núcleo (movimiento en sentido opuesto al sentido de propagación del haz) que resulta muy elevada cuando se la compara al ancho natural de la línea espectral correspondiente (Γ , definido como el ancho a media altura). Para estimar este cociente, hay que considerar que Γ se encuentra dado por el principio de incertidumbre de Heisenberg: si el

intervalo de tiempo de medición (Δt) es del orden del tiempo de vida (τ) del estado excitado involucrado, entonces Γ puede aproximarse según:

$$\Gamma \cong \hbar/\tau \quad 5.1$$

$$\Gamma \text{ (eV)} \cong \frac{6,58 \times 10^{-16}}{\tau(\text{s})} \quad 5.2$$

Si se tratase de un estado estacionario (por ejemplo, un estado nuclear fundamental), el ancho de la línea es virtualmente nulo. En cambio, para un estado nuclear excitado se tiene un tiempo de vida medio típico $\tau \approx 10^{-8}$ s tras el que se observa fluorescencia y, lo que permite estimar $\Gamma \cong 6,58 \times 10^{-8}$ eV. Si $E_0 \approx 100$ keV, entonces Γ/E_0 es del orden de 10^{-12} .²⁴⁴ En general, los tiempos de vida apropiados para espectroscopía Mössbauer rondan $\tau \approx 10^{-10}$ s a 10^{-6} s, de donde $\Gamma \cong 10^{-10}$ s a 10^{-6} eV, resultando en Γ/E_0 de 10^{-11} a 10^{-15} .

La energía de rebote asociada a la emisión puede estimarse mediante la conservación del momento. Adoptando una visión no relativista, para un núcleo de número atómico $Z = 100$, si $E_0 = 100$ keV y $\tau \approx 10^{-8}$ s, la energía de "rebote" se estima en $R \cong 0,05$ eV, utilizando la Ecuación 5.3:

$$R = \frac{E_0^2}{2Mc} \quad 5.3$$

donde M es la masa del núcleo y c la velocidad de la luz.²⁴⁴ Entonces, $R \ll E_0$, pero además $\Gamma \ll R$, por lo que para cualquier núcleo en reposo como el descrito no se podrá dar una reabsorción del fotón emitido -condición necesaria en cualquier espectroscopía de absorción-, ya que la pérdida de energía en el rebote es mucho mayor que el ancho de línea (por aproximadamente 5 a 9 órdenes de magnitud).

Ahora bien, en un material fluido los átomos se encuentran en movimiento, por lo que la energía del fotón y emitido se encuentra modulada por la energía Doppler, lo que depende de la trayectoria del núcleo y de la dirección de propagación del haz. La distribución estadística de las diferentes energías y resultantes para el sistema depende entonces de la distribución de Maxwell, y bajo ciertos supuestos la forma de las líneas espectrales se aproxima a una distribución gaussiana. En general, el ensanchamiento Doppler puede estimarse según la Ecuación 5.4:²⁴⁵

$$\Gamma_D \cong \sqrt{2Rk_B T} \quad 5.4$$

Esto hace a Γ_D comparable o superior en un orden a R . En resumen, el ensanchamiento Doppler puede llegar a ser lo suficientemente grande como para compensar la pérdida de energía R , si la temperatura es lo suficientemente alta, dando lugar a la posibilidad de resonancia y. A muy baja temperatura, el ensanchamiento Doppler es menor que R , por lo que no debería observarse resonancia.

Sin embargo, Mössbauer encontró un enorme incremento en la resonancia de fluorescencia y al enfriar a 77 K a una fuente sólida de ¹⁹¹Ir y a una muestra análoga (capaz de absorber un haz y y volver a emitirlo).²⁴⁶ En sólidos no hay ensanchamiento Doppler debido a que los núcleos esencialmente no se desplazan durante el tiempo de vida del estado nuclear excitado ($\tau_{\text{vib}} \approx 10^{-13}$ s $\ll \tau \approx 10^{-10}$ s a 10^{-6} s), por lo que este no sería el factor responsable de la observación. Lo que ocurre en este caso es que, por un lado, la energía de rebote se hace muy pequeña, porque la transferencia de momento resultante de la emisión del fotón se produce hacia toda la red (M

resulta “enorme” en la Ecuación 5.3). Por otro lado, hay que considerar que parte de la energía absorbida E_0 se puede transferir a la red excitándola vibracionalmente (a través de un fonón con E_{vib} , debido a la cuantización de los osciladores del arreglo periódico). Nuevamente ocurre que esta energía resulta varios órdenes de magnitud mayor que Γ , por lo que la resonancia y no es posible si involucra cambios de energía de los osciladores de la red. Sin embargo, existe una cierta probabilidad f no nula de que la relajación no involucre la excitación de fonones (f es el factor Lamb-Mössbauer). De esta manera la emisión y ocurre sin una energía de “rebote” asociada, y, en general, la emisión y absorción de fotones y representa un fenómeno no radiativo.²⁴⁵ Entonces, bajo ciertas condiciones experimentales, la resonancia y puede aprovecharse como espectroscopía. Este trabajo le valió a Rudolf Mössbauer el premio Nobel de física en 1961, que compartió junto a Robert Hofstadter por su estudio de la dispersión de electrones.

2.4.2. Aspectos prácticos

En general, para estudiar la dependencia de f con la temperatura puede utilizarse el modelo de Debye, que establece θ_D como la temperatura a la cual se excita el fonón de mayor energía para una dada red cristalina. Mientras más baja sea la temperatura de Debye (θ_D), la disminución de f a temperatura creciente es cada vez más pronunciada. En este sentido, la calidad del espectro medido es mayor al maximizar θ_D y minimizar T . θ_D es generalmente elevada para metales ($10^2 - 10^4$ K), pero significativamente más baja para complejos metal-ligando o metales en biomoléculas, razón por la cual los espectros de estas muestras muy frecuentemente requieren ser colectados a 80 K (para complejos) o a alrededor de 4 K (para biomoléculas), alcanzada mediante helio líquido. Por otro lado, a menor energía de la transición E_0 , mayor es f .²⁴⁵ No todos los elementos pueden utilizarse en espectroscopía Mössbauer. Luego analizaremos varios factores que limitan las posibilidades a unos pocos: Fe, Ni, Zn, Tc, Ru, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y Hg, siendo ^{57}Fe el nucleido más utilizado.²⁴⁷

En un experimento Mössbauer, la fuente de radiación y se mueve con velocidades controladas desde y hacia la muestra a analizar. De esta manera, a raíz del efecto Doppler se modula la energía de la radiación emitida, que se transmite a través de la muestra y se detecta mediante un contador γ . La radiación γ que llega al detector se grafica en función de la velocidad de desplazamiento, obteniendo así el espectro Mössbauer. La absorción a cada velocidad se encuentra dada por el solapamiento entre las líneas de emisión y absorción (de formas lorentzianas), obteniéndose máxima absorción (mínima transmisión) cuando el solapamiento es completo. Para resolver correctamente un espectro Mössbauer de ^{57}Fe , se requiere una precisión de $10^{-2} \text{ mm s}^{-1}$. La velocidad cero se define como el centro del espectro de $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ utilizado para la calibración del equipo.²⁴⁸ Como el perfil de velocidad es generalmente triangular en el tiempo, el espectro “crudo” contiene los datos duplicados, por lo que parte del procesamiento de este incluye un “plegado” sobre sí mismo, acompañado por un aumento de la relación señal-ruido en un factor $\sqrt{2}$.²⁴⁸ Para esta operación se utiliza un algoritmo de plegado que define el centro del espectro como el plano de máxima simetría del conjunto de datos colectados.

El tiempo de adquisición típico en el caso de una muestra que contiene hierro no enriquecido (la abundancia natural del ^{57}Fe es 2,12 %)²⁴⁹ puede ser de horas a días, dependiendo de varios factores como el espesor de la muestra, la concentración de hierro y composición elemental, entre otros. En cambio, si la muestra cuenta con un absorbente preparado utilizando ^{57}Fe , el

tiempo requerido puede reducirse considerablemente, incluso a segundos; o bien, también es posible reducir drásticamente la cantidad de muestra requerida para el mismo tiempo de adquisición. Por ejemplo, las muestras de complejos de hierro preparadas con ⁵⁷Fe pueden medirse en solución congelada, requiriendo muy poca cantidad, mientras que para medir muestras de complejos de hierro con abundancia natural se necesitan centésimas o décimas de gramo. Para muestras sólidas típicamente se utilizan discos de material sólido o bien polvo compactado entre contenedores de plástico (ej. PTFE), ya que el silicio del vidrio presenta absorción electrónica, que atenúa la señal. También debe tenerse en cuenta este fenómeno cuando se tienen elementos más pesados que Cl en cantidad apreciable en la muestra, lo que representa una situación de compromiso para la elección del espesor, que debe optimizarse para máxima eficiencia.

Para poder ser empleado en esta espectroscopía, un nucleido debe presentar las siguientes características:

- $5 \text{ keV} < E_0 < 180 \text{ keV}$ (aproximadamente): a menores energías predomina la absorción no resonante, y a mayores energías, la energía de “rebote” es demasiado elevada.
- $10^{-10} \text{ s} < \tau < 10^{-6} \text{ s}$ (aproximadamente): a tiempos de vida más largos, las líneas espectrales son extremadamente angostas y para poder solapar absorción y emisión se requieren velocidades Doppler extremadamente bajas, menores que $1 \text{ } \mu\text{ms}^{-1}$.²⁴⁵ A tiempos más cortos, el solapamiento entre las líneas de absorción y emisión (demasiado anchas) es muy bajo, y poco distinguible de la línea de base.
- contar con una fuente accesible del estado excitado requerido: por ejemplo, el estado $I = 5/2$ ($E_0 = 136,6 \text{ keV}$) de ⁵⁷Fe se obtiene por la captura K de ⁵⁷Co, decayendo a $I = 3/2$ ($E_0 = 14,4 \text{ keV}$), emitiendo radiación γ y de esta última energía al decaer al estado fundamental $I = 1/2$.²⁵⁰

2.4.3. Las interacciones hiperfinas, el desplazamiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar

Las interacciones hiperfinas son las perturbaciones de los estados nucleares por el entorno en el que se encuentran los núcleos activos (los niveles de energía se modifican al estar expuestos a campos eléctricos y magnéticos de los electrones y de átomos cercanos). Estas son la interacción monopolar eléctrica ($e0$), que da lugar al desplazamiento isomérico (δ) -el desplazamiento de las líneas de resonancia en la escala de energía representada mediante velocidad-, y la interacción cuadrupolar eléctrica ($e2$) e interacción dipolar magnética ($m1$), que dan lugar al desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), mediante el cual se quiebra la degeneración de los estados nucleares con números cuánticos de espín $I > 1/2$.²⁵¹

2.4.3.1. Desplazamiento isomérico (δ)

La interacción monopolar eléctrica resulta en perturbaciones diferentes para la energía de los estados nucleares fundamental y excitado (el radio nuclear R -núcleo aproximado mediante una esfera- es diferente en cada caso, y la perturbación depende de este). Así, la energía de la transición tanto en la fuente (S) como en la muestra (A) se encuentra modificada por esta perturbación. Como el entorno químico que rodea a los núcleos activos en la fuente y en la muestra es, en general, diferente, la energía de la transición en cada caso es diferente (**Figura**

5.15) y la línea de resonancia y se encuentra desplazada un valor δ respecto del valor cero de velocidad Doppler.

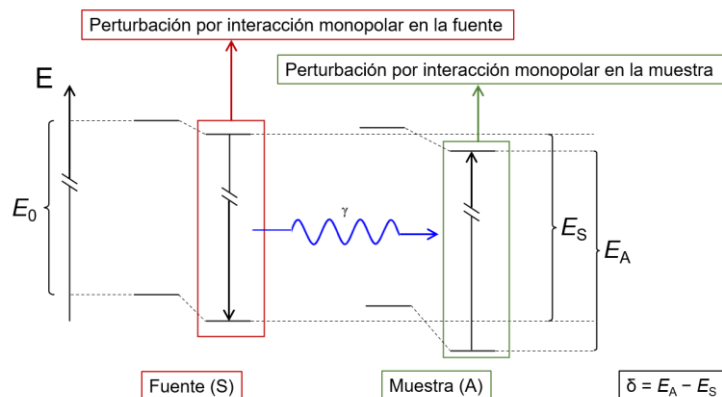


Figura 5.15. Representación esquemática del desplazamiento isomérico mediante un diagrama de niveles de energía, adaptado de Gütlich, Bill, Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer 2011.²⁵¹

Este desplazamiento, denominado desplazamiento isomérico (δ), puede representarse mediante la Ecuación 5.5,

$$\delta = \alpha \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} \quad 5.5$$

donde $|\psi(0)|_A^2$ es la densidad electrónica en el núcleo correspondiente a la muestra (A), $|\psi(0)|_S^2$, la correspondiente a la fuente, y

$$\alpha = \left(\frac{3Ze^2cR^2}{5\epsilon_0E_0} \right) \frac{\Delta R}{R} \quad 5.6$$

para la cual se asumió que los radios nucleares R_g y R_e no difieren demasiado ($R_g + R_e \approx 2R$), y donde $\Delta R = R_e - R_g$ (R_g es el radio nuclear en el estado fundamental, mientras que R_e en el excitado). En las ecuaciones anteriores, α es la constante de calibración.

El desplazamiento isomérico depende, entonces, de la diferencia entre la densidad electrónica en el núcleo de la fuente (S) y de la muestra (A). Esto depende en cada caso de la habilidad de los electrones s de penetrar el núcleo. Los electrones $1s$ y $2s$ son los que más contribuyen a $|\psi(0)|_A^2$, dado que conforme aumenta n , la densidad electrónica se acumula cada vez más a mayor r (los electrones s de capas más internas son los que presentan mayor apantallamiento). Las funciones p , d , f presentan nodos en $r = 0$, por lo que no influyen en δ de forma directa, sino indirectamente: la capa de valencia ($3d$ en ^{57}Fe) presenta mucho menor apantallamiento que los electrones s internos, por lo que los cambios en esta impactan en la carga nuclear efectiva asociada a estos, modificando la densidad electrónica en las cercanías del núcleo. Existe también una contribución directa, particularmente importante en química de coordinación, de los electrones s de valencia ($4s$ en ^{57}Fe), por su participación en los OMs. De hecho, en series de compuestos de ^{57}Fe este efecto es tanto o más importante que el de apantallamiento.²⁵² La constante α es negativa para ^{57}Fe , por lo que una mayor densidad electrónica en el núcleo en la muestra (referente a la fuente) representa un menor δ .

De esta manera, δ es sensible al entorno químico del núcleo, siendo afectado en compuestos de coordinación por el número de oxidación, estado de espín (configuración electrónica), número de coordinación y naturaleza de ligandos y enlaces M-L. Para compuestos de ^{57}Fe medidos a una misma temperatura, pueden establecerse correlaciones de δ en las que en general se observa que δ es mayor para mayor distancia de enlace M-L. Entonces en general vale que:

- Número de oxidación: mayor población 3d (menor estado de oxidación) a grandes rasgos implica enlaces más largos, por lo que se predice un mayor δ .
- Número de coordinación: mayor coordinación también implica enlaces más largos, por lo que se tiene un mayor δ .
- Estado de espín: los compuestos de alto espín en general presentan enlaces más largos, por lo que suelen presentar mayor δ .
- Naturaleza de enlaces M-L: cualquier efecto de retrodonación y/o diferencia de electronegatividad que otorgue mayor covalencia dará lugar a enlaces más cortos (menor δ), así se trate de donación o atracción electrónica, ya que en cualquier caso esto aumenta la densidad s en el núcleo. Este efecto puede impactar en mayor medida que el estado de espín o el número de oxidación, dando lugar a correlaciones contraintuitivas.²⁵³

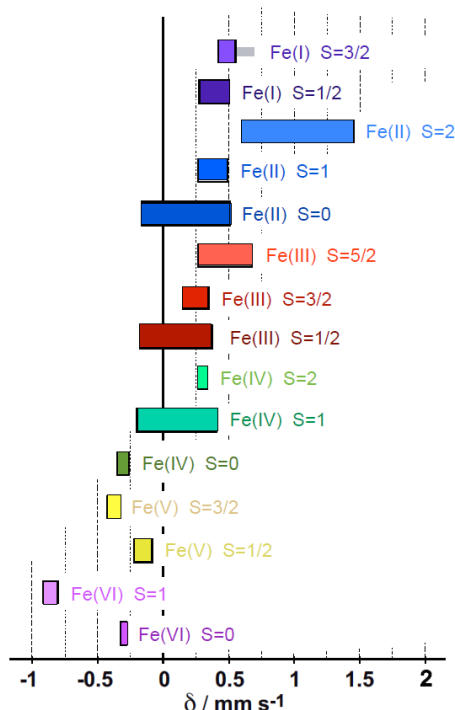


Figura 5.16. Intervalos típicos de desplazamiento isomérico para compuestos de ^{57}Fe , relativos a $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ a 300 K, según diferentes estados de oxidación y de espín. Adaptado de Gülich, Bill, Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer 2011.²⁵¹

La **Figura 5.16** muestra intervalos de δ encontrados para distintos estados de oxidación y de espín, relativos a $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ a 300 K. En el caso de nitrosilos $\{\text{FeNO}\}^n$, la capacidad aceptora π del ligando NO según el estado de oxidación del fragmento impacta en gran medida en δ . Típicamente para una misma esfera de coordinación, δ aumenta en 0,15-0,25 mm s⁻¹ al pasar de 6 a 7 y de 7 a 8

electrones. En general, los compuestos $\{\text{FeNO}\}^n$ se describen, a partir de la confrontación de cálculos teóricos con espectros Mössbauer experimentales, como Fe (II) de bajo espín.^{76, 254}

2.4.3.2. Desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q)

Los núcleos que presentan estados con $I > \frac{1}{2}$ tienen un momento eléctrico cuadrupolar que presenta energía rotacional en un gradiente de campo eléctrico asimétrico o inhomogéneo, generado por la distribución de carga de la nube electrónica (asimétrica, aun para configuraciones electrónicas simétricas del metal, debido a la orientación de los enlaces en el espacio). La **Figura 5.17** muestra el desdoblamiento del estado excitado en dos estados $|I, \pm m_I\rangle$, generado a causa de la interacción cuadrupolar. Debido a esto, en los espectros Mössbauer de ^{57}Fe se observa un doblete simétrico, siempre que la muestra sea homogénea y no existan factores de anisotropía. La energía (en escala de velocidad Doppler) que separa las líneas se denomina desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q . En espectros Mössbauer con $\Delta E_Q \neq 0$, el desplazamiento δ define el centro del multiplete. Los estados $|I, \pm m_I\rangle$ pueden verse invertidos dependiendo del signo del momento cuadrupolar y de la componente principal del tensor de gradiente de campo eléctrico (GCE). En casos en los que la distribución de cargas no se aleja demasiado de la predicción de campo cristalino, ΔE_Q contiene información sobre la configuración electrónica del átomo de ^{57}Fe , siendo un parámetro especialmente sensible al estado de espín del centro metálico. En general para compuestos de coordinación, el cálculo de la estructura electrónica otorga la base para la interpretación del ΔE_Q medido.

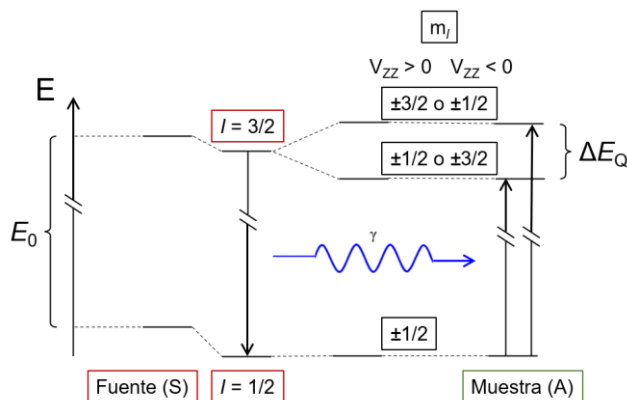


Figura 5.17. Representación esquemática del desdoblamiento cuadrupolar mediante un diagrama de niveles de energía, adaptado de Gülich, Bill, Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer 2011.²⁵¹

Por último, la interacción dipolar magnética es la causa del desdoblamiento Zeeman de los estados nucleares fundamental y excitado bajo la aplicación de un campo magnético, dando lugar a multipletes de líneas espectrales en el espectro Mössbauer. Los experimentos de Mössbauer magnético también permiten conocer el signo de ΔE_Q . Para este trabajo se determinaron únicamente espectros a campo nulo, por lo que no se considerarán estos aspectos.

2.4.4. Espectros Mössbauer de campo nulo de $[\text{9-NO}]^{2+}$ y $[\text{10-NO}]^{2+}$

El principal objetivo de la determinación de los espectros Mössbauer a campo nulo en el contexto de este trabajo es la caracterización completa de cada muestra, considerando que esta espectroscopía representa una poderosa herramienta analítica. La técnica es altamente selectiva

porque solamente se detecta ⁵⁷Fe, obteniéndose una señal para cada tipo de entorno químico presente alrededor de estos núcleos, es decir, para cada complejo con un átomo central de ⁵⁷Fe. Cuando la muestra representa una mezcla, un adecuado análisis deconvolutivo permite extraer los parámetros δ y $|\Delta E_Q|$ de cada señal presente, con menor incertidumbre mientras mayor sea la diferenciación de cada señal del conjunto. Cuando se trata de un compuesto puro, existe un único ajuste adecuado del perfil de transmisión con un único par de parámetros δ y $|\Delta E_Q|$.

La **Figura 5.18** presenta los espectros Mössbauer de las muestras listadas en la **Tabla 5.3**, correspondientes a los complejos [9-NO]²⁺ (D) y [10-NO]²⁺ (A-C).

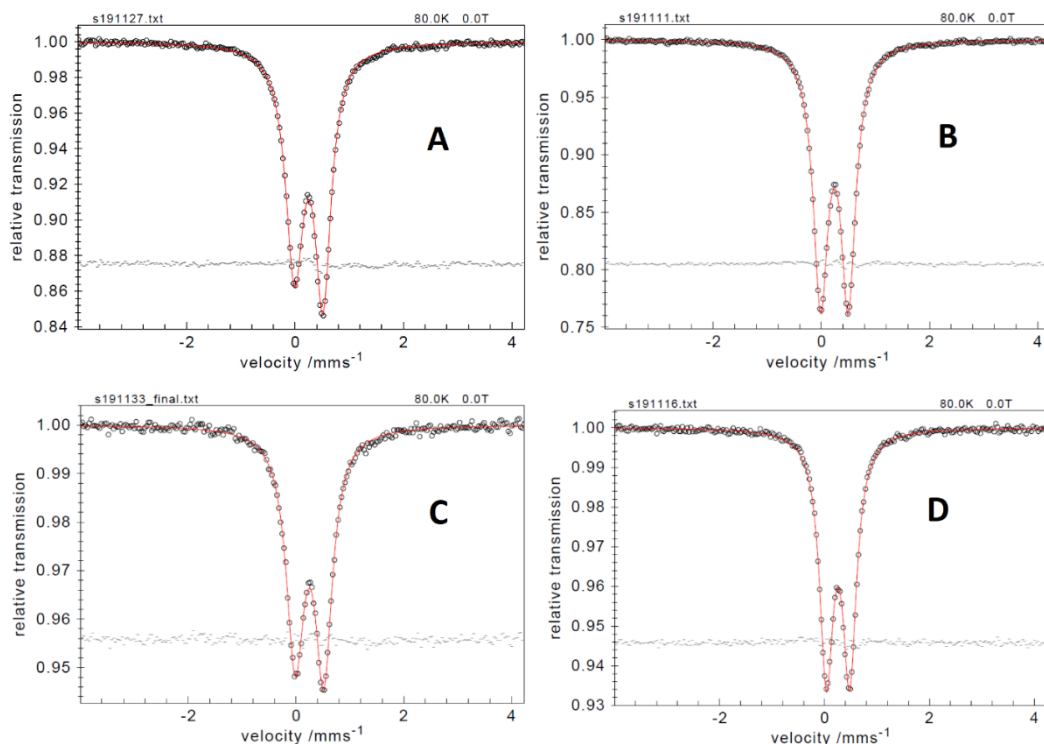


Figura 5.18. Espectros Mössbauer a campo nulo y $T = 80,0$ K de las muestras sólidas detalladas en la **Tabla 5.3**, todas conteniendo ⁵⁷Fe en su abundancia natural. Los círculos representan el espectro obtenido al plegar los datos crudos, y la línea roja, el ajuste óptimo considerando un único tipo de núcleo activo (doblete lorentziano). El punteado gris claro indica la dispersión de residuos del ajuste en cada caso, reflejando la presencia de un único doblete cuadrupolar en cada caso.

Tabla 5.3. Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros de la **Figura 5.18**.

Muestra	Compuesto	Tiempo de medición / h	Nomenclatura de {FeNO} ⁷	δ / mms ⁻¹	$ \Delta E_Q $ / mms ⁻¹
A	[Fe(L ⁵ MeOpy)(NO)](BF ₄) ₂	53,0	[10-NO] ²⁺	0,25	0,53
B	[Fe(L ⁵ MeOpy)(NO)](PF ₆) ₂	17,0		0,24	0,51
C	[Fe(L ⁵ MeOpy)(NO)](BF ₄) ₂	59,4	[9-NO] ²⁺	0,25	0,53
D	[Fe(L ⁵ py)(NO)](BF ₄) ₂	19,6		0,26	0,44

La diferencia entre A y C corresponde al grado de pulverización de la muestra sólida: la muestra C se obtuvo a partir de la muestra A luego de un proceso de molienda en mortero de ágata, por lo que el grado de pulverización de C es mayor. El diferente nivel de asimetría entre ambos

dobletes surge entonces a partir de la morfología del material sólido. Esto puede deberse a que, en cristales anisotrópicos, el factor f de Lamb-Mössbauer es anisotrópico e introduce asimetría en el doblete cuadrupolar correspondiente.²⁵¹ El hecho de que el grado de asimetría en la muestra C sea menor que en la muestra A va en línea con esta hipótesis, ya que la muestra C presenta un menor grado de cristalinidad. En este sentido, para un polvo totalmente homogéneo debería obtenerse un doblete simétrico.

A su vez, al contar con una sal diferente para $[10\text{-NO}]^{2+}$, también se determinó su espectro Mössbauer (B), encontrando valores de δ y $|\Delta E_Q|$ muy similares a los obtenidos para A y C, que se encuentran dentro de la incerteza de la determinación ($0,01 \text{ mm s}^{-1}$). La potencial influencia del contraión sería extremadamente baja debido a la distancia al núcleo de ^{57}Fe , las sutiles diferencias halladas probablemente se deban a que se trata de un sistema cristalino diferente.

En el caso del espectro de la muestra D, de $[9\text{-NO}]^{2+}$, el desplazamiento isomérico resulta muy similar respecto de aquellos correspondientes a $[10\text{-NO}]^{2+}$, no así el desdoblamiento cuadrupolar, que es algo menor. Antes de comparar estos resultados, cabe destacar que el 99,96-100,00% de la intensidad de la señal en todos los casos se explica mediante el espectro ajustado, por lo que puede asegurarse que, al menos hasta el nivel de concentración definido por el límite de detección de esta técnica, se trata de muestras puras. Considerando que la presencia de más de un isómero en cada caso se habría visto reflejada en espectros Mössbauer más complejos, ahora se cuenta con mayor evidencia de que las muestras analizadas contienen los isómeros *asymm*.

También es pertinente notar que los valores de δ y $|\Delta E_Q|$ obtenidos se encuentran en línea con lo esperado según otros complejos $\{\text{FeNO}\}^7$ hexacoordinados de bajo espín, indicados en la **Tabla 5.4**. La interpretación mediante cálculos de DFT de estructura electrónica en estos casos ha permitido aseverar que se trata de configuraciones electrónicas formales del tipo “ Fe(II)-NO^\bullet ” de bajo espín ($S = \frac{1}{2}$) -espín total del fragmento-.

Puede notarse que no hay correlaciones claras entre los parámetros extraíbles de los espectros Mössbauer y los parámetros geométricos del fragmento $\{\text{FeNO}\}$ o el potencial de la cupla $\{\text{FeNO}\}^{6/7}$, sobre todo con distintas esferas de coordinación. En cambio, la interpretación adecuada de δ y $|\Delta E_Q|$ requiere en general de cálculos específicos de estructura electrónica,^{252, 255} los cuales se encuentran fuera de los objetivos de esta tesis.

Tabla 5.4. Valores de δ y $|\Delta E_Q|$ determinados para otros complejos $\{\text{FeNO}\}^7$ hexacoordinados de bajo espín ($S = \frac{1}{2}$), junto a los parámetros geométricos relevantes d (Fe-NO) y θ (FeNO).

Compuesto	δ / mms^{-1}	$ \Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$	d (Fe-NO) / Å	θ (FeNO) / °	E_{67}° vs. Ag/AgCl/NaCl 3M	Ref.
$[\text{Fe}(\text{PaPy}_3)(\text{NO})](\text{ClO}_4)$	0,18	0,66	1,752(2)	141,3(2)	-0,133 (ACN)	83
$[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$	0,24	0,37	1,732(2)	144,9(2)	1,014 (MeOH)	220
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{cyclam-ac})(\text{NO})](\text{PF}_6)$	0,26	0,74	1,722(4)	148,7(4)	0,498 (ACN)	76
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{NO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$	0,27	1,26	1,820(4)	144,0(4)	0,648 (ACN)	77
$[\text{Fe}(\text{pyN}_4)(\text{NO})]\text{Br}_2$	0,31	0,84	1,737(6)	139,4(5)	-0,029 (DMF)	256
$[\text{Fe}(\text{N3PyS})(\text{NO})](\text{BF}_4)$	0,32	0,44	1,733(2)	147,2(2)	0,521 (ACN)	220
$[\text{Fe}(\text{LPr})(\text{NO})]$	0,38	0,56	1,749(2)	147,0(2)	—	254

La diferencia de $|\Delta E_Q|$ entre $[9\text{-NO}]^{2+}$ y $[10\text{-NO}]^{2+}$ es demasiado pequeña y su análisis requiere en primera instancia de la determinación del signo mediante Mössbauer magnético, cuyo espectro no se determinó. Sin embargo, una conclusión importante al analizar los parámetros obtenidos para estos compuestos es que tanto la densidad electrónica en el núcleo como el estado de espín del átomo central no presentan diferencias demasiado significativas. Podría concluirse entonces que en ambos casos se trata de complejos {FeNO}⁷ de bajo espín ($S = \frac{1}{2}$) con sus átomos centrales en distribuciones de carga muy similares. Veremos como este resultado va reflejándose en las distintas propiedades analizadas a lo largo de este capítulo. Por último, cabe aclarar que para $[11\text{-NO}]^{2+}$ no fue posible determinar el espectro Mössbauer debido a la insuficiente cantidad de muestras de $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ / $[11\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ obtenidas.

2.5. Espectroscopía de EPR

La Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) es sumamente útil en la caracterización de especies paramagnéticas. Básicamente, la técnica estudia la interacción de un dado sistema de espines con un campo magnético aplicado. La determinación del espectro de EPR de una muestra pura permite conocer el estado de espín del complejo, entre otras propiedades que surgen del paramagnetismo molecular. Esto se logra mediante el ajuste del espectro experimental a una simulación de este generada a partir del sistema de espines propuesto. Para obtenerla se requiere modelar la energía de este sistema mediante el Hamiltoniano de espín, de manera tal que a partir de un ajuste válido sea posible hallar todos los parámetros del modelo planteado. La propuesta del Hamiltoniano de espín resulta entonces un paso fundamental en este proceso, debiendo ser retroalimentada iterativamente en el caso de un ajuste no satisfactorio con el modelo propuesto. Para el ajuste propiamente dicho pueden utilizarse distintos algoritmos de optimización, contenidos en una *toolbox* de análisis de espectros EPR como EasySpin.^{257, 258} Paralelamente, pueden realizarse cálculos mecanocuánticos de los parámetros hallados para reforzar la interpretación de sus resultados.²⁵⁹

En la sección anterior se propuso que tanto $[9\text{-NO}]^{2+}$ como $[10\text{-NO}]^{2+}$ son sistemas que contendrían un centro de Fe(II) de bajo espín coordinado por un radical NO•, de forma tal que $S = \frac{1}{2}$, por analogía con espectros Mössbauer de otras especies {FeNO}⁷. De hecho, anteriormente se había determinado el espectro EPR de $[9\text{-NO}]^{2+}$,^{80, 110} encontrando efectivamente que esta descripción de su estructura electrónica es la más adecuada. A continuación, se discutirán los espectros de EPR colectados para las muestras de los compuestos $[9\text{-NO}]^{2+}$ a $[11\text{-NO}]^{2+}$ aisladas en este trabajo, no sin antes presentar un breve marco teórico referido a esta técnica.

Para empezar, es necesario definir el Hamiltoniano correspondiente. Considerando los sistemas a analizar se parte de:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZI} + \hat{H}_{HFI} \quad 5.7$$

donde \hat{H}_{EZI} representa el término correspondiente al efecto Zeeman (interacción del espín con el campo magnético externo) y \hat{H}_{HFI} el término correspondiente al acoplamiento hiperfino con un núcleo. Así,

$$\hat{H}_{EZI} = \beta \mathbf{B} g \hat{S} \quad 5.8$$

$$\hat{H}_{HFI} = \hat{S} \mathbf{A} \hat{I} \quad 5.9$$

donde β es el magnetón de Bohr, \mathbf{B} el vector de campo magnético aplicado, \mathbf{g} la matriz que indica la relación entre el momento magnético y momento angular del electrón (factor de Landé), $\hat{\mathbf{S}}$ e $\hat{\mathbf{I}}$ los operadores de espín electrónico y nuclear, respectivamente, y \mathbf{A} la matriz de interacción hiperfina. En el caso de los compuestos $\{\text{FeNO}\}$ ⁷ se introduce este término debido a la interacción del espín $S = \frac{1}{2}$ con el núcleo de ^{14}N del NO coordinado —luego veremos que el SOMO se encuentra deslocalizado principalmente alrededor del fragmento $\{\text{FeNO}\}$ —.

Entonces, el Hamiltoniano a utilizar se encuentra descrito según:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}} \quad 5.10$$

Considerando la Ecuación 5.10, la información a obtener del ajuste de los espectros experimentales involucra a los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} . Para estos sistemas, y suponiendo anisotropía,⁸⁰ son matrices simétricas de 3×3 que pueden suponerse diagonalizables, de manera tal que contengan tres elementos diagonales g_1, g_2, g_3 , y A_1, A_2, A_3 , respectivamente. Se tienen entonces, por ahora, seis parámetros a optimizar.

Ahora bien, los espectros EPR presentan anchos de línea, debido a diversos efectos dinámicos y estáticos, que también deben ser incluidos en el modelo. Cuando la anisotropía es significativa, el ancho de línea espectral no puede modelarse de forma isotrópica —es decir, aplicando el mismo ancho gaussiano o lorentziano a cualquier línea— sino que también debe considerarse anisotrópico. Bajo esta suposición, para anchos de línea de origen físico inespecífico, la forma más simple de considerarlos significa modelar una distribución gaussiana para cada línea espectral.¹⁰ Este tipo de corrección se utiliza frecuentemente cuando el desdoblamiento de las líneas espectrales debido al acoplamiento hiperfino no se encuentra resuelto, lo que puede deberse, entre otros factores, a núcleos magnéticos cercanos no incluidos en el Hamiltoniano (por ejemplo debido a alta concentración y/o agregados del compuesto paramagnético en solución vitrificada).²⁶⁰

Analicemos ahora los espectros obtenidos. En la **Figura 5.19** se muestran los espectros de EPR de onda continua (banda X) obtenidos a 30 K a partir de soluciones vitrificadas de cada compuesto en ACN. En estos se observan señales propias de espines $S = \frac{1}{2}$ con anisotropía de \mathbf{g} y acoplamiento hiperfino con un núcleo de ^{14}N ($I = 1$, número de líneas $2I + 1$)²⁶¹. Si bien se distinguen todas las líneas, hay superposición de señales, por lo que el desdoblamiento no se encuentra resuelto, particularmente alrededor de g_3 (línea a menor campo). Por lo tanto, las simulaciones también incluyen el modelado del ancho de línea anisotrópico, lo que agrega tres parámetros más al ajuste, ascendiendo a un total de nueve (los elementos diagonales de la matriz de ancho de línea Γ son las tres componentes gaussianas en direcciones x, y, z). Cuando se analizan sistemas con una gran cantidad de parámetros, se requieren optimizaciones iterativas de cada conjunto de ellos para minimizar las dimensiones de las superficies de error en cada etapa del ajuste. Por último, cabe aclarar que los espectros se simulan sin orientación preferencial, como espectros de polvo (esto es, integrando sobre todas las posibles

¹⁰ En caso contrario, el ancho de línea podría aplicarse independientemente a la matriz \mathbf{A} , a la matriz \mathbf{g} y/o al término del Hamiltoniano correspondiente al desdoblamiento de campo nulo ($\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{S}}$), de haberlo. Por supuesto, esto implicaría conocer el origen físico del ancho de línea observado y argumentar su influencia sobre cada parámetro del Hamiltoniano.

orientaciones de la molécula respecto del campo magnético externo). Para mayor detalle de las simulaciones, en particular acerca de metodologías de ajuste,²⁶⁰ consultar el Capítulo 7.

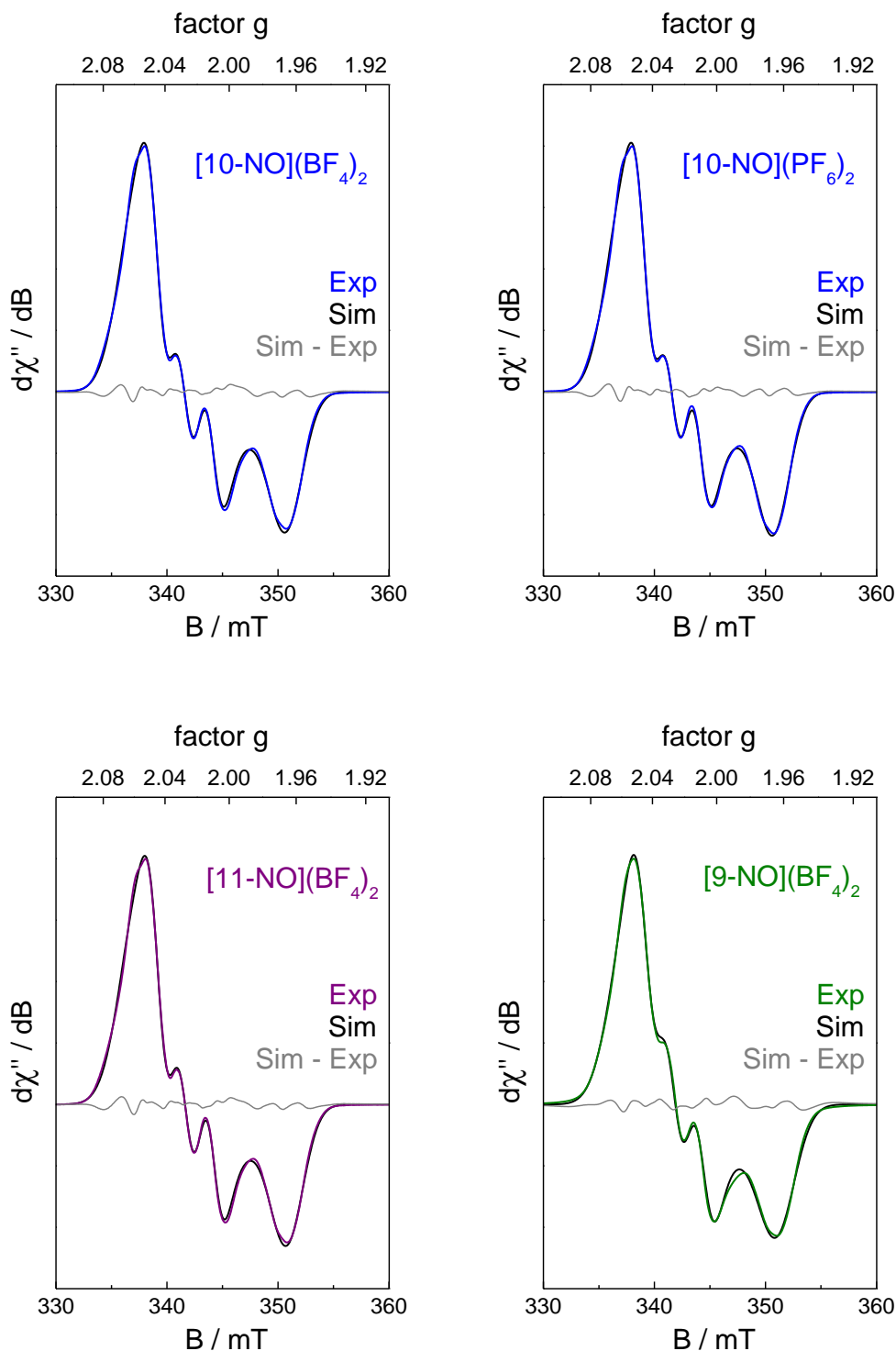


Figura 5.19. En colores: espectros EPR de soluciones 2 mM de cada compuesto en ACN a 30 K. En negro y en gris, espectros simulados y residuos (diferencia entre simulado y experimental), respectivamente.

En la **Tabla 5.5** se listan los elementos diagonales de **g** y **A** obtenidos en cada caso. En primera instancia, es conveniente analizar comparativamente los elementos de **g**, junto a g_{av} y Δg ,²⁵⁹

$$g_{av} = \sqrt{\frac{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}{3}} \quad 5.11$$

$$\Delta g = g_1 - g_3 \quad 5.12$$

Tabla 5.5. Parámetros del Hamiltoniano de espín obtenidos del ajuste de los espectros EPR de [9-NO]²⁺, [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺. La incerteza de los elementos diagonales de **g** se encuentra entre 3 y 6 × 10⁻⁵. Para Δg , ca. 1 × 10⁻⁴, y g_{av} , entre 3 y 5 × 10⁻⁵. La raíz del error cuadrático medio de cada ajuste (RMSD) se encontró entre 1 y 2 × 10⁻³.

Compuesto	g					$A_i / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$		
	g_1	g_2	g_3	Δg	g_{av}	A_1	A_2	A_3
[9-NO](BF ₄) ₂	2,0359	2,0143	1,9616	0,0744	2,0042	11,9 ± 0,3	24,57 ± 0,04	4,3 ± 3,5
[10-NO](BF ₄) ₂	2,0402	2,0152	1,9631	0,0771	2,0064	5,5 ± 0,8	23,81 ± 0,04	n.o.
[10-NO](PF ₆) ₂	2,0402	2,0152	1,9631	0,0771	2,0064	5,5 ± 0,7	23,81 ± 0,03	n.o.
[11-NO](BF ₄) ₂	2,0402	2,0150	1,9627	0,0775	2,0062	2,4 ± 1,8	23,86 ± 0,04	n.o.

En general se obtuvieron valores poco disímiles para todos los parámetros relacionados con el tensor **g**. Para todos los compuestos se obtuvo $g_{av} > g_e = 2,0023$, el factor *g* del electrón en el vacío. La diferencia entre g_e y cada elemento g_i radica en la interacción entre el estado fundamental (doblete) y estados excitados de momento angular no nulo, y puede expresarse en términos de las constantes de acoplamiento espín-órbita de los átomos participantes en el sistema de espín, ζ_k , y la diferencia de energía del SOMO (E_0) contra el resto de los orbitales moleculares (E_n),²⁶²

$$g = g_e - \frac{2}{3} \sum_i \sum_n \sum_{kj} \frac{\langle \psi_0 | \zeta_k L_{ik} \delta_k | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_{ij} \delta_j | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad 5.13$$

De la ecuación anterior se desprende que solamente hay que considerar los OMs más próximos en energía al SOMO, ya que sólo los términos con diferencias $|E_n - E_0|$ lo suficientemente pequeñas contribuyen significativamente a la suma (cuando $E_n \gg E_0$ o $E_n \ll E_0$, los términos son despreciables frente a esta). Tomemos el caso más simple en el que solamente consideramos los orbitales SOMO+1 (LUMO), SOMO (HOMO) y SOMO-1. En función de las cercanías relativas en energía entre ellos, predominarán los términos de un signo o de otro en la suma. Entonces, para este conjunto acotado, la Ecuación 5.13 permite interpretar el signo de la desviación observada según se tenga uno u otro caso del diagrama de la **Figura 5.20**:

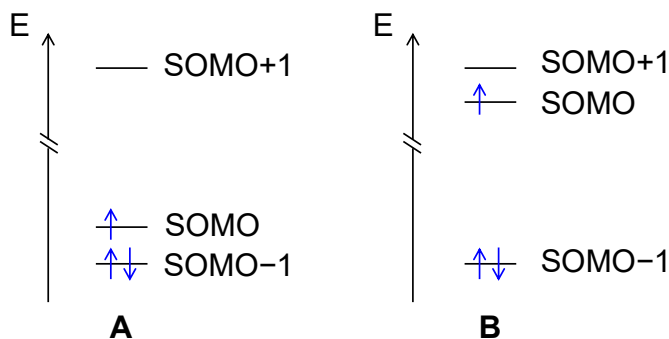


Figura 5.20. Esquemas de ordenamiento energético relativo que definen el signo de $g_{av} - g_e$.

- para $E_n < E_0$ (caso **A**, predomina la cercanía SOMO – SOMO-1), $g > g_e$,
- para $E_n > E_0$ (caso **B**, predomina la cercanía SOMO+1 – SOMO), $g < g_e$.

Como $g_{av} > g_e$, la configuración electrónica se parece más al caso A, y por ende se espera un *gap* SOMO – SOMO+1 mayor que la diferencia de energía entre los OM SOMO y SOMO-1.

En segunda instancia, para analizar las sutiles diferencias encontradas entre los distintos compuestos {FeNO}⁷, resulta necesario primero indicar cómo se espera que varíen los parámetros obtenidos en función de la composición del SOMO. De la Ecuación 5.13 puede notarse que la magnitud de la diferencia entre los elementos de \mathbf{g} y g_e depende de las constantes ζ_k , en general más altas para elementos de mayor Z .^{263, 264} Por ende, en compuestos de coordinación son los elementos metálicos los que más contribuyen a la desviación del factor g respecto de su valor en el vacío, haciendo tanto de g_{av} como de Δg medidas de la proporción de orbitales del metal central en el SOMO de nitrosilos {MNO}⁷. A mayor desviación de g_{av} respecto de g_e , y a mayor Δg , se tiene mayor anisotropía de \mathbf{g} , y mayor proporción de orbitales d en el SOMO. En cuanto a la matriz **A**, resulta relevante comparar el elemento diagonal más importante como una medida indicativa de la contribución de orbitales del ligando (NO) al SOMO: a mayor componente A_i , mayor resulta la interacción entre el electrón desapareado y el núcleo de N vecino, representando una mayor proporción del orbital π^* del NO en el SOMO. Naturalmente entonces, para nitrosilos metálicos en los que el SOMO se encuentra distribuido principalmente sobre el fragmento {MNO}, siempre debería obtenerse menor magnitud de acoplamiento hiperfino para mayor grado de anisotropía de \mathbf{g} .

Para considerar las magnitudes en las que estos parámetros suelen variar, es conveniente citar en este punto un trabajo que reúne información obtenida mediante EPR de numerosos compuestos {RuNO}⁷ que, aun conteniendo coligandos muy diferentes entre sí, presentan muy baja variabilidad en los parámetros de EPR.²⁵⁹ Estos resultados contrastan con los de distintos compuestos {FeNO}⁷, que presentan rangos más amplios, incluso considerando únicamente ejemplos de bajo espín, aunque con grandes diferencias estructurales.^{254, 265, 266} Sin embargo, en el caso de compuestos {RuNO}⁷, para familias de coligandos con gran similitud estructural como [1-NO]²⁺ a [3-NO]²⁺, se ha demostrado que es posible explicar las sutiles diferencias espectroscópicas que surgen de los cambios estructurales utilizados.^{80, 85} En este contexto, aun presentando diferencias muy pequeñas, los valores hallados para los compuestos [9-NO]²⁺ a [11-NO]²⁺ ameritan un análisis detallado.

Observando las primeras filas de la siguiente tabla, puede notarse cómo al pasar de $[9\text{-NO}]^{2+}$ a $[10\text{-NO}]^{2+}$ se tiene algo mayor anisotropía de g y algo menor componente principal de acoplamiento hiperfino, A_2 , lo que significaría mayor densidad de espín sobre el metal en $[10\text{-NO}]^{2+}$. Cuando se extiende el análisis a $[11\text{-NO}]^{2+}$, la sutil tendencia parece mantenerse para Δg , aunque para g_{av} y A_2 ya no presenta diferencias significativas con $[10\text{-NO}]^{2+}$ (de hecho, parece invertirse). Podría concluirse entonces que la densidad de espín sobre Fe sigue el orden $[9\text{-NO}]^{2+} < [11\text{-NO}]^{2+} \approx [10\text{-NO}]^{2+}$. Un análisis de la composición orbital del SOMO en cada caso muestra una tendencia concordante: en la **Tabla 5.6** se incluyen los % de Fe, NO y coligando L^5 obtenidos para cada compuesto mediante una transformación de orbitales correspondientes (COT)²⁶⁷⁻²⁶⁹ a partir del cálculo TD-DFT en solución de ACN. En la **Figura 5.21** se ilustran los SOMO α calculados, predominantemente localizados en los fragmentos $\{\text{FeNO}\}$. Visualmente puede apreciarse la intervención del orbital π_{NO}^* (semilleno) y los orbitales d_{z^2} (vacío) y t_{2g} (lleno, bajo simetría local octaédrica, no contribuye a la densidad de spin), junto a funciones localizadas en la posición *trans*.

Tabla 5.6. Composiciones del SOMO calculadas mediante COT a partir de un cálculo *single point* de TD-DFT (def2TZVP/B3LYP) en ACN.

Compuesto	Composición orbital del SOMO		
	% NO	% Fe	% L^5
$[9\text{-NO}]^{2+}$	67,4	28,5	4,1
$[10\text{-NO}]^{2+}$	66,5	29,4	4,1
$[11\text{-NO}]^{2+}$	66,9	29,0	4,1

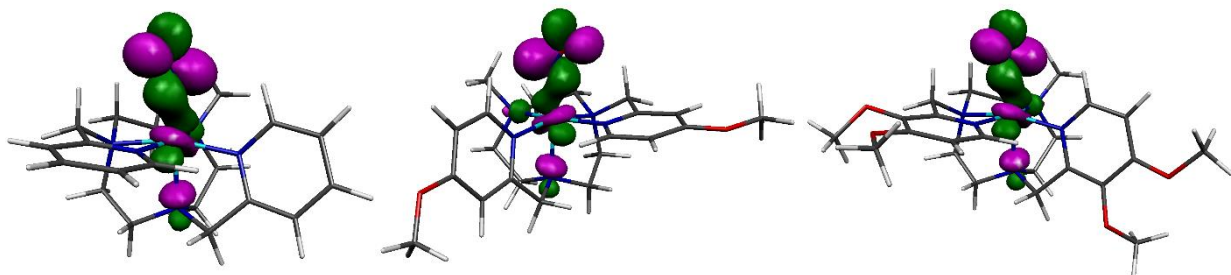


Figura 5.21. SOMOs de $[9\text{-NO}]^{2+}$, $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$ (de izquierda a derecha).

Concentrémonos en el caso $[9\text{-NO}]^{2+}$ vs. $[10\text{-NO}]^{2+}$, donde el coligando es más donador para el segundo. A primera vista, la mayor densidad de espín sobre Fe en $[10\text{-NO}]^{2+}$ parecería entonces anti intuitiva. Sin embargo, si consideramos las interacciones interelectrónicas, a mayor carácter donador del coligando la energía promedio de los orbitales d se eleva, acercándose a la del orbital π_{NO}^* . Debido al ángulo del fragmento $\{\text{FeNO}\}$ (**Tabla 5.1**, Fe-N₁-O₁ 148,3° para $[9\text{-NO}]^{2+}$ y 143,9° para $[10\text{-NO}]^{2+}$), este orbital semilleno se comporta como donador σ , interactuando fundamentalmente con el orbital d_{z^2} vacío, como se muestra en el esquema de la **Figura 5.22**. Este tipo de interacción se encuentra presente en ambos casos, pero se ve más acentuada en $[10\text{-NO}]^{2+}$ por el menor ángulo Fe-N₁-O₁.

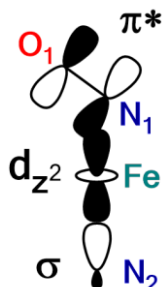


Figura 5.22. Esquema de interacciones σ en el fragmento $N_2\text{-Fe-N}_1\text{-O}_1$.

Como consecuencia, el SOMO presenta mayor grado de mezcla en $[10\text{-NO}]^{2+}$, o lo que es lo mismo, mayor % Fe, debido a ambos factores (energético y geométrico). A su vez, puede apreciarse también que el SOMO es antienlazante respecto de Fe-N_2 (*trans* al NO, **Figura 5.5**, **Figura 5.6**). Por efecto *trans* entonces, a mayor densidad de espín sobre Fe, se espera mayor distancia de enlace Fe-N_2 . Esto es efectivamente así si volvemos a la **Tabla 5.1**, considerando tanto valores experimentales como calculados (2,102 vs. 2,096 Å -exp.- y 2,103 vs. 2,098 Å -calc.-), aunque la variación es muy pequeña. De hecho, puede notarse que existe cierta deslocalización (rondando el 4 % en todos los casos) de la densidad de espín sobre el coligando, mayormente sobre N_2 , a partir de lo observado en la **Figura 5.21**. Para considerar este aporte en los espectros EPR, se realizaron intentos de simulación y ajuste considerando el acoplamiento del espín con un núcleo de ^{14}N adicional. Como el desdoblamiento de las líneas espectrales causado por el acoplamiento con el núcleo más lejano es prácticamente indistinguible (quizás a menos de un hombro en la línea a menor campo), al tiempo que aumenta la cantidad de parámetros a optimizar, y bajo la limitación experimental del espectro no resuelto por el elevado ancho de línea, no se logró encontrar un resultado satisfactorio (no disminuyeron ni el error del ajuste ni la magnitud de los residuos vs. **B**). Los factores mencionados también dan origen a la elevada incerteza en todos los valores de A_3 (incluso para $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$ no pudieron obtenerse valores con certeza).

La observación experimental del efecto *trans* es relevante a nivel bioinorgánico: como se comentó en el Capítulo 1, la unión de NO en la posición distal de porfirinas modelo de la enzima sGC aumenta la distancia al ligando proximal, induciendo la activación de la enzima.^{24, 270-272} Si bien las variaciones en densidad electrónica causadas por el reemplazo del coligando en los nitrosilos aquí estudiados no introdujeron modificaciones estructurales significativas, en un entorno diferente, como el del sitio activo de sGC, diferencias sutiles podrían influenciar fuertemente su reactividad.

2.6. Espectroscopía vibracional (IR-ATR)

En la **Figura 5.23** se superponen los espectros IR (ATR) de los tres complejos {FeNO}⁷ sintetizados (el correspondiente a $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ ya había sido reportado,⁸⁰ confirmándolo al repetir la síntesis en este trabajo). Las frecuencias de estiramiento de NO experimentales extraídas de estos espectros se comparan con las calculadas por DFT en la **Tabla 5.7**. Las frecuencias medidas, ubicadas en el intervalo $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, son propias de este estado de oxidación (en la **Tabla 5.8** se indican otras pertenecientes a otros ejemplos de {FeNO}⁷ de bajo espín).

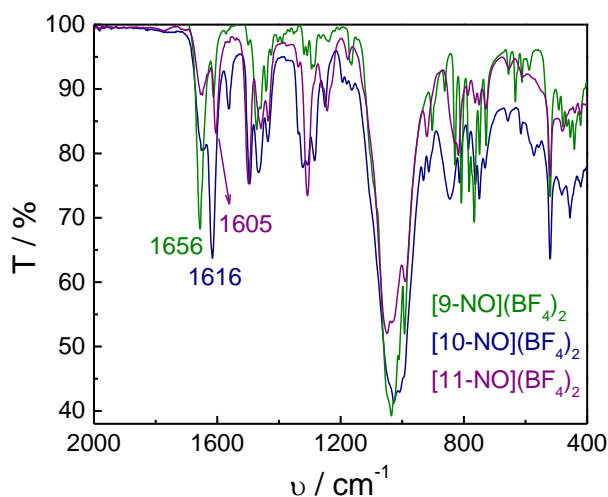


Figura 5.23. Espectros IR-ATR de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (verde), $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (azul) y $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ (violeta).

Tabla 5.7. Números de onda de estiramiento de NO en $[9\text{-NO}]^{2+}$, $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$.

Compuesto	$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$ (experimental)	$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$ (teórico, DFT)
	estado sólido (ATR)	<i>asymm</i> , B3LYP, def2TZVP, agua (PCM)
$[9\text{-NO}]^{2+}$	1656	1779
$[10\text{-NO}]^{2+}$	1616	1771
$[11\text{-NO}]^{2+}$	1605	1770

Tabla 5.8. Números de onda de estiramiento de NO de otros compuestos $\{\text{FeNO}\}^7$ de bajo espín.

Compuesto	$\nu_{\text{NO}} / \text{cm}^{-1}$ (KBr)	Referencia
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{NO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$	1611	77
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{cyclam-ac})(\text{NO})](\text{PF}_6)$	1615	76
$[\text{Fe}(\text{PaPy}_3)(\text{NO})](\text{ClO}_4)$	1615	83
$[\text{Fe}(\text{N4py})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$	1672	220

Las frecuencias ν_{NO} calculadas se encuentran por encima de las medidas, lo que podría tener que ver con una sobreestimación del grado de mezcla entre orbitales del metal y del NO. Esto impactaría en un enlace N-O más fuerte que el observado, debido a la donación vía σ desde el orbital semilleno π^*_{NO} . Esta sobreestimación del grado de mezcla ya se ha observado para especies $\{\text{MNO}\}^6$,^{105, 128, 130} siendo habitual para este nivel de teoría, y también se ha discutido su efecto cuando se trata de especies $\{\text{MNO}\}^7$.⁸⁰ Esto es, en el caso de las especies $\{\text{MNO}\}^6$, la sobreestimación de la mezcla tiene mayor impacto en la retrodonación por vía π , debilitando el enlace N-O y obteniéndose menores ν_{NO} que las experimentales. Mientras tanto, para especies $\{\text{MNO}\}^7$, la mayor interacción por vía σ adicional (descrita en la sección anterior) resulta en un menor carácter π^*_{NO} del SOMO, fortaleciendo el enlace N-O y obteniéndose mayores ν_{NO} que las experimentales.⁸⁰

El orden de las frecuencias de estiramiento de NO al variar el ligando pentadentado es el esperado según la sustitución con grupos donores, aunque al pasar de [10-NO]²⁺ a [11-NO]²⁺ se tiene un impacto mucho menor que al pasar de [9-NO]²⁺ a [10-NO]²⁺. Veremos luego cómo este efecto se refleja también en las propiedades redox. El resto de las señales en el infrarrojo pueden asignarse a modos vibracionales de los ligandos y del contraión BF₄⁻.

2.7. Espectroscopía electrónica

Como ya se ha demostrado en los Capítulos 2 y 3, la espectroscopía UV-vis resulta una de las herramientas principales mediante las cuales se caracterizan los compuestos {MNO}. En esta sección se discutirán en forma comparativa las principales características espectrales de los compuestos {FeNO}⁷ estudiados, explorando las de los estados de oxidación accesibles en las secciones subsiguientes. En la **Figura 5.24** se superponen los espectros en agua de los tres nitrosilos obtenidos.

Los tres espectros son muy similares, presentando un máximo en alrededor de 235 nm (235 para [9-NO]²⁺, 233 para [10-NO]²⁺ y 236 nm para [11-NO]²⁺). Hacia el visible, la absorción disminuye pronunciadamente para los tres compuestos. Sin embargo, en todos los casos se obtuvieron sólidos de tinte violáceo, lo que sugiere absorción en un intervalo amplio del espectro visible hacia el amarillo/anaranjado. Efectivamente, en el recuadro de la **Figura 5.24** pueden observarse en los tres casos bandas de muy baja absorptividad centradas en aproximadamente 545 nm (543 para [9-NO]²⁺, 547 para [10-NO]²⁺ y 544 nm para [11-NO]²⁺), cuyo origen se discutirá más adelante. Aunque estas bandas presentan una absorptividad molar tan baja como 80-180 M⁻¹ cm⁻¹, su existencia es la determinante del color violáceo de los sólidos aislados y sus soluciones. La semejanza entre los tres espectros no es un indicio menor, sino que sugiere que las estructuras electrónicas son similares. Análogamente a lo concluido en la sección estructural, enseguida veremos cómo el impacto de la sustitución de ligandos en la estructura electrónica es poco significativo, al analizar espectro por espectro junto a los cálculos correspondientes de DFT.

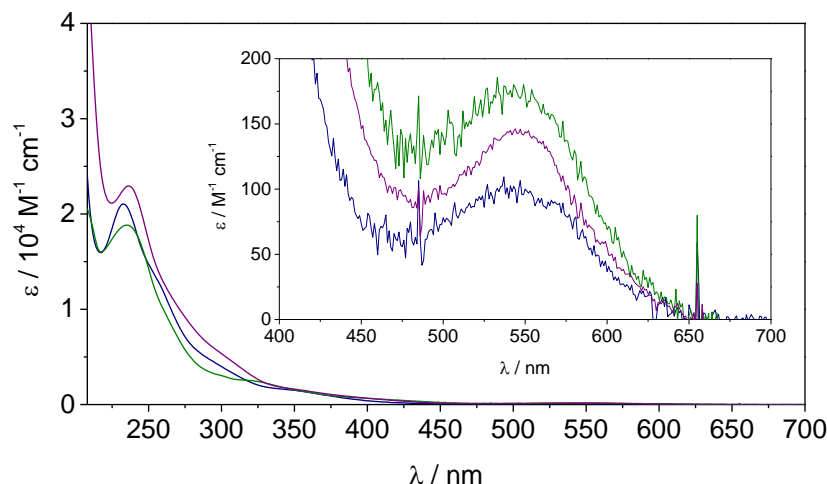


Figura 5.24. Espectros UV-vis de [9-NO]²⁺ (verde), [10-NO]²⁺ (azul) y [11-NO]²⁺ (violeta) en agua.

Al tratarse de especies paramagnéticas, el cálculo de OMs se basa en la descripción mediante funciones α y β , de acuerdo con el número cuántico de espín de cada función. Los OMs y sus

energías relativas (representadas en una escala común que abarca a los tres compuestos) se muestran en la **Figura 5.25** y en la **Figura 5.26**. Lo primero que se nota al evaluar las energías relativas es que si bien existe una tendencia creciente en la dirección $[9\text{-NO}]^{2+} \rightarrow [11\text{-NO}]^{2+}$, las diferencias son bastante sutiles.

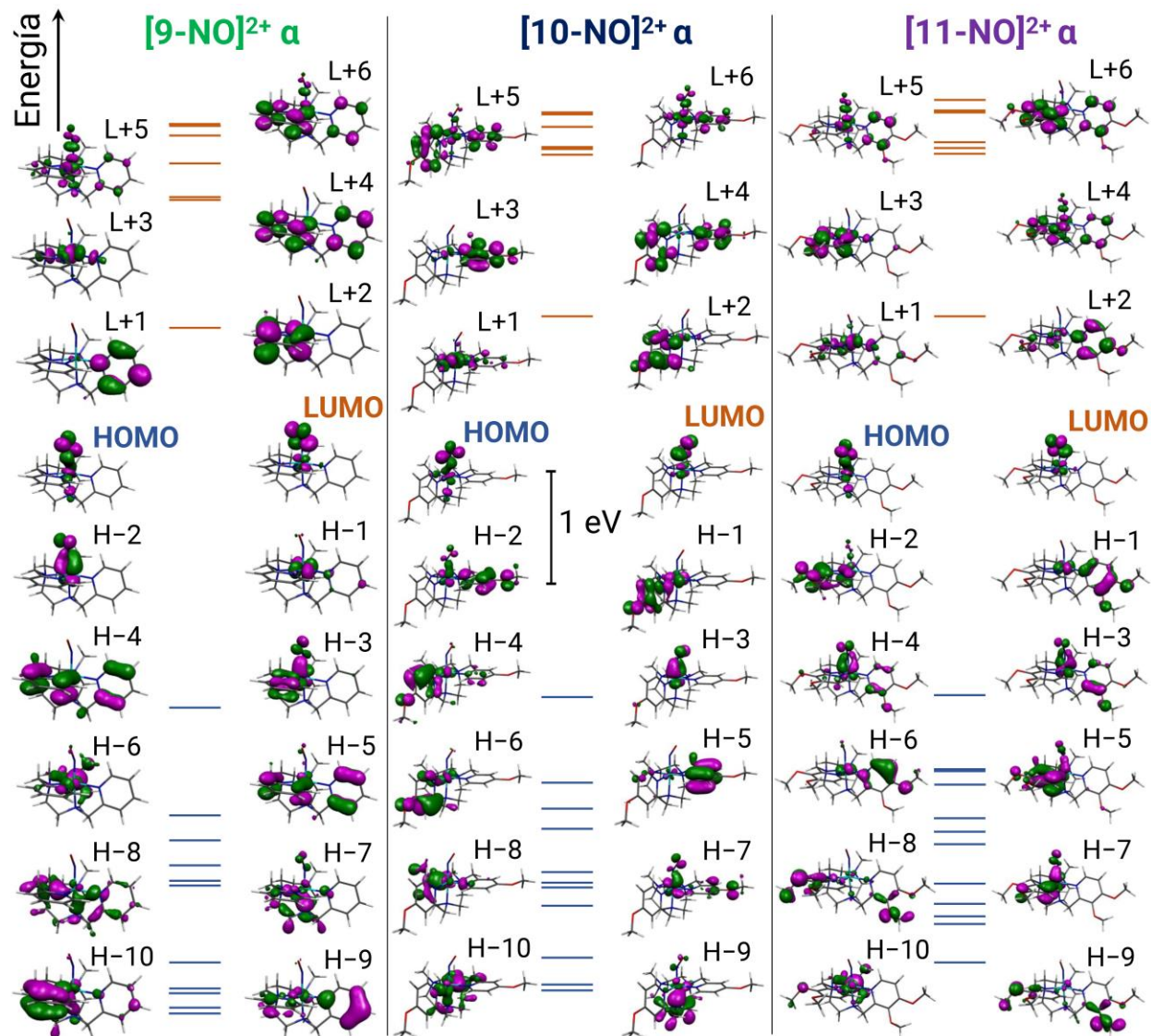


Figura 5.25. Diagrama de OM frontera para $[9\text{-NO}]^{2+}$, $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$ (spin-orbitales α) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.

En el diagrama α , tanto el HOMO como el LUMO de $[9\text{-NO}]^{2+}$ son muy parecidos a los de $[11\text{-NO}]^{2+}$, mientras que los de $[10\text{-NO}]^{2+}$, aunque también centrados en el fragmento $\{\text{FeNO}\}$, presentan distintas orientaciones. Esto tiene que ver con que, como se mencionó antes, para iniciar el estudio por DFT se partió de la geometría del cristal en los casos en los que se obtuvieron cristales ($[9\text{-NO}]^{2+}$ y $[10\text{-NO}]^{2+}$), y estas geometrías, a menos de la sustitución en los anillos, representaron estructuras enantioméricas. Para optimizar $[11\text{-NO}]^{2+}$, se utilizó una configuración

análoga a la de [9-NO]²⁺, construyendo artificialmente su estructura a partir de la del cristal de [9-NO]²⁺ (de ahí la semejanza). Las distintas orientaciones mostradas se explican entonces mediante las diferentes configuraciones alrededor del átomo central en cada caso. Salvo por esta particularidad, el HOMO y el LUMO de [10-NO]²⁺ no parecen diferir significativamente de sus análogos en los otros dos compuestos.

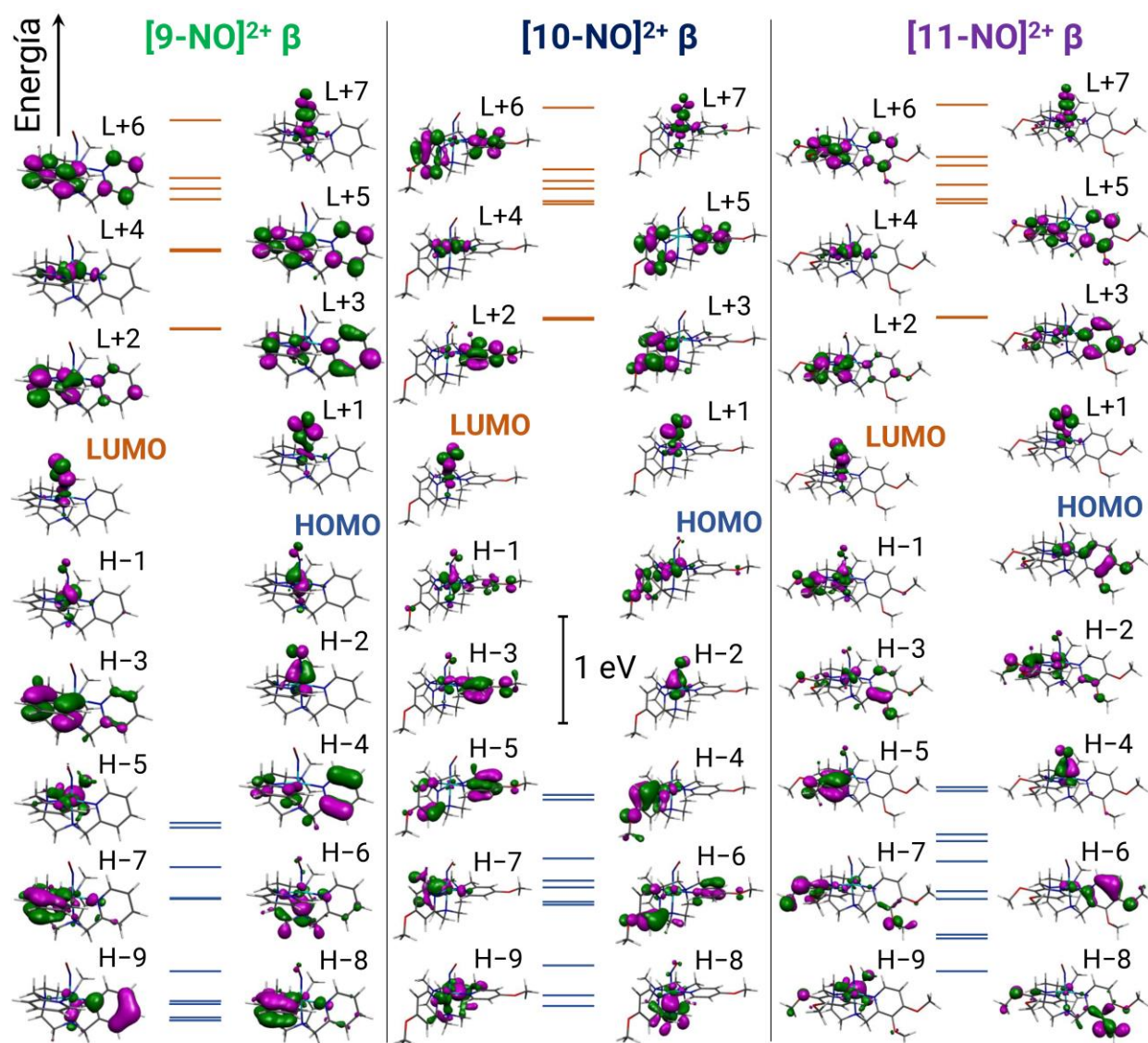


Figura 5.26. Diagrama de OM frontera para [9-NO]²⁺, [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺ (spin-orbitales β) calculado mediante DFT en agua (PCM) con la combinación B3LYP/def2TZVP. La energía relativa de cada OM es la calculada directamente a partir del último ciclo de SCF y se presenta una escala uniforme para las tres especies.

El gap HOMO-LUMO en eV es prácticamente indistinto en los tres casos: 3,34 para [9-NO]²⁺, 3,35 para [10-NO]²⁺ y 3,33 para [11-NO]²⁺. En el diagrama de OM de [9-NO]²⁺, los orbitales que bajo simetría octaédrica se llamarían t_{2g} componen los OM HOMO a H-3. En [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺, en cambio, existe mayor grado de mezcla y este tipo de funciones se pueden encontrar también en OM sucesivos de menor energía. Es por esta razón que también en [9-NO]²⁺ los OM π llenos de

mayor energía centrados en los grupos piridilo se distinguen fácilmente como H-4 y H-5, mientras que en $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$ abarcan distintos OM de $E < E_{\text{HOMO}}$. Una situación análoga se presenta para los OM con mayor contribución de los grupos piridilo de $E > E_{\text{LUMO}}$: en $[9\text{-NO}]^{2+}$ el grado de mezcla con otras funciones es menor que en $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$. Si analizamos orbitales centrados en el NO podemos llegar a la misma conclusión. En el diagrama β , el grado de mezcla también es mayor pasando de $[9\text{-NO}]^{2+}$ a $[11\text{-NO}]^{2+}$. En este sentido la introducción de los grupos metoxi sí tiene un impacto significativo en la estructura electrónica, aunque las energías relativas netas no se vean ampliamente modificadas.

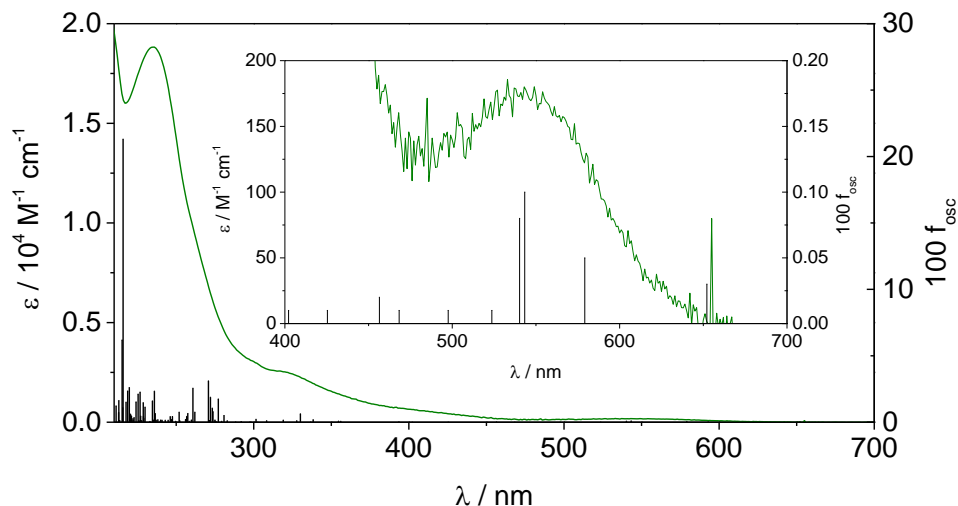
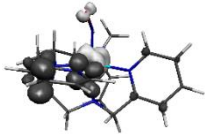
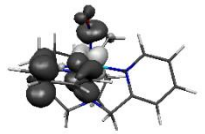
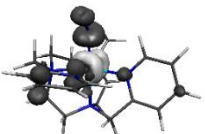
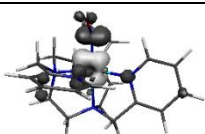
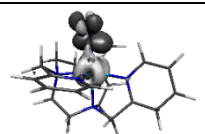


Figura 5.27. Espectro de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en HCl (ac) 0,1 M, $I = 1,0$ M (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

En la **Figura 5.27** se muestra el espectro de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en agua superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT. Se puede apreciar cómo el cálculo mediante B3LYP/def2TZVP tiende a sobreestimar la energía de las transiciones en el UV, según la comparación con el espectro experimental. En cambio, la banda centrada en el visible (recuadro) se encuentra perfectamente predicha con este método. En la **Tabla 5.9** se realiza una posible asignación de las bandas. La mayoría de ellas encuentran su origen en transiciones del tipo MLCT [$t_{2g} \rightarrow \pi^*(\text{NO}) + \pi^*(\text{py})$], a partir de las figuras de EDDM y la información contenida en la composición de las transiciones. La banda en 543 nm en particular puede asignarse a una transición MLCT casi exclusivamente en el fragmento $\{\text{FeNO}\}$, convirtiéndose en una señal diagnóstica para el mismo en este compuesto.

El espectro de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en agua (**Figura 5.28**) tampoco se encuentra correctamente predicho por TD-DFT en su totalidad, aunque nuevamente destaca la banda centrada en el visible (recuadro), que se asigna a la transición calculada en 542,8 nm (**Tabla 5.10**). Si se analiza la composición de las transiciones calculadas, en general esta resulta mucho más compleja que en $[9\text{-NO}]^{2+}$, encontrando un paralelismo con el mayor grado de mezcla orbital mencionado anteriormente, causado por la incorporación de sustituyentes. En estas transiciones podemos encontrar funciones π de partida no solo centradas en el metal, sino también en los ligandos. Incluso el origen de la banda centrada en el visible es diferente, aunque con gran contribución de funciones centradas en $\{\text{FeNO}\}$.

Tabla 5.9. Asignación del espectro electrónico de [9-NO]²⁺ de la **Figura 5.27**.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro → gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
235	18823	$t_{2g} \rightarrow \pi^* (\text{py})$	235,9	23,4	
263 (sh)	9112	$t_{2g} \rightarrow \pi^* (\text{NO}) + \pi^* (\text{py})$	260,8	25,6	
300 (sh)	3043	$t_{2g} \rightarrow \pi^* (\text{NO}) + \pi^* (\text{py})$	301,5	2,2	
320 (sh)	2527	$t_{2g} \rightarrow \pi^* (\text{NO}) + \pi^* (\text{py})$	330,1	6,3	
543	180	$t_{2g} \rightarrow \pi^* (\text{NO})$	543,3	1,0	

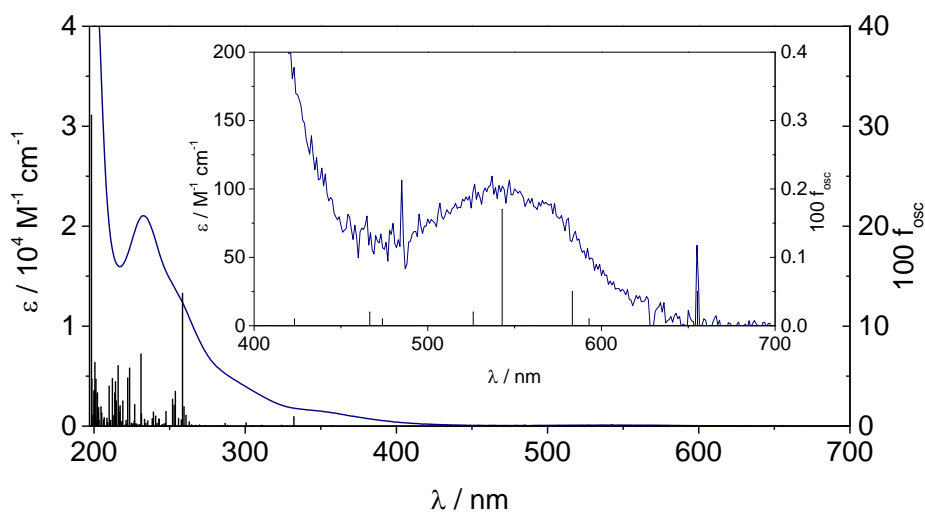
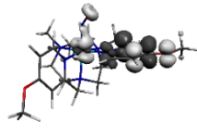
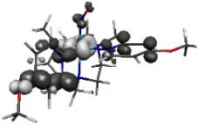
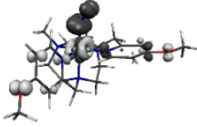
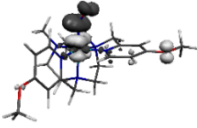
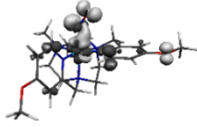
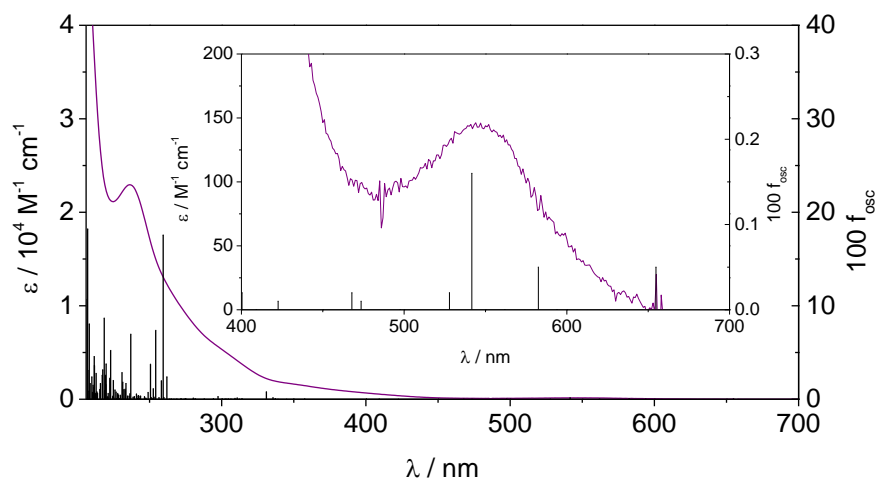

Figura 5.28. Espectro de [10-NO]²⁺ en agua $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

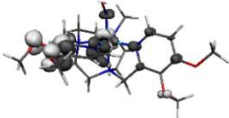
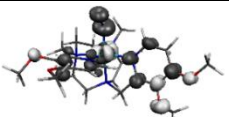
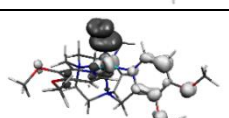
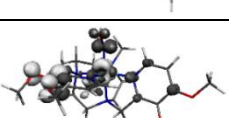
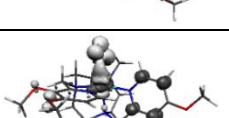
Tabla 5.10. Asignación del espectro electrónico de $[10\text{-NO}]^{2+}$ de la **Figura 5.28**.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro \rightarrow gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
232	21041	$t_{2g} + \pi (\text{NO}) + \pi (\text{py}) \rightarrow \pi^* (\text{py})$	231,1	72,2	
258 (sh)	12535	$t_{2g} + \pi (\text{py}) \rightarrow \pi^* (\text{NO}) + \pi^* (\text{py})$	258,5	133,0	
296 (sh)	4354	$t_{2g} + \pi (\text{py}) \rightarrow \pi^* (\text{NO})$	300,6	3,3	
353 (sh)	1431	$t_{2g} + \pi (\text{py}) \rightarrow \pi^* (\text{NO})$	332,2	9,5	
547	107	$\pi (\text{NO}) \rightarrow \pi^* (\text{py}) + e_g$	542,8	1,7	


Figura 5.29. Espectro de $[11\text{-NO}]^{2+}$ en agua $I = 1,0 \text{ M}$ (NaCl) superpuesto con las transiciones predichas por TD-DFT en barras negras (agua, PCM, B3LYP, def2TZVP).

Por último, el caso del espectro de $[11\text{-NO}]^{2+}$ (**Figura 5.29**) es muy similar al anterior. El mayor grado de mezcla entre funciones resulta en señales complejas con múltiples contribuciones de diferentes transiciones. La asignación mostrada en la **Tabla 5.11** es solo una de tantas posibles, en particular para un espectro con señales tan poco prominentes (hombros), a excepción de las dos bandas muy claras que se observan en los tres casos.

Tabla 5.11. Asignación del espectro electrónico de [11-NO]²⁺ de la **Figura 5.29**.

$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Asignación (TD-DFT)	EDDM asign. (gris claro → gris oscuro)		
			$\lambda_{\text{teo}} / \text{nm}$	$10^3 f_{\text{osc}}$	EDDM
236	22946	$\pi(\text{py}) + t_{2g} \rightarrow \pi^*(\text{NO}) + \pi^*(\text{py})$	237,0	69,6	
270 (sh)	10277	$\pi(\text{py}) + t_{2g} \rightarrow \pi^*(\text{NO}) + \pi^*(\text{py})$	259,5	175,7	
308 (sh)	4446	$\pi(\text{py}) + t_{2g} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$	297,5	2,9	
361 (sh)	1371	$t_{2g} + \pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$	331,0	8,0	
544	146	$t_{2g} + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py}) + e_g$	541,6	1,6	

2.8. Caracterización electroquímica en ACN

Las voltametrías cíclicas en ACN de los nitrosilos sintetizados se muestran en las siguientes figuras (**Figura 5.30** a **Figura 5.32**). Estas se obtuvieron barriendo el potencial desde el potencial de circuito abierto obtenido al disolver la muestra primero hacia potenciales oxidativos y luego hacia potenciales reductivos.

En los voltagramas se observan dos procesos reversibles para cada compuesto, que pueden asignarse a las interconversiones $\{\text{FeNO}\}^6 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^8$, de forma análoga a la caracterización electroquímica realizada previamente para $[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2$.¹¹⁰ Esta incluía también la exploración por EEQ de ambas ondas reversibles en ACN (**Figura 5.34**), la que muestra cambios espectrales consistentes con los observados para los procesos $\{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^6$ y $\{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^8$ en otras especies similares.^{76, 77}

Los potenciales extraídos de los voltagramas se listan en la **Tabla 5.12**. Se evidencia gran similitud (dentro de la incerteza propia de la determinación) en los potenciales redox asociados a las especies $[\text{10-NO}]^{3+/2+/+}$ y $[\text{11-NO}]^{3+/2+/+}$, mientras que las cuplas análogas para $[\text{9-NO}]^{3+/2+/+}$ se encuentran desplazadas hacia valores más positivos, en aproximadamente 100 mV. Esto también puede apreciarse gráficamente observando la **Figura 5.33**, en la que el voltagrama verde ($[\text{9-NO}]^{3+/2+/+}$) presenta sus potenciales de pico desplazados respecto de los de los voltagramas azul ($[\text{10-NO}]^{3+/2+/+}$) y violeta ($[\text{11-NO}]^{3+/2+/+}$).

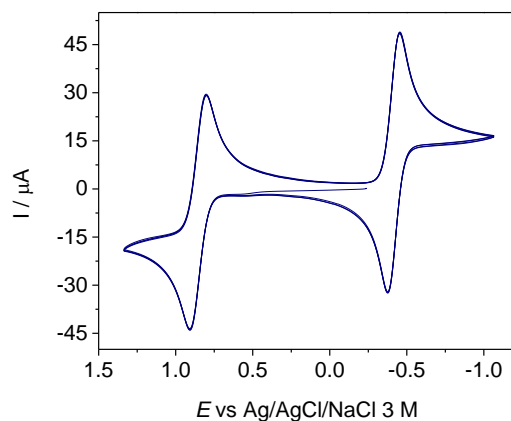


Figura 5.30. Voltametría cíclica de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en ACN ($I = 0,2 \text{ M TBAPF}_6$, $T = 298 \text{ K}$, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), se extraen $E_{67}^\circ = 0,855 \text{ V}$ y $E_{78}^\circ = -0,414 \text{ V}$ de los $E_{1/2}$ observados (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M).

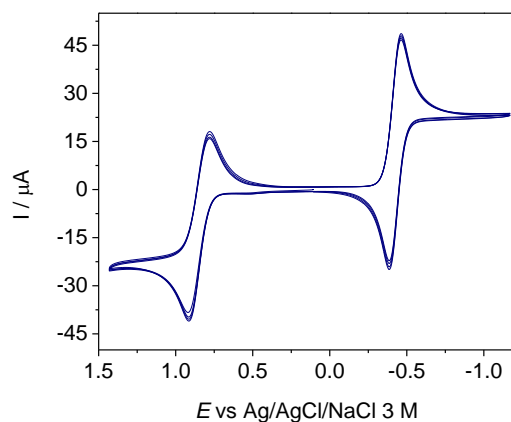


Figura 5.31. Voltametría cíclica de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en ACN ($I = 0,2 \text{ M TBAPF}_6$, $T = 298 \text{ K}$, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), se extraen $E_{67}^\circ = 0,850 \text{ V}$ y $E_{78}^\circ = -0,424 \text{ V}$ de los $E_{1/2}$ observados (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M).

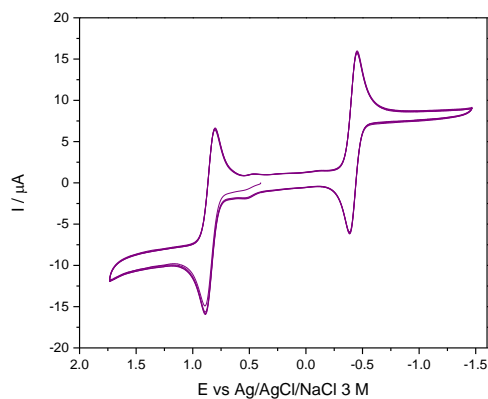


Figura 5.32. Voltametría cíclica de $[11\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en ACN ($I = 0,2 \text{ M TBAPF}_6$, $T = 298 \text{ K}$, velocidad de barrido: 100 mV s^{-1}), se extraen $E_{67}^\circ = 0,848 \text{ V}$ y $E_{78}^\circ = -0,423 \text{ V}$ de los $E_{1/2}$ observados (vs. Ag/AgCl/NaCl 3M).

Tabla 5.12. Potenciales de reducción E_{67}° y E_{78}° , correspondientes a los procesos $\{\text{FeNO}\}^6 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^8$, obtenidos a partir de los valores de $E_{1/2}$ de los voltagramas en ACN.

Compuesto	E_{67}° / V	E_{78}° / V
[9-NO](BF ₄) ₂	0,964	-0,327
[10-NO](BF ₄) ₂	0,855	-0,414
[10-NO](PF ₆) ₂	0,850	-0,424
[11-NO](BF ₄) ₂	0,848	-0,423

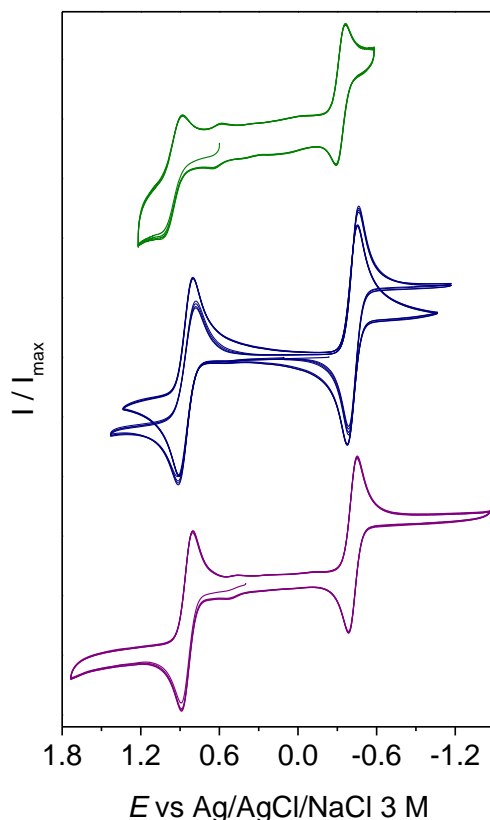


Figura 5.33. Voltametrías cíclicas superpuestas de [9-NO](BF₄)₂ (verde, $I = 0,2 \text{ M TBAPF}_6$, $T = 298 \text{ K}$, 100 mV s^{-1}), [10-NO](BF₄)₂ (azul), [10-NO](PF₆)₂ (azul) y [11-NO](BF₄)₂ (violeta), normalizadas al máximo módulo de intensidad de corriente en cada caso.

Este resultado, anticipado por los hallazgos de EPR en cuanto a la densidad de espín sobre el fragmento {FeNO}, era inesperado al momento de planificar el diseño de los coligandos que permitirían encontrar variaciones en la distribución de carga del fragmento. De todas maneras, se decidió completar la caracterización antes de pensar en reiniciar una etapa de diseño estructural.

Aplicando la metodología desarrollada en el Capítulo 4, los cálculos de potenciales redox mediante DFT arrojan resultados dispares según si se utiliza un complejo de Ru (por ejemplo [1-NO]ⁿ⁺) como referencia para los tres compuestos [9-NO]ⁿ⁺ a [11-NO]ⁿ⁺ o si se utiliza una especie basada en Fe como [9-NO]ⁿ⁺ para evaluar las propiedades de [10-NO]ⁿ⁺ y [11-NO]ⁿ⁺. Tal como

comentamos en la sección c) del Capítulo 4, las predicciones basadas en DFT dependen de la compensación de errores que opera al calcular las magnitudes en forma comparativa. La sustitución de Ru por Fe conduce a una situación en la que los errores derivados del propio cálculo de estructura electrónica podrían no compensarse, conduciendo a diferencias significativas en las predicciones. Los valores obtenidos para ambos casos se condensan en la **Tabla 5.13**.

Tabla 5.13. Potenciales de reducción E_{67}° y E_{78}° correspondientes a los procesos $\{\text{FeNO}\}^6 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^7 \rightarrow \{\text{FeNO}\}^8$ calculados por DFT utilizando tanto $[\text{1-NO}]^{n+}$ como $[\text{9-NO}]^{n+}$ como referencias, junto a los valores experimentales encontrados.

Potenciales	Calculados				Experimentales	
Referencia	[1-NO] ⁿ⁺		[9-NO] ⁿ⁺			
Compuesto	<i>E</i> _{67°} / V	<i>E</i> _{78°} / V	<i>E</i> _{67°} / V	<i>E</i> _{78°} / V	<i>E</i> _{67°} / V	<i>E</i> _{78°} / V
[9-NO] ⁿ⁺	1,325	-0,427	—	—	0,964	-0,327
[10-NO] ⁿ⁺	1,243	-0,510	0,882	-0,410	0,855	-0,414
[11-NO] ⁿ⁺	1,235	-0,552	0,874	-0,453	0,848	-0,423

Al emplear $[\text{9-NO}]^{n+}$ como referencia se observa una muy buena concordancia entre los valores experimentales y teóricos para la diferencia de potenciales E_{67}° entre $[\text{10-NO}]^{n+}$ y $[\text{11-NO}]^{n+}$, lo que puede ser tomado como una indicación de la validez de la metodología. Para el caso de los potenciales E_{78}° las diferencias entre experimento y teoría son algo mayores, pero continúan siendo valores muy razonables.

Por el contrario, cuando la referencia se cambia a Ru, por ejemplo utilizando $[\text{1-NO}]^{n+}$, los potenciales calculados se encuentran desplazados 0,36 a 0,39 V por encima de los experimentales, aunque manteniendo la diferencia relativa entre las cuplas de Fe. Este comportamiento no es privativo del tipo de compuestos que estamos explorando y se observa también al realizar cálculos comparativos con otras especies de Fe y Ru análogas entre sí.

Por ejemplo, se pueden tomar valores experimentales para el potencial redox asociado a las cuplas $\text{M}^{\text{III/II}}$ en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ de literatura^{273, 274} (1,297 y 0,876 V respectivamente, ambos en la escala de Ag/AgCl, NaCl 3M) y aplicar la metodología de cálculo. Utilizando como referencia la cupla de Ru, se obtiene un valor de 1,07 V para la cupla de Fe, un error por exceso de aproximadamente 0,2 V si se lo compara contra el dato experimental. Si bien este error es algo menor al que estamos discutiendo aquí para las especies que nos interesan, es lo suficientemente grande como para considerarlo una evidencia análoga.

Se pone de manifiesto una vez más la necesidad de emplear especies similares a la hora de evaluar propiedades empleando estas metodologías, ya que de lo contrario no se produce la compensación de errores asociados a los distintos factores en juego (solvatación, aspectos de estructura electrónica vinculados con la construcción del pseudopotencial asociado a la base, y errores al evaluar los factores de correlación e intercambio). En resumen, las metodologías de cálculo aplicadas requieren que el metal del compuesto utilizado como referencia sea igual al de aquel cuyas propiedades se desean predecir.

La **Figura 5.34** muestra la variación espectral al electrolizar una solución de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en ACN. Como es de esperarse, la absorción aumenta en el UV conforme ocurre la oxidación a $[9\text{-NO}]^{3+}$ (arriba): la configuración electrónica del producto puede considerarse formalmente como Fe(II)-NO^+ y, con un ligando más aceptor, el estado excitado ahora se puebla a mayor energía. Lo inverso ocurre al reducir $[9\text{-NO}]^{2+}$ al nitroxilo (abajo), desplazándose la absorción hacia el visible. Esto se verifica mediante cálculos TD-DFT (B3LYP, def2TZVP) en ACN. La banda a mayor energía (248 nm) de $[9\text{-NO}]^{3+}$ puede asignarse principalmente a transiciones intraligando. Mientras tanto, la absorción en el visible de $[9\text{-NO}]^+$ tiene su origen en estados MLCT e intraligando con el grupo nitroxilo como donador [$t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (py), 388 nm; $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (py) y $\pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*$ (py), 417 nm; $\pi(\text{FeNO}) \rightarrow \pi^*$ (py) + $\pi^*(\text{FeNO})$, 536 nm]. Para ambos procesos se integró el área bajo la curva i vs. t , confirmando que ambos intercambios son de un electrón.

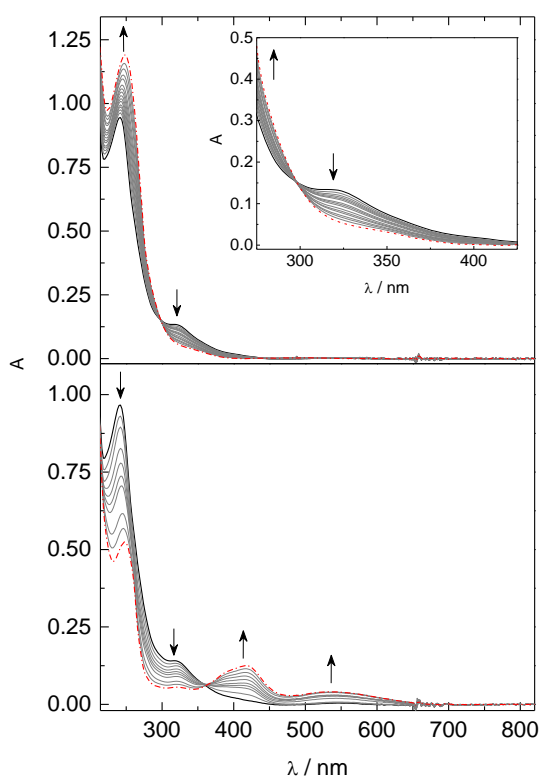


Figura 5.34. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ de $[9\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en ACN ($I = 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) a 253 K bajo Ar. Arriba: oxidación por un electrón a 1,2 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3 M. Abajo: reducción por un electrón a -0,6 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3 M.

Para $[10\text{-NO}]^{2+}$ solamente se logró explorar el proceso oxidativo en ACN (**Figura 5.35**), dado que durante la reducción se observaron cambios espectrales irreversibles. La determinación del potencial espontáneo al medir cada uno permitió ajustar un E_{67} de 866,5 mV (se utilizó $\text{Fc}^{+/0}$ como referencia interna). La reducción controlada de la mezcla (no se llegó a obtener conversión total a $[10\text{-NO}]^{3+}$) demostró ser reversible. Debido a la complejidad asociada a la caracterización por EEQ en medio orgánico y ante los resultados obtenidos hasta ahora, se continuó la exploración electroquímica en medio acuoso.

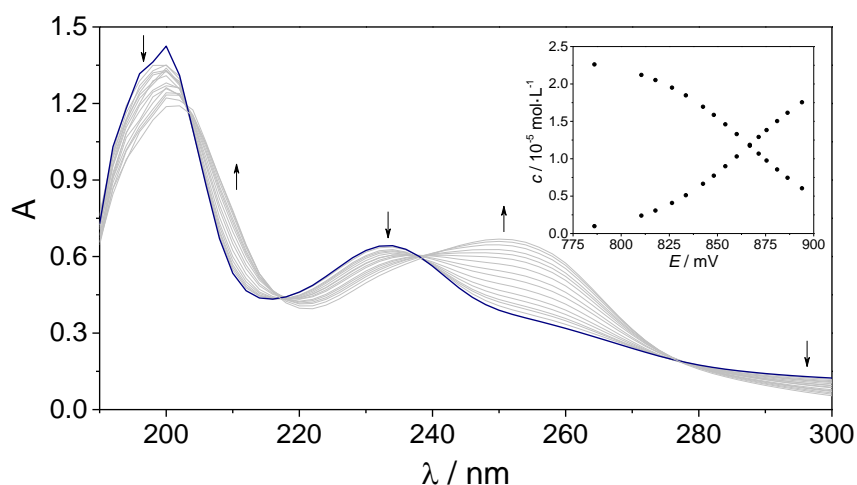


Figura 5.35. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ (oxidación) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en ACN ($I = 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) a 253 K bajo Ar. Se aplicaron potenciales de 1,1 a 1,3 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Recuadro: concentración de cada especie en función del potencial medido.

2.9.Exploraciones por EEQ en agua

Se parte del antecedente establecido en la tesis anterior del grupo,⁸⁰ en donde se logró la reducción de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en un experimento de EEQ a valores de pH tales que fue posible obtener los espectros de las especies $[9\text{-HNO}]^{2+}$ (a pH = 4,5) y $[9\text{-NO}]^+$ (a pH = 11,2), ambos a $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). El espectro de $[9\text{-HNO}]^{2+}$ mantiene una banda de absorción principal en el UV a 241 nm (corrido al rojo vs. $[9\text{-NO}]^{2+}$), pero además presenta absorción a 400 nm, debido a transiciones intrafragmento {FeNO}. Para $[9\text{-NO}]^+$, en cambio, la principal variación se da por la aparición de una banda a aprox. 430 nm, cuyo origen es predominantemente MLCT, aunque con cierta contribución donora de NO $[t_{2g} + \pi(\text{NO}) \rightarrow \pi^*(\text{py})]$.

Para $[10\text{-NO}]^{2+}$, la variación espectral obtenida al reducir a pH ácido se muestra en la **Figura 5.36**. De forma similar a lo que ocurre al obtener $[9\text{-HNO}]^{2+}$,⁸⁰ la absorptividad molar aparente del producto $[10\text{-HNO}]^{2+}$ en el UV cercano (hombro a aproximadamente 370 nm) es muy baja. Es decir, se observa la desaparición de la banda principal del espectro del reactivo al reducir al potencial adecuado, aunque acompañado de solamente un aumento leve de absorbancia que pueda corresponder al producto (a menor energía). El ancho de los puntos isosbéticos sugiere una posible descomposición de $[10\text{-HNO}]^{2+}$ en la escala de tiempo del experimento. En ese caso, la absorptividad molar aparente obtenida sería menor que la real.

Al reoxidar la solución final a un potencial 100 mV mayor que el medido inicialmente para la solución de $[10\text{-NO}]^{2+}$, no se recupera el espectro de $[10\text{-NO}]^{2+}$ (o un espectro mezcla, al menos), confirmando la descomposición previa de $[10\text{-HNO}]^{2+}$. Para buscar evitarla, se ensayaron otras condiciones de pH, fuerza iónica y temperatura:

- 1) pH = 4,40 (buffer HAcO/AcO⁻ 0,1 M), 0,1 M NaOTf, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2) pH = 6,34 (buffer H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ 0,2 M), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 3) pH = 5,20 (buffer HAcO/AcO⁻ 0,2 M) a 25 °C, 0,1 M NaOTf, $T = 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

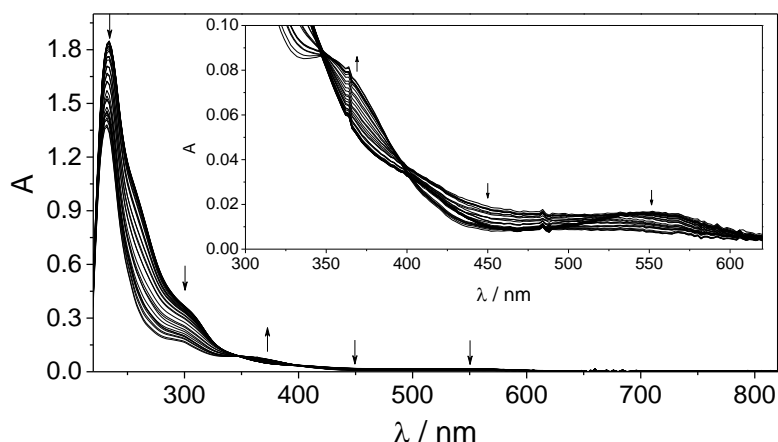


Figura 5.36. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ (reducción) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H_2O ($\text{pH}_i = 4,96$, HAcO/AcO^- $0,1 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$ (NaOTf), $T = 298 \text{ K}$, $c_0 = 7,0 \times 10^{-5}$, bajo Ar). Se aplicaron potenciales de hasta $-0,55 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3 M . $\text{pH}_f = 4,98$. Recuadro: acercamiento desde 300 nm .

En todos los casos se obtuvieron resultados muy similares, lo que indica que no hay una clara influencia de la temperatura, ni dependencia con la identidad del buffer o del electrolito soporte utilizado. Aun existiendo algún grado de descomposición, la electrólisis a potencial controlado permitió la medición de varios potenciales espontáneos (a circuito abierto) (**Figura 5.37**). El ajuste según la ecuación de Nernst provee un estimado para el potencial E_{78} ($\text{pH} = 4,98$) de -425 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ 3 M . Este valor es muy similar al potencial E_{78} interpolado al mismo pH en la curva E_{78} vs. pH determinada para $[9\text{-NO}]^{2+}$, que sería de -441 mV .⁸⁰ Esto indica que la tendencia a reducirse a $[9\text{-HNO}]^{2+}/[10\text{-HNO}]^{2+}$ según el caso es aún más similar en agua que en ACN (**Tabla 5.12**), un resultado inesperado dada la diferencia entre los ligandos pentadentados utilizados. En la próxima sección se retomará la discusión de este punto.

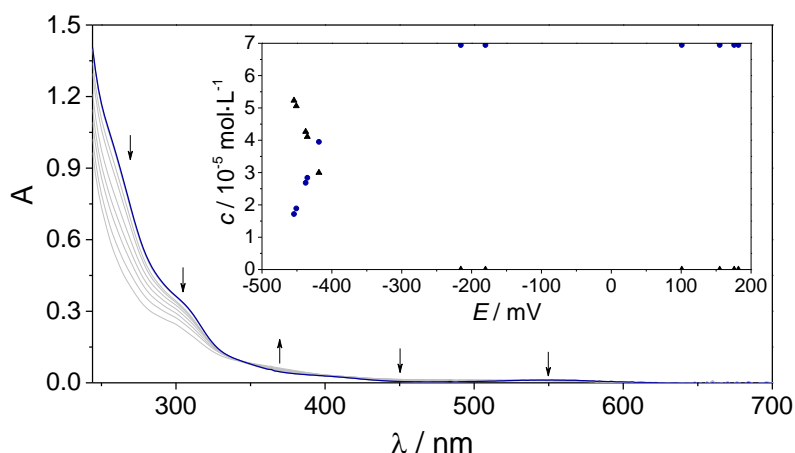


Figura 5.37. EEQ de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H_2O (reducción, $\text{pH} = 4,98$, HAcO/AcO^- $0,1 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M}$ (NaOTf), $T = 298 \text{ K}$, $c_0 = 7,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, bajo Ar). Espectros UV-vis utilizados en el ajuste de Nernst. Recuadro: concentración de cada especie en función del potencial medido.

A pH básico (9,83) se observa la variación espectral representada en la **Figura 5.38**. La descomposición del producto de reducción (el cual más tarde y sobre la base del diagrama de Pourbaix construido con la información experimental se asignará a la especie $[10\text{-NO}]^+$) también se hace evidente a medida que progresa la electrólisis, debido nuevamente a la ruptura de isobásticos.

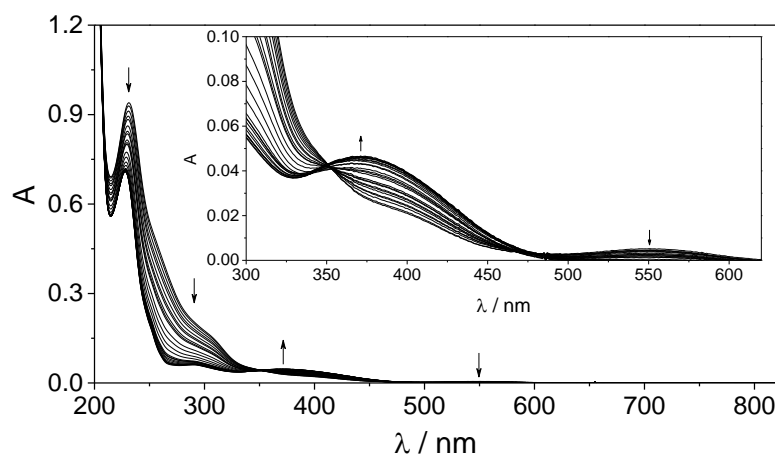


Figura 5.38. Espectros UV-vis obtenidos por EEQ (reducción) de $[10\text{-NO}](\text{PF}_6)_2$ en H_2O a pH = 9,83, bórax 0,1 M, $I = 1$ M (NaClO_4), a 298 K, bajo Ar. Se aplicaron potenciales de hasta -0,8 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Recuadro: acercamiento desde 300 nm.

La descomposición de presumiblemente $[10\text{-NO}]^+$ parece conducir a una especie que puede ser oxidada y reducida en forma químicamente reversible. La transformación aparenta ser cuantitativa, permitiendo la exploración electroquímica de esta “nueva” cupla redox: al aplicar potenciales en el rango de 0 a 0,2 V se observa un proceso de oxidación consistente con un proceso de $1e^-$. La posterior reducción a -0,3 V permite recuperar el espectro original. Si el experimento de reducción se pausa en etapas para permitir la homogeneización de la solución y el registro del potencial a circuito abierto se obtienen los resultados de la **Figura 5.39** que incluye el ajuste a un comportamiento de tipo Nernst y los espectros calculados para las especies puras. El potencial ajustado es $E = -116$ mV, el cual es mucho menor que $E_{67} = 622$ mV.

Una posible interpretación involucraría la formación de $[10\text{-H}_2\text{O}]^{2+}$ que puede ser oxidado a $[10\text{-OH}]^{2+}$ (formalmente $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}^-$, donde la especiación ácido-base se sugiere por analogía con compuestos similares de Ru).²⁷⁵ Se presume que durante la reducción a $\{\text{FeNO}\}^8$ se produce la labilización del enlace Fe-N para obtenerse el solvento-complejo, proceso que ya se ha observado en la reducción de especies $\{\text{RuHNO}\}^8/\{\text{RuNO}\}^8$.¹⁰⁵ Si bien en compuestos de Ru esta complicación aparece en una etapa de reducción más avanzada (es decir, intentando obtener especies más reducidas que $\{\text{RuNO}\}^8$), es imaginable que en compuestos de Fe pueda ocurrir antes (o sea al intentar preparar $\{\text{FeNO}\}^8$) debido a la mayor labilidad de los enlaces Fe-N.

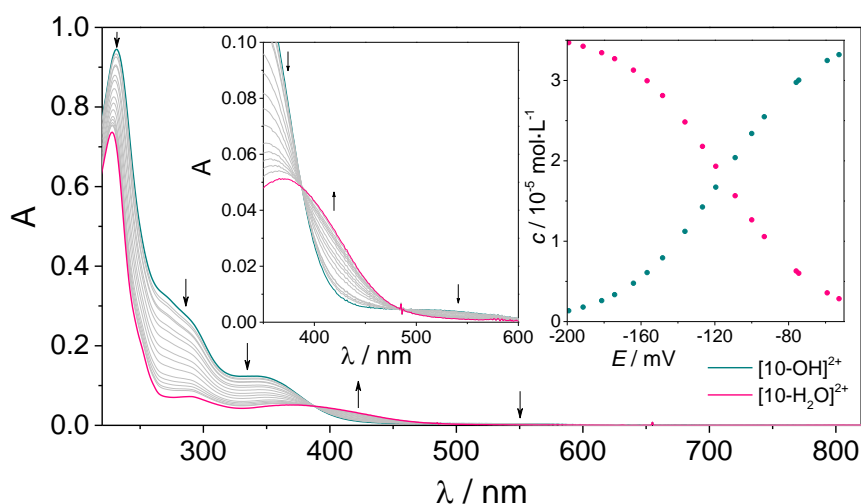


Figura 5.39. EEQ UV-vis (reducción) de $[10-OH]^{2+}$ preparado *in situ* en H_2O (pH = 9,83, bórax 0,1 M, $I = 1$ M ($NaClO_4$), $T = 298$ K, $c_0 = 3,6 \times 10^{-5}$ M, bajo Ar). Los espectros medidos se muestran en gris, mientras que los espectros calculados correspondientes a los compuestos puros se muestran en rosa ($[10-H_2O]^{2+}$) y verde ($[10-OH]^{2+}$). Se aplicó un potencial de $-0,3$ V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Recuadro izquierdo: aumento en región visible. Recuadro derecho: concentración de cada especie en función del potencial medido.

Por último, al igual que en ACN, se pudo estudiar normalmente la conversión $\{FeNO\}^{6/7}$, a pH = 4,40, mostrada en la **Figura 5.40** en el sentido oxidativo. A partir de la solución de $[10-NO]^{3+}$ pudo volver a obtenerse completamente $[10-NO]^{2+}$ aplicando un potencial de 0,4 V, lo que demuestra la reversibilidad química del proceso.

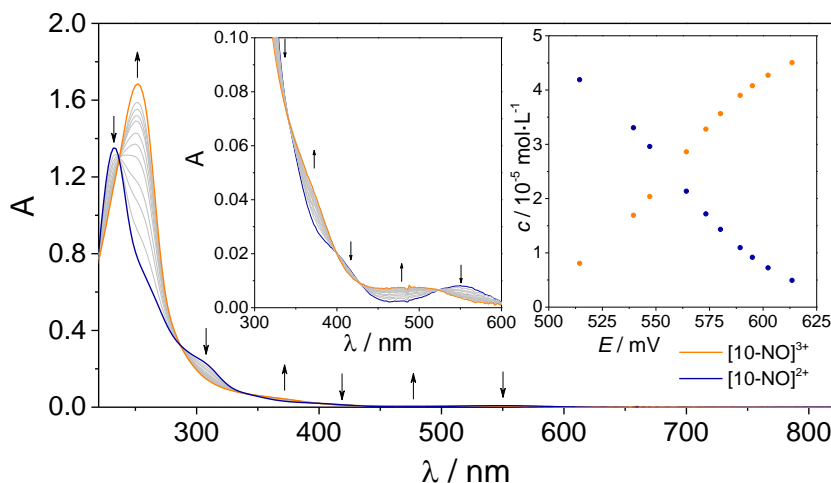


Figura 5.40. EEQ UV-vis (oxidación) de $[10-NO](PF_6)_2$ en H_2O (pH = 4,40, HAcO/AcO⁻ 0,1 M, NaOTf 0,1 M, $I = 0,13$ M, $T = 298$ K, $c_0 = 5,0 \times 10^{-5}$ M, bajo Ar). Los espectros medidos se muestran en gris, mientras que los espectros calculados correspondientes a los compuestos puros se muestran en azul ($[10-NO]^{2+}$) y naranja ($[10-NO]^{3+}$). Se aplicaron potenciales de 0,5 a 0,75 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M. Recuadro izquierdo: aumento en región visible. Recuadro derecho: concentración de cada especie en función del potencial medido.

El espectro electrónico de $[10\text{-NO}]^{3+}$ muestra una absorción intensa a 252 nm, con un hombro en 500 nm. El cálculo TD-DFT permite la asignación de la banda más intensa a transiciones del tipo $\pi\text{-}\pi^*$ ($\text{MeO-py} \rightarrow \text{MeO-py}^*$), y del hombro a menor energía, a estados esencialmente del tipo $\text{MeO-py} \rightarrow \pi^*$ (FeNO). Mediante este experimento también fue posible establecer una cota inferior para el pH en el cual $\{\text{FeNO}\}^6$ se convierte (en principio) en el nitrocomplejo correspondiente. En efecto, la reversibilidad observada $\{\text{FeNO}\}^{6/7}$ sugiere que la especie $\{\text{FeNO}_2\}$ debe ser muy minoritaria al pH del experimento. Dado que la interconversión $\text{NO}^+/\text{NO}_2^-$ involucra 2 hidroxilos, es probable que $\text{pH}_{50:50}$ sea mayor o igual que 5,40.

Para la caracterización de $[11\text{-NO}]^{2+}$, un sistema aún más complejo, se realizaron únicamente experimentos electroquímicos, dados los resultados de espectroelectroquímica de $[10\text{-NO}]^{2+}$. En la próxima sección se construyen los diagramas de Pourbaix de los tres complejos, buscando principalmente comparar la acidez de HNO en cada caso.

2.10. Construcción de diagramas de Pourbaix

Se continuaron los estudios iniciados previamente para el caso de $[9\text{-NO}]^{2+}$,⁸⁰ y con la misma metodología se encaró la construcción del diagrama de Pourbaix de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en las mismas condiciones (Figura 5.41).

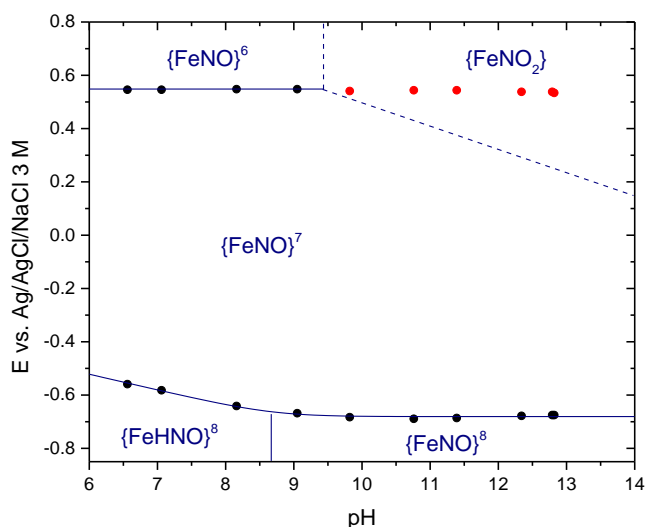


Figura 5.41. Diagrama de Pourbaix de $[10\text{-NO}](\text{BF}_4)_2$ en agua, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 298 \text{ K}$, ajustado a partir de voltametrías SWV medidas en distintos buffers.

En este diagrama, las líneas punteadas delimitarían la zona de estabilidad de $\{\text{FeNO}_2\}$, pero al igual que con $[9\text{-NO}]^{2+}$, estas curvas son en realidad desconocidas, ya que no se logró determinar en forma fehaciente el $\text{pH}_{50:50}$ o la K_{eq} de conversión al nitro complejo. De hecho, como $\{\text{FeNO}_2\}$ no es una especie electroactiva, y la onda se barre en el sentido de la oxidación, es frecuente medir el mismo valor para E_{67} en un amplio rango de pH, aun probablemente habiendo superado el $\text{pH}_{50:50}$.^{86, 105} Esto es así pues la escala de tiempo del barrido de potencial es más rápida que la conversión al nitrocomplejo que se daría cerca de la superficie del electrodo de trabajo,

permaneciendo así el potencial de pico prácticamente invariante (esto se simboliza mediante los puntos rojos en el diagrama). La parte más relevante del diagrama, sin embargo, es la curva inferior, que pudo ajustarse a partir de los potenciales de pico medidos. Lo mismo pudo realizarse para [11-NO]²⁺, obteniéndose la **Figura 5.42**, en donde también se superpone el diagrama de [9-NO]²⁺ obtenido anteriormente.⁸⁰

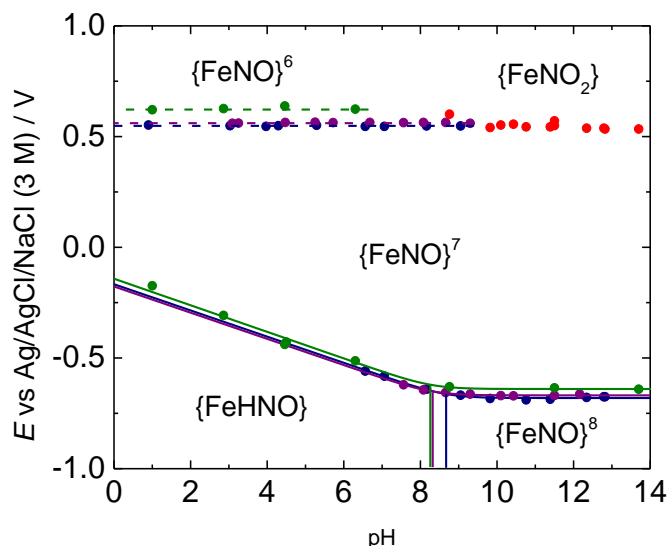


Figura 5.42. Diagramas de Pourbaix de [9-NO](BF₄)₂ (verde), [10-NO](BF₄)₂ (azul) y [11-NO](BF₄)₂ (violeta), en agua, *I* = 1 M (NaCl), *T* = 298 K, ajustados a partir de voltametrías SWV medidas en distintos buffers.

Tabla 5.14. Parámetros de los diagramas de Pourbaix en agua de [9-NO]²⁺, [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺: *E*_{67°}, *E*_{78°} (pH=0), *E*_{78°} (pH=14), *pK*_a de HNO y *E*_v¹¹ = *E*_{67°} - *E*_{78°} (pH=14), *I* = 1 M (NaCl), *T* = 298 K.

Compuesto	<i>E</i> _{67°} / V	<i>E</i> _{78°} (pH=0) / V	<i>E</i> _{78°} (pH=14) / V	<i>pK</i> _a (HNO)	<i>E</i> _v / V
[9-NO](BF ₄) ₂	0,627 ± 0,007	-0,146 ± 0,007	-0,638 ± 0,029	8,32 ± 0,62	1,265 ± 0,036
[10-NO](BF ₄) ₂	0,548 ± 0,002	-0,167 ± 0,002	-0,681 ± 0,005	8,72 ± 0,16	1,229 ± 0,007
[11-NO](BF ₄) ₂	0,563 ± 0,002	-0,177 ± 0,007	-0,669 ± 0,003	8,31 ± 0,11	1,232 ± 0,005

A grandes rasgos, puede observarse una gran similitud entre los diagramas de Pourbaix superpuestos de los tres compuestos de hierro, con solamente una pequeña variación en las curvas potencial vs. pH y la acidez de HNO entre ellos (**Figura 5.42**). Este resultado no es inesperado en este punto, habiéndose notado hasta ahora la poca influencia que tiene el reemplazo del coligando en las distintas espectroscopías y las propiedades termodinámicas discutidas. Sin embargo, un análisis cuidadoso de los valores listados en la **Tabla 5.14** muestra gran similitud para [9-NO]²⁺ y [10-NO]²⁺ pero diferencias significativas tanto para la primera reducción *E*_{67°}, para el valor de *E*_{78°} extrapolado en medio ácido (reducción a HNO), el *pK*_a, y la ventana de estabilidad para la especie de 7 electrones (*E*_v) de estas dos especies respecto de [10-NO]²⁺.

¹¹ Ventana de potencial correspondiente a zona de estabilidad de {FeNO}⁷ considerando la diferencia entre el potencial *E*_{67°} determinado en medio ácido y el valor de *E*_{78°} obtenido del ajuste del Pourbaix

Puede notarse que E_{67}° y E_{78}° (pH=14) siguen un orden general $[9\text{-NO}]^{2+} > [11\text{-NO}]^{2+} \gtrsim [10\text{-NO}]^{2+}$. Recordando las tendencias encontradas en la sección de EPR, la densidad de spin sobre el metal sigue un orden inverso: $[9\text{-NO}]^{2+} < [11\text{-NO}]^{2+} \lesssim [10\text{-NO}]^{2+}$. A su vez, el % de orbitales de NO que contribuyen al SOMO variaba en el orden $[9\text{-NO}]^{2+} > [11\text{-NO}]^{2+} > [10\text{-NO}]^{2+}$. Como la propensión a reducirse para la cupla $\{\text{FeNO}\}^{7/8}$ sigue el orden encontrado para %NO (SOMO), el conjunto de datos apoya la hipótesis de que la reducción se encuentra principalmente centrada en el ligando.

Mientras tanto, el pK_a de HNO coordinado sigue la tendencia $[9\text{-NO}]^{2+} \approx [11\text{-NO}]^{2+} < [10\text{-NO}]^{2+}$. Hasta ahora, salvo para E_{78}° (pH=0), siempre se obtuvo a $[11\text{-NO}]^{2+}$ como el caso intermedio en todas las tendencias analizadas, incluyendo la acidez de HNO. Globalmente podría concluirse que no se obtuvo el efecto buscado al sustituir otra posición de cada anillo con un grupo metoxi adicional que aportara mayor densidad electrónica por vía π . Esto podría deberse a restricciones estéricas de estos sustituyentes adyacentes, observadas en optimizaciones de geometría vía DFT. Esta restricción estérica resulta en la desviación del ángulo diedro entre el metilo y el plano del anillo, probablemente haciendo menos eficiente el solapamiento entre los orbitales que corresponden a los pares de electrones libres sobre los heteroátomos y los del anillo. De todos modos, entre $[9\text{-NO}]^{2+}$ y $[10\text{-NO}]^{2+}$ hay una diferencia nominal en el sentido esperado, y la explicación para esta es análoga a la encontrada para las especies de Ru.

Anteriormente se aplicó la metodología de predicción de potenciales redox utilizando la información experimental obtenida en ACN, encontrando que era necesario el empleo de uno de los compuestos de hierro como referencia. Para hacer lo mismo con los diagramas de Pourbaix en agua, incluyendo ahora también parámetros ácido-base, se tendrá que recurrir también a $[9\text{-NO}]^{2+}$ por las mismas razones.

Se ha visto que para predecir la acidez de $[9\text{-HNO}]^{2+}$, los compuestos basados en Ru no representaban una referencia adecuada, problema que se puso de manifiesto al emplear $[1\text{-HNO}]^{2+}$ como referencia para predecir propiedades de $[9\text{-HNO}]^{2+}$.⁸⁰ Por el contrario, el uso de especies basadas en el mismo metal central, tal como hemos discutido en el Capítulo 4 no presenta mayores inconvenientes. De esta forma, el valor de pK_a de HNO predicho para el análogo $[5\text{-HNO}]^{2+}$ fue 11,4,⁸⁰ realmente una muy buena predicción si se lo contrasta con el valor experimental, ahora conocido, de 11,0.¹⁹² Por este motivo se decidió emplear el sistema $[9\text{-NO}]^{n+}$, como referencia para predecir propiedades de las especies de hierro $[10\text{-NO}]^{n+}$ y $[11\text{-NO}]^{n+}$. En la **Tabla 5.15** se muestran los parámetros de Pourbaix calculados para estas especies, junto a los experimentales.

Si bien la predicción es muy buena para E_{67}° , la no compensación de los factores entrópicos mencionados, e incluso efectos de solvatación en el caso de la acidez de HNO, podrían originar los desvíos observados en las propiedades subsiguientes (entre valores experimentales y calculados). Aunque para la curva E_{78}° se obtienen predicciones razonables, para la acidez de HNO resultan diferencias un poco más grandes, de 1-2 unidades en pK_a . Aun así, los valores predichos son razonables, y representan diferencias de pK_a más cercanas a las que se tenían en los casos anteriormente analizados, con modificaciones similares de la esfera de coordinación.

Tabla 5.15. Parámetros de los diagramas de Pourbaix en agua de [9-NO]²⁺, [10-NO]²⁺ y [11-NO]²⁺ experimentales (*I* = 1 M (NaCl), *T* = 298 K) y calculados utilizando [9-NO]²⁺ como referencia (B3LYP/def2TZVP).

Compuesto	Dato	$E_{67}^{\circ} / \text{V}$	$E_{78}^{\circ} (\text{pH}=0) / \text{V}$	$E_{78}^{\circ} (\text{pH}=14) / \text{V}$	$\text{pK}_a (\text{HNO})$
[9-NO] ²⁺	Experimental	0,627 ± 0,007	-0,146 ± 0,007	-0,638 ± 0,029	8,32 ± 0,62
[10-NO] ²⁺	Experimental	0,548 ± 0,002	-0,167 ± 0,002	-0,681 ± 0,005	8,72 ± 0,16
	Calculado	0,552	-0,140	-0,717	9,76
[11-NO] ²⁺	Experimental	0,563 ± 0,002	-0,177 ± 0,007	-0,669 ± 0,003	8,31 ± 0,11
	Calculado	0,557	-0,130	-0,755	10,58

Para el parámetro restante de Pourbaix, $\text{pK}_{\text{eq}} (\text{NO}^+/\text{NO}_2^-)$, no se cuenta con un dato experimental de [9-NO]³⁺, el cual sería necesario para aplicar la metodología de predicción en base a DFT. Anteriormente vimos que las predicciones de E_{67}° para las especies de hierro podían diferir en aproximadamente 0,2 a 0,4 V si se utiliza una especie de Ru como referencia. Esto equivaldría a una incerteza en el cómputo de ΔG° del orden de 20 a 40 kJ mol⁻¹. Si este fuese el orden de magnitud del error a la hora de predecir el valor de ΔG° asociado a la interconversión $\text{NO}^+/\text{NO}_2^-$, la constante predicha podría diferir incluso 3 ó 4 órdenes de magnitud respecto del valor experimental.

Utilizando [5-NO]³⁺, se predicen valores de pK_{eq} de 10²⁶ a 10²⁷ para [9-NO]³⁺, [10-NO]³⁺ y [11-NO]³⁺ ($\text{pH}_{50:50}$ entre 0,3 y 1,0). Esto contrasta fuertemente con lo estimado experimentalmente, sobre la base de una cota inferior de $\text{pH}_{50:50}$ de 5,40 para [10-NO]³⁺, que se desprende de la reversibilidad completa [10-NO]³⁺/[10-NO]²⁺ hallada a pH = 4,40. Esto equivale a un máximo del orden de 10¹⁷ para pK_{eq} . La desviación sugerida por las predicciones redox (3 a 4 órdenes) está muy lejos de la cota experimental. La corrección a ΔG° de 20 a 40 kJ mol⁻¹ parece ser insuficiente y es posible que contribuciones adicionales originadas en efectos entrópicos vinculados con la intervención de las especies H₂O, OH⁻ y H⁺ (cuyo cálculo requeriría su inclusión explícita en los cálculos de estructura electrónica) podrían dar cuenta de la diferencia.

3. Comparaciones hierro vs. rutenio y correlaciones pK_a vs. E°

En la **Figura 5.43** se superponen los diagramas de Pourbaix en agua de [5-NO]ⁿ⁺ y [9-NO]ⁿ⁺. Es decir, se trata de compuestos análogos, con el mismo coligando, pero cambiando el metal central. La diferencia de acidez de HNO alcanza 2,7 unidades de pH, siendo Fe el caso más ácido. Esto manifiesta la enorme influencia en la acidez de HNO que reviste el cambio del metal. La tendencia a reducirse a {MNO}⁸ varía significativamente menos entre especies (-0,677 para Ru vs. -0,638 para Fe, aproximadamente 40 mV de diferencia) que la tendencia a reducirse a {MHNO}⁸ a pH ácido: se mantiene una diferencia de +126 mV a favor de [5-NO]²⁺, lo que es congruente con la mayor acidez de [9-HNO]²⁺. Tal vez la diferencia más notable en este diagrama sea la mayor zona de estabilidad de {FeNO}⁷, principalmente explicada por su menor tendencia a oxidarse. Las diferencias en parámetros redox también se notan en medio orgánico, como puede verse en la **Tabla 5.16**.

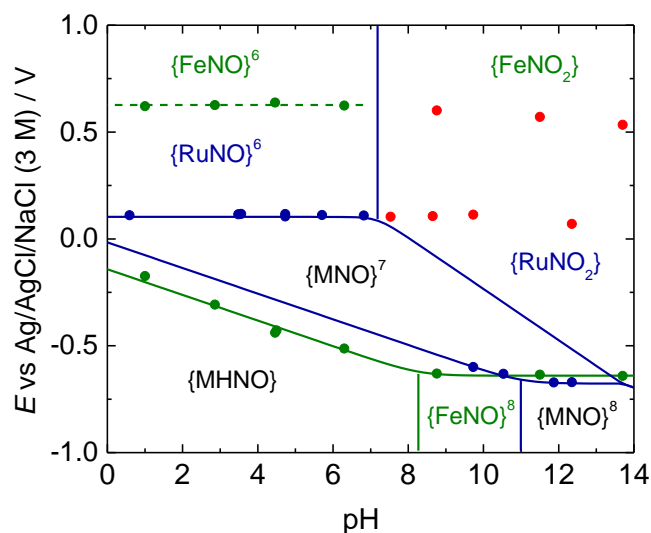


Figura 5.43. Diagramas de Pourbaix superpuestos de [9-NO](BF₄)₂ (verde) y [5-NO](PF₆)₂ (azul), en agua, $I = 1$ M (NaCl), $T = 298$ K, ajustados a partir de voltametrías SWV medidas en distintos buffers.

Tabla 5.16. Parámetros redox en agua y en ACN de [9-NO]²⁺ y [5-NO]²⁺ a $T = 298$ K.

Compuesto	ACN			H ₂ O		
	E_{67}° / V	E_{78}° / V	E_v / V	E_{67}° / V	$E_{78}^{\circ} (\text{pH}=14) / V$	E_v / V
[5-NO](PF ₆) ₂	0,421	-0,628	1,049	0,101	-0,673	0,774
[9-NO](BF ₄) ₂	0,964	-0,327	1,291	0,627	-0,669	1,296

El potencial E_{67}° de [9-NO]ⁿ⁺ en agua es tan elevado que se parece más al de la cupla NO⁺/NO⁰ libre (0,99 V)¹⁹² que al E_{67}° de [5-NO]ⁿ⁺. Lo mismo ocurre en medio orgánico, aunque con el potencial desplazado 0,32-0,34 V hacia valores más positivos, por el efecto del solvente explicado anteriormente. Esta enorme diferencia de 0,52-0,54 V entre especies de Fe y Ru puede explicarse considerando el tamaño de cada metal.⁸⁰ Las distancias M-N₁ / N₁-O₁ calculadas por DFT en las especies {MNO}⁷ son 1,777 / 1,162 Å para [9-NO]²⁺ y 1,866 / 1,174 Å para [5-NO]²⁺ (def2TZVP, ACN), resultando entonces en una diferencia de aprox. 0,11 Å en la distancia M-N₁ y aprox. 0,01 Å en la N₁-O₁. El impacto estructural en M-N₁ resulta en una mayor perturbación electrostática mutua de los orbitales centrados en cada fragmento {ML⁵py} y {NO} cuando M = Fe, resultando en un SOMO de menor energía (relativa) en este caso. La menor distancia M-N₁ permite además un mayor solapamiento en [9-NO]²⁺, y por ende un mayor grado de covalencia entre el metal y el NO en la especie {ML⁵pyNO}. En efecto, la composición del SOMO estimada en [9-NO]²⁺ es 28,5 % M / 67,4 % NO (Tabla 5.6) vs. 20,5 % M / 73,8% NO en [5-NO]²⁺ (Figura 2.31) (B3LYP/def2TZVP). Ambos efectos (el incremento en la perturbación electrostática y el mayor grado de mezcla) se reflejan en un potencial de reducción más alto para [9-NO]³⁺ (o, análogamente, en que sea más difícil oxidar [9-NO]²⁺). Probablemente la componente electrostática sea la que más impacto tenga en la gran diferencia en acidez de HNO, al perturbar fuertemente la posición del proceso PCET al reemplazar el metal. Como se mencionó en la introducción, esta diferencia de acidez demuestra la importancia de extender el estudio

sistemático de especies de Ru a uno similar en especies de Fe, dado que la información del segundo sería más biorrelevante.

Ahora es posible completar la primera figura presentada en este Capítulo con la información redox/ácido-base de los nuevos compuestos. En la **Figura 5.44** se grafica la acidez de HNO contra los potenciales de reducción, incorporando [10-HNO]²⁺ y [11-HNO]²⁺. Si bien en el caso de hierro no se observa una correlación clara, existe una tendencia con una funcionalidad similar a la de rutenio, incluso incorporando el compuesto basado en una porfirina. Sería necesario contar con una mayor cantidad de ejemplos para poder analizar mejor las tendencias. Aun así, el contar con los potenciales E_{67}° y E_{78}° fácilmente accesibles vía CV/SWV al sintetizar un compuesto del tipo {FeNO}⁷ permitiría estimar al menos el orden de la acidez de HNO coordinado mediante la **Figura 5.44**, siempre que se conserve cierta similitud estructural (por ejemplo, no sería válido para [Fe(CN)₅(HNO)]³⁻) y se trate de medidas en agua, en condiciones similares.

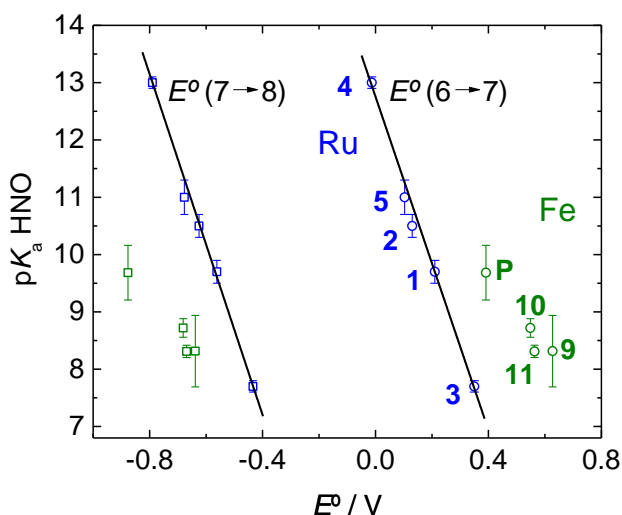


Figura 5.44. Correlaciones superpuestas de pK_a HNO vs. E_{67}° y E_{78}° para los compuestos de rutenio [1-NO]ⁿ⁺ a [5-NO]ⁿ⁺ (azul) y los de hierro [9-NO]ⁿ⁺ a [11-NO]ⁿ⁺ (verde), junto a [Fe(TPPS)(NO)]ⁿ⁺ (P).

Por otro lado, este gráfico permite visualizar fácilmente la mayor zona de estabilidad de los compuestos {FeNO}⁷ vs. {RuNO}⁷ en general, lo que ya se notaba en la **Figura 5.43** para el ligando L⁵py. La mayor estabilidad inherente de este estado de oxidación cuando M = Fe representa una ventaja importante cuando se trata de aplicaciones directas de nitrosilos de hierro, como veremos en la próxima sección.

4. Fotólisis de nitrosilos de hierro

La fotoliberación de NO se ha observado en múltiples ejemplos de complejos del grupo 8.²⁷⁶ La motivación para estudiar estos procesos yace no solamente en el propio estudio de la fotoquímica inorgánica como campo de investigación, sino también en el desarrollo de aplicaciones biológicas, como los tratamientos fotodinámicos²³⁹⁻²⁴¹ utilizados en la destrucción de células cancerosas en las superficies de diversos tejidos. En este sentido, el rol del NO en la apoptosis celular ha motivado la síntesis de *photo-NORMs* (moléculas fotoliberadoras de NO)

para su uso en tratamientos antitumorales. Estos deben ser térmicamente estables y liberar NO mediante irradiación a longitudes de onda específicas, en lo posible en el visible o UV cercano.

En general, para los complejos no hémicos del grupo 8 con configuración $\{MNO\}^6$, el estado MLCT que da origen al intermediario $\{M^{III}-NO\cdot\}$, que a su vez conduce a la liberación de NO, se puede poblarse mediante irradiación en el UV.²⁷⁶⁻²⁷⁸ Esto se debe al carácter π -aceptor fuerte del NO coordinado, requiriéndose un diseño de coligandos específico para correr el espectro de absorción hacia el rojo.²⁷⁹⁻²⁸⁵ En cambio, los compuestos $\{MNO\}^7$ presentan transiciones de menor energía, y como tales, son mejores candidatos para *photo-NORMs*,^{79, 220, 286} siempre y cuando sean estables frente a la oxidación. Por lo tanto, resulta interesante explorar la capacidad de fotoliberación de NO de los nitrosilos de hierro sintetizados. Para lograrlo, se siguió la metodología empleada previamente en el grupo.⁸⁰ Se comenzará ejemplificando este tipo de reactividad con los resultados recopilados para $[9-NO]^{2+}$.

La **Figura 5.45** muestra los cambios espectrales en UV-vis al irradiar una solución de $[9-NO]^{2+}$ en ACN bajo Ar con una fuente LED de 450 nm. El conjunto de banda y hombro que aparecen a ~ 400 nm coinciden con el espectro de la especie $[9-ACN]^{2+}$, que fue independientemente preparada como sal de triflato.¹¹⁶ Los cambios espectrales observados pudieron ajustarse a la fotoconversión de $[9-NO]^{2+}$ en $[9-ACN]^{2+}$ mediante un análisis quimiométrico empleando la información espectral comprendida entre 300 y 700 nm (ver Capítulo 7),²⁸⁷ obteniéndose el perfil de concentraciones vs. tiempo graficado en el recuadro.

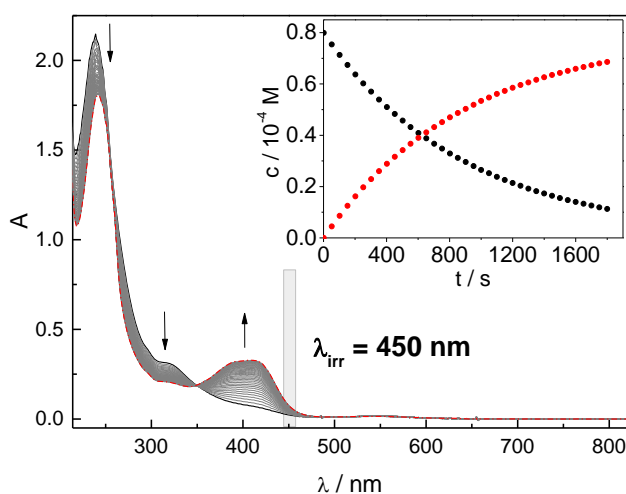


Figura 5.45. Cambios espectrales (UV-vis) al irradiar una solución de $[9-NO]^{2+}$ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450$ nm, a 25,0 °C. Recuadro: perfil de concentraciones calculado para $[9-NO]^{2+}$ (negro) y $[9-ACN]^{2+}$ (rojo).

La transformación de una especie en otra involucra una disminución de la absorbancia de las bandas a 235 y 300-320 nm, correspondientes a $[9-NO]^{2+}$, y un aumento de la absorbancia a menores energías. Las bandas de $[9-NO]^{2+}$ se habían asignado principalmente a estados MLCT $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (py) y $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (NO). La banda a ~ 400 nm de $[9-ACN]^{2+}$ puede asignarse a un estado MLCT que involucra a los anillos piridínicos como aceptores [$t_{2g} \rightarrow \pi^*$ (py)]. En este sentido, el

desplazamiento de la transferencia de carga a π hacia menor energía es consistente con el reemplazo del ligando, dado que se espera un menor *gap* para $L = \text{ACN}$ vs. NO .

Para asegurar el origen fotoquímico del proceso y descartar una potencial componente térmica, se monitoreó el espectro de una solución análoga en oscuridad, bajo Ar y sin irradiar, observando espectro constante por varias horas. Es decir, las soluciones de $[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2$ son estables en ACN. También se buscó detectar cualitativamente la liberación de NO al repetir el experimento fotoquímico, utilizando mioglobina.^{284, 285} Para ello, se irradió nuevamente una solución de $[\text{9-NO}]^{2+}$ en ACN, a la vez que se hacía pasar un flujo de Ar a través de esta, colectándolo en otra cubeta conteniendo Mb reducida en solución acuosa. Los cambios espectrales en la segunda cubeta (**Figura 5.46**) muestran la formación de la banda de Soret de Mb-NO a 421 nm, sugiriendo la obtención de este complejo y por ende la fotoliberación de NO de $[\text{9-NO}]^{2+}$.

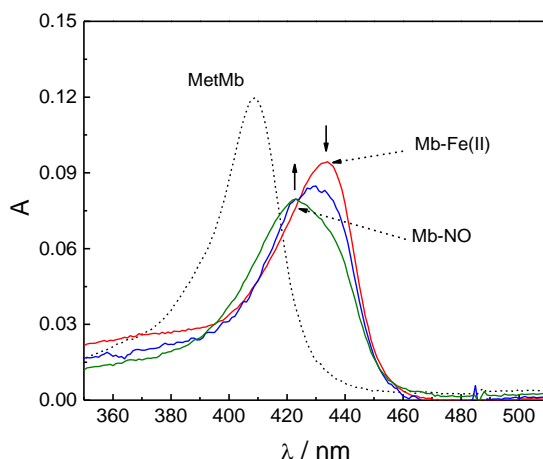
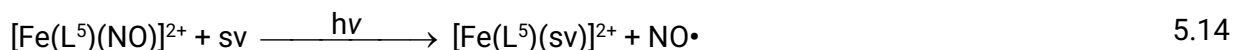


Figura 5.46. En colores: variación espectral de la solución acuosa de Mb-Fe(II), receptora de la corriente gaseosa que atravesó la solución irradiada. Para obtener la mioglobina reducida, Mb-Fe(II) (rojo), se preparó una solución ca. 1×10^{-6} M de metMb (espectro de línea punteada) a pH = 7,2 (buffer fosfato 30 mM) y se trató con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bajo Ar. Luego, al irradiar la solución que contiene $[\text{9-NO}]^{2+}$ y burbujear la solución de Mb-Fe(II) con el flujo de Ar que atravesó la primera, se observaron los cambios espectrales indicados por las flechas, obteniéndose el espectro de Mb-NO (verde).

La evidencia recolectada sugiere la fotólisis de $[\text{9-NO}]^{2+}$, liberándose NO y formándose el solvento complejo según la Ecuación 2.16. No se detecta ninguna evidencia de recombinación del NO fotoliberado al detener la irradiación y observar la evolución del sistema.



Del análisis quimiométrico se estimó un rendimiento cuántico de fotoliberación de NO de ϕ_{NO} (450 nm) = 0,52 mol einstein⁻¹, que resulta algo mayor que el hallado previamente realizando el mismo experimento, pero con un LED de 365 nm, ϕ_{NO} (365 nm) = 0,40 mol einstein⁻¹.¹¹⁰ Este último valor es aproximadamente tres veces mayor que el obtenido para $[\text{1-NO}]^{2+}$ en las mismas condiciones, ϕ_{NO} (365 nm) = 0,14 mol einstein⁻¹.⁷⁹ Si bien no se trata de compuestos análogos, la similitud estructural permite la comparación entre estos rendimientos cuánticos. Esta parece indicar una tendencia hacia una mayor labilidad del NO en el estado excitado cuando el metal es hierro, lo que puede deberse a una mayor disminución de la energía de disociación respecto del estado fundamental en estas especies.⁸⁰

Cuando se exploró la irradiación de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en agua, la evolución de cambios espectrales fue extremadamente lenta, a la vez que estos presentaron ruptura de puntos isobstéticos. Por esta razón, no se logró obtener un rendimiento cuántico análogo en agua, aunque cualitativamente se observó que este sería mucho menor que en ACN. Cuando se estudió la influencia del solvente en la fotólisis de las especies $[1\text{-NO}]^{2+}$, $[2\text{-NO}]^{2+}$ y $[3\text{-NO}]^{2+}$,⁸⁰ se encontraron valores de ϕ_{NO} entre 3 y 8 veces mayores en ACN vs. H_2O , en línea con lo observado para la especie de hierro. Esta diferencia puede deberse a una solvatación menos eficiente de la especie neutra fotoliberada (NO) en medio acuoso respecto de un solvente menos polar, favoreciéndose, en el primer caso, la recaptación dentro de la caja y la consecuente disminución de ϕ_{NO} .

Es necesario realizar una observación en cuanto al uso de atmósfera inerte en la obtención de ϕ_{NO} . Si bien las soluciones de $[9\text{-NO}]^{2+}$ no se oxidan espontáneamente al aire, se mantuvo el uso de Ar en el espacio cabeza de la cubeta empleada, para realizar el experimento en exactamente las mismas condiciones en las que se determinaron los ϕ_{NO} de $[1\text{-NO}]^{2+}$, $[2\text{-NO}]^{2+}$ y $[3\text{-NO}]^{2+}$. De esta forma, $[9\text{-NO}]^{2+}$ presenta un elevado ϕ_{NO} al irradiar sus soluciones en ACN con luz visible, las cuales son estables al aire, convirtiéndolo en un gran candidato para la liberación localizada de NO. Sin embargo, esta elevada eficiencia de fotoliberación no se reproduce en medio acuoso, siendo este el principal inconveniente para estudiar su comportamiento en aplicaciones biológicas.

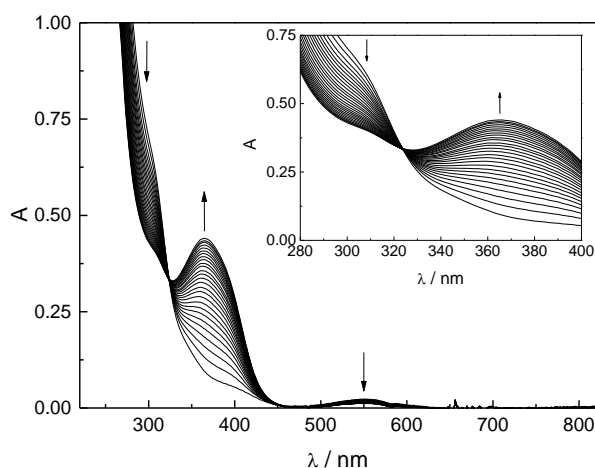


Figura 5.47. Cambios espectrales (UV-vis) a tiempo corto ($t = 2340$ s) al irradiar una solución de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450$ nm, a $25,0$ °C. Recuadro: acercamiento del punto isobstético y máximo de absorción de $[10\text{-ACN}]^{2+}$.

Adicionalmente se exploró la capacidad de fotoliberación de $[10\text{-NO}]^{2+}$. En este caso se encontró un comportamiento diferente al observado para $[9\text{-NO}]^{2+}$. A tiempos cortos de irradiación en ACN (tanto a 365 como a 450 nm) se obtienen cambios espectrales que sugieren, inicialmente, una conversión limpia en $[10\text{-ACN}]^{2+}$, con un punto isobstético en 326 nm (**Figura 5.47**, irradiación a 450 nm). Suponiendo que la especie mayoritaria del espectro a $t = 2340$ s sea $[10\text{-ACN}]^{2+}$, entonces la banda MLCT se situaría alrededor de 366 nm, por lo que podría estar predominando una transferencia de carga al solvente coordinado en lugar de a la py. De esta manera se

explicaría que la absorción MLCT se encuentre a mayor energía en comparación con el espectro de [9-ACN]²⁺.

No obstante, al avanzar la reacción (**Figura 5.48**) se observa la ruptura de los puntos isosbéticos, lo que indica el acoplamiento de múltiples procesos. Finalmente, la variación espectral cambia de sentido a partir de los 150-165 min aprox. (**Figura 5.49**) y la absorbancia en el UV cercano comienza a decrecer, obteniéndose la traza completa de absorbancia a 366 nm vs. tiempo de la **Figura 5.50**. Este tipo de variación evidencia al menos una tercera especie, que se obtendría a partir de la irradiación del intermediario [10-ACN]²⁺, cuyo máximo de absorción se encuentra a mayor energía (cerca de 354 nm) que el de [10-ACN]²⁺. Esto podría sugerir la coordinación de un ligando más aceptor.

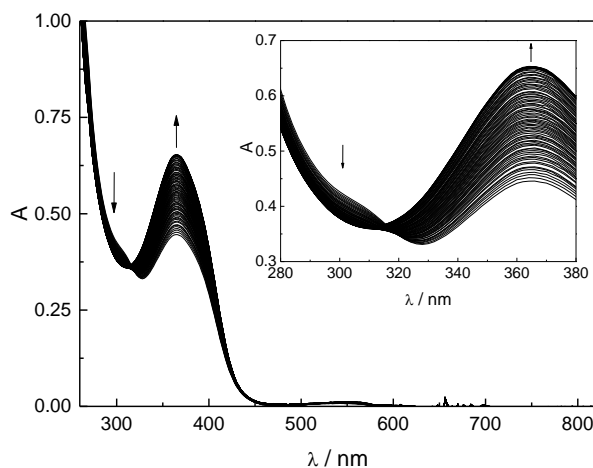


Figura 5.48. Cambios espectrales (UV-vis) a tiempo prolongado ($t = 2430$ a 9900 s) al irradiar una solución de [10-NO]²⁺ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450$ nm, a $25,0$ °C.

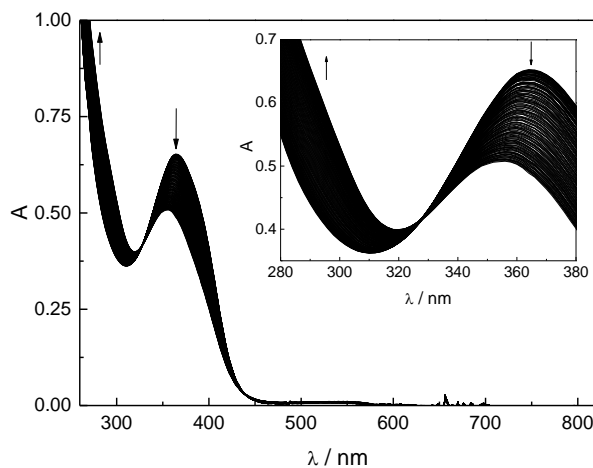


Figura 5.49. Cambios espectrales (UV-vis) en las horas finales ($t = 9990$ a 23040 s) de la irradiación de una solución de [10-NO]²⁺ en ACN bajo Ar con un LED a $\lambda = 450$ nm, a $25,0$ °C.

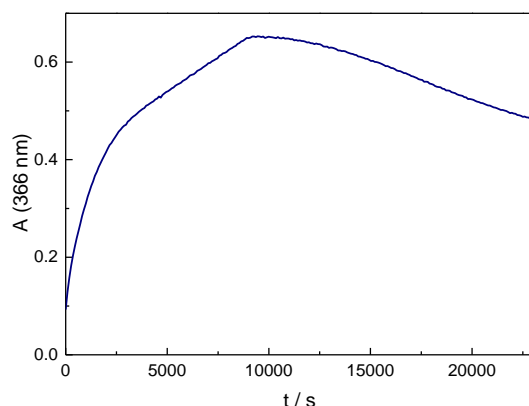


Figura 5.50. Traza completa de absorbancia a 366 nm correspondiente a las figuras anteriores.

Los cambios espectrales desde la ruptura del isobéptico a 326 nm podrían corresponder entonces a la ruptura del enlace Fe-N_{py} seguido de coordinación de ACN en esa posición, para dar lugar al producto [10-(ACN)₂]²⁺, análogo al esquematizado en la **Figura 5.51** (ejemplificado allí para L⁵py). Además, esta apertura del coligando y obtención de [10-(ACN)₂]²⁺ podría permitir luego la pérdida de ACN, dando lugar globalmente a la isomerización de *asymm*-[10-ACN]²⁺ en el complejo *symm*-[10-ACN]²⁺, de pseudosimetría C_s.

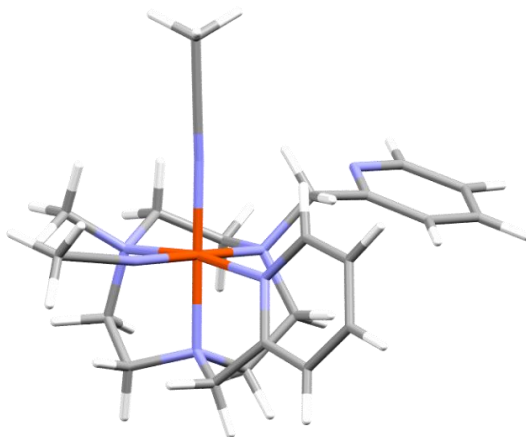


Figura 5.51. Estructura predicha para el producto de irradiación a 450 nm, [10-(ACN)₂]²⁺, a menos del reemplazo de los grupos metoxi en posiciones *para* en cada anillo por H.

Como prueba de concepto para la validación de esta hipótesis, se optimizó a nivel B3LYP/LanL2dz el producto [9-(ACN)₂]²⁺ (es decir, utilizando el ligando L⁵py en lugar de L⁵MeOpy, para disminuir el costo computacional). Al predecir su espectro mediante TD-DFT, se encontró que el máximo de absorción MLCT se correría a mayores energías al coordinarse la segunda molécula de ACN. Si este razonamiento se extiende a los complejos con L⁵MeOpy, pueden explicarse cualitativamente los cambios espectrales observados en la **Figura 5.49**. Para ambos ligandos, puede interpretarse el corrimiento al UV de la transición MLCT por la estabilización del conjunto de orbitales llenos del metal por el reemplazo de un ligando netamente donador (N_{py}) por uno aceptor (ACN).

La apertura del “brazo” piridínico del coligando en [9-NO]²⁺ también podría explicar la diferencia de reactividad fotoquímica en distintos solventes. La ruptura de puntos isobésticos que se observa al irradiar [9-NO]²⁺ en agua (no mostrada) podría deberse a que la piridina “libre” se vería más estabilizada en este medio (vs. acetonitrilo), mediante interacción de enlace de H con el solvente (como aceptora).

Volviendo a [10-NO]²⁺, la deconvolución del cambio espectral de la **Figura 5.47** a la **Figura 5.49** para proponer un mecanismo se encuentra fuera de los objetivos de este trabajo, pero la potencial observación de parte de lo que sería la primera parte del proceso de isomerización reviste suficiente interés por sí misma, considerando que podría tratarse en última instancia de una vía de acceso al isómero *symm* (C_s) de [10-NO]²⁺.

La fotólisis de [10-NO]²⁺ a 450 nm también se estudió en agua, junto a un control sin luz. La variación espectral se muestra en la **Figura 5.52**, medida durante casi 13 hs a temperatura ambiente. En esta se observa la aparición de un hombro a 344 nm, que correspondería al acuocomplejo [10-H₂O]²⁺. Los puntos inicialmente isobésticos a 318 nm y 407 nm se tornan anchos, evidenciando nuevamente la presencia de más de dos especies que absorben. Para L⁵py ([9-NO]²⁺), se encontró que el cambio de solvente de ACN a H₂O favorece lo que se presume es la apertura del ligando. En el caso de [10-NO]²⁺, esto ya sucede en ACN, por lo que era esperable que en H₂O también se observe. De todos modos, la escala temporal es mucho más larga en este último. El control sin luz (únicamente térmico) mostró muy poca variación espectral, demostrando la naturaleza fotoquímica del proceso en la **Figura 5.52**. Este experimento permitió tener una idea de las principales características espectrales de [10-H₂O]²⁺.

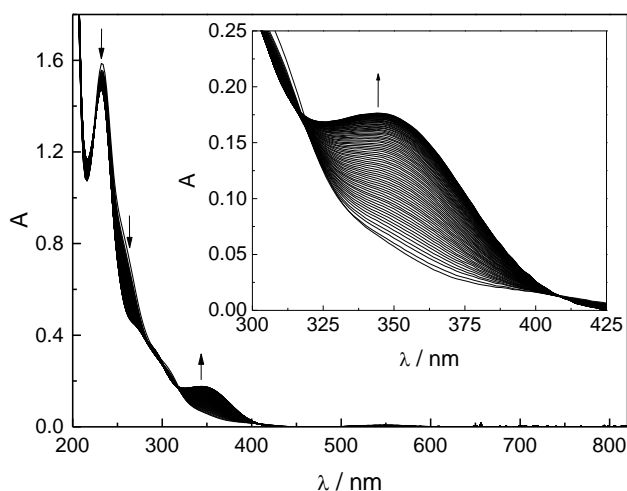


Figura 5.52. Cambios espectrales (UV-vis) durante 46200 s (12,8 hs) de irradiación de una solución de [10-NO]²⁺ en H₂O desionizada, bajo Ar, con un LED a $\lambda = 450$ nm, a 25,0 °C. Recuadro: acercamiento del hombro a 344 nm.

Por último, cabe mencionar que [11-NO]²⁺ muestra un comportamiento similar a [10-NO]²⁺ en ACN, aunque en el caso de [11-NO]²⁺ la multiplicidad de procesos se observa desde el momento inicial, lo cual lo vuelve un sistema aún más complejo.

Aunque no se hayan podido determinar los φ_{NO} de $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$, se observó cualitativamente la fotoliberación de NO en todos los casos (y cuantitativamente para $[9\text{-NO}]^{2+}$), mostrando la reactividad fotoquímica que presentan. En particular, se observó indirectamente la fotólisis en H_2O de $[10\text{-NO}]^{2+}$. Aun sin poder caracterizar completamente el proceso y siendo este más lento que en solvente orgánico, los resultados preliminares abren la puerta hacia el empleo de photo-NORMs de hierro en aplicaciones biológicas.

5. Conclusiones parciales

En este capítulo hemos estudiado una familia de nitrosilos de hierro en la que se introdujeron cambios sistemáticos en el coligando para obtener diferencias en las propiedades redox y ácido-base que permitan racionalizar tendencias, de forma análoga a lo realizado en los capítulos anteriores para los compuestos basados en rutenio.

Las síntesis que se plantearon permitieron obtener muestras de los tres complejos, que pudieron ser caracterizadas en forma completa utilizando una batería de espectroscopías y técnicas analíticas para confirmar su identidad y pureza. En particular, la espectroscopía EPR junto a cálculos de DFT permitieron racionalizar las diferencias sutiles inesperadamente encontradas entre los tres compuestos.

Las técnicas electroquímicas continuaron demostrando la existencia de diferencias sutiles en la modulación de la densidad electrónica del fragmento $\{\text{MNO}\}$, y, por consiguiente, en la acidez de HNO coordinado. Por esta razón, no se pudieron obtener correlaciones entre los parámetros termodinámicos como las encontradas anteriormente para la serie de rutenio, aunque sí se esbozaron tendencias, incluso considerando también un ejemplo de hierro hémico. Para alcanzar plenamente los objetivos planteados, sería necesario sumar un ejemplo no hémico con un coligando más aceptor, como podría serlo L^5pym , y repetir el análisis de tendencias. De todas formas, los avances obtenidos en este capítulo constituyen una base de conocimiento muy abarcativa que permitirá continuar el estudio de fragmentos hierro-azanona/nitroxilo.

También se amplió la comparación de propiedades entre compuestos análogos Fe vs. Ru, contando ahora con la caracterización completa de $[5\text{-NO}]^{n+}$. Esto permitió continuar sosteniendo las hipótesis halladas en el trabajo de tesis anterior del grupo para las diferencias encontradas al sustituir el metal central. En cuanto a las predicciones de propiedades termodinámicas utilizando cálculos DFT y la metodología expuesta en el capítulo anterior, se mostró su validez siempre que los compuestos objetivo sean estructuralmente similares a los de referencia, incluyendo la no variación del metal central.

Por último, se estudió la fotoliberación de NO de los compuestos sintetizados ampliando la variedad de condiciones frente a instancias anteriores. Se demostró que la fotoliberación de NO de $[9\text{-NO}]^{2+}$ en ACN presenta un elevado rendimiento cuántico, y se estudió cualitativamente la fotoliberación de NO de $[10\text{-NO}]^{2+}$ en agua, resultados que representan antecedentes relevantes frente a la utilización de compuestos del tipo $\{\text{FeNO}\}^7$ en terapia fotodinámica.

6. Capítulo 6

Conclusiones generales

El objetivo general de este trabajo de Tesis se había planteado como la racionalización de tendencias en propiedades estructurales, electrónicas, y de reactividad redox y ácido-base en series de compuestos $\{\text{RuNO}\}$ y $\{\text{FeNO}\}$ diseñados a partir de coligandos químicamente similares, pero con diferencias estructurales. Conforme hemos visto a través de los capítulos precedentes, podemos considerar este objetivo cumplido: en cada análisis comparativo de un conjunto de resultados experimentales, desde potenciales de reducción y constantes de equilibrio hasta parámetros de estructura electrónica extraídos de espectroscopía, se ha buscado racionalizarlo en conceptos de química inorgánica. Repasaremos las conclusiones principales obtenidas en cada capítulo, ahora desde una perspectiva global.

En el Capítulo 2, se puede esbozar como conclusión principal la extensión a ejemplos con ligandos pentadentados L^5 de las correlaciones de acidez de HNO vs. potenciales halladas anteriormente para los ejemplos basados en coligandos tipo L^3L^2 . Este hallazgo representa un antecedente importante para su uso como herramienta predictiva, pero además abre el camino hacia el empleo de ligandos pentadentados para llevar a cabo un estudio similar en nitrosilos $\{\text{FeNO}\}^n$. El impacto en la acidez de HNO se da a lo largo de 5-6 unidades en la escala de pH, lo que representa una variación enorme y de alto impacto en investigación básica de complejos modelo. Como perspectiva final, es posible imaginar que podría existir alguna plataforma en la que el valor del pK_a sea cercano a valores de pH fisiológico, lo que resultaría de mayor relevancia biológica.

Del Capítulo 3 pueden extraerse dos conclusiones principales, una referida a las relaciones estructura-reactividad electrofílica de compuestos $\{\text{RuNO}\}^6$ y la otra considerando la ampliación de las relaciones halladas entre $\text{pK}_a(\text{HNO})$ y E_{67}^0 . Respecto a la primera, el hallazgo de las nuevas relaciones estructura-reactividad (de los compuestos estudiados con $\text{L}^3 = \text{tpm}$) permitió detallar significativamente el ya planteado panorama de reactividad electrofílica de compuestos $\{\text{RuNO}\}^6$, aportando nuevas perspectivas comparando estructuralmente los distintos coligandos utilizados. Esto permitió racionalizar el efecto que tiene el reemplazo de coligandos del fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$ en distintos parámetros termodinámicos y cinéticos, manteniendo como hipótesis el mecanismo de reacción aceptado actualmente. Sobre la segunda, la ampliación de la correlación mencionada a compuestos con diferente ligando L^3 manifiesta que sería posible pensar en mayores variaciones estructurales que amplíen el intervalo de pH estudiado en el Capítulo 2, reflejando la última perspectiva sobre este.

Del Capítulo 4 puede concluirse que, bajo ciertas condiciones que tienen que ver con la estructura de los compuestos, es posible predecir computacionalmente propiedades redox y ácido-base de nitrosilos de rutenio, accediendo a un conjunto de datos completo de una familia de compuestos similares al utilizar únicamente una medida experimental de cada propiedad de un compuesto de referencia a elección.

El Capítulo 5 resultó ser el trabajo más desafiante del presente trabajo de Tesis en varios sentidos, desde el largo camino sintético hasta la determinación final de las medidas electroquímicas y de espectroelectroquímica. Como conclusiones principales pueden encontrarse que 1) gracias a la espectroscopía EPR incluso las diferencias más sutiles en estructura electrónica pudieron racionalizarse en términos de las capacidades donoras/aceptoras de cada ligando sintetizado; 2) el hallazgo de correlaciones empíricas para las especies de hierro requiere de otros ligandos que modifiquen significativamente la estructura electrónica del fragmento {FeNO}. En una perspectiva a futuro, se plantea una modificación para incorporar a esta misma familia (por ejemplo, el ligando L⁵pym), o, pensando en otro tipo de ligandos polidentados, se concluye que sería necesario diseñarlos considerando una mayor variación estructural para lograr el impacto buscado en la acidez de HNO. También es posible que el fragmento {FeNO} sea menos susceptible que {RuNO} a estas sustituciones (lo que puede tener que ver con la componente electrostática del enlace M-NO), y que la acidez de HNO sea más invariante, habiéndose encontrado hasta ahora siempre ejemplos que se encuentran protonados a pH fisiológico y con valores cercanos de acidez. En cuanto a las funciones biológicas de NO y HNO y la controversia relacionada con la activación de sGC mencionada en el Capítulo 1, el que no se hayan hallado aun especies que presenten pK_a a pH fisiológico o menor le otorgaría mayor sustento a la hipótesis de que el crecimiento de los niveles de cGMP ante la presencia de HNO en realidad se encuentre dado por el NO obtenido *in situ* por oxidación de HNO, en alineación con la hipótesis de que la capacidad de activación de sGC por parte de HNO es despreciable.

Si bien las conclusiones generales escritas hasta ahora preceden a uno de los capítulos más importantes, el Capítulo 7 o Sección Experimental, es menester considerar que de cada uno de los aspectos resumidos en este Capítulo también pueden elaborarse pequeñas conclusiones que permiten ir construyendo la metodología. Justamente, estas tienen que ver más que nada con el desarrollo de una metodología de trabajo experimental, que es, sin ir más lejos, la piedra fundacional de todo lo dicho anteriormente, recordando que la química es básicamente una ciencia experimental. Detrás del desarrollo de metodología se esconden perseverancia, adaptabilidad, intercambio de ideas entre pares y largas jornadas de trabajo, vehículos necesarios para alcanzar el desarrollo de metodología mediante ciclos de pruebas de diferentes duraciones, interpretaciones de los resultados y retroalimentación del conocimiento. Aunque no se escriba explícitamente, gran parte del trabajo se encuentra condensado en las palabras que siguen a continuación.

7. Capítulo 7

Sección experimental

1. Reactivos y solventes empleados

Los reactivos empleados en los procedimientos sintéticos fueron principalmente adquiridos en Sigma-Aldrich, aunque también se utilizaron reactivos provenientes de Fluka, Mallinckrodt, Riedel de-Haën, Merck, Acros, Alfa Aesar, abcr, Raudo, Carlo Erba, Timper, Biopack, Anedra y Cicarelli.

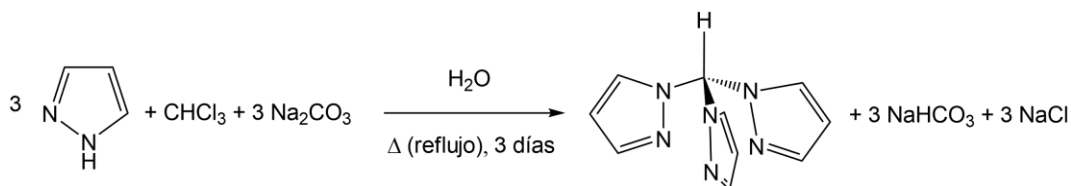
Los solventes orgánicos se obtuvieron generalmente de Sintorgan (INQUIMAE, Buenos Aires) o de Sigma-Aldrich (MPI-CEC, Mülheim an der Ruhr) en diversos grados de calidad. Dependiendo del experimento a realizar, se utilizaron directamente o se realizaron diferentes tratamientos de purificación.²⁸⁸ En Buenos Aires se utilizó un sistema purificador de solventes PureSolv™ Micro marca Innovative Technologies cuyas principales funciones son el secado y filtrado, de donde se obtuvieron DCM, ACN, THF, dmsO y MeOH. Para obtener ACN con aun menor contenido de humedad, se destiló de CaH₂ (s) bajo atmósfera de Ar y se manipuló con técnicas/material de Schlenk. Análogamente para THF, se destiló de Na⁰/benzofenona observando el característico color azul/púrpura del radical cetilo. Para obtener DMF seca se realizaron destilaciones bajo atmósfera de Ar en contacto con *molecular sieves* de 4 Å. En Mülheim se tuvo acceso a una caja seca, donde cada solvente fue apropiadamente secado y destilado bajo atmósfera de Ar antes de su ingreso a la misma.

Para las síntesis en medio acuoso, se utilizaron tanto agua desionizada de conductividad 1-2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ como agua de calidad MilliQ® (conductividad 0,05 $\mu\text{S cm}^{-1}$ / resistividad 18,2 M $\Omega \text{ cm}^{-1}$), mientras que para medidas en general se utilizó siempre agua de conductividad 0,05 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Los sistemas purificadores de agua comprenden filtros de distintos tipos y tamaños de poro, membranas de ósmosis inversa y resinas de intercambio iónico dispuestos en serie. Salvo que se indique lo contrario, el agua utilizada en los procesos de síntesis es de conductividad 1-2 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

2. Síntesis orgánica: precursores y ligandos

2.1. Síntesis de trispirazolilmetano (tpm)

Se siguió un procedimiento publicado en bibliografía basado en la reacción del **Esquema 7.1**.¹⁴⁰

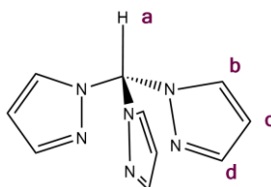


Esquema 7.1. Reacción correspondiente a la obtención de tpm (se omiten pasos de *work-up*).

En un balón de 1 L se agregaron 14,71 g de pirazol (216 mmol), 3,43 g de bromuro de tetrabutilamonio (10,6 mmol), un bazo magnético y 250 mL de agua desionizada. Se agitó hasta disolución completa y luego se agregaron, lentamente y con agitación, 135,36 g de Na_2CO_3 (1,28 mol). Se dejó que la mezcla llegue a temperatura ambiente y se agregaron 110 mL de CHCl_3 ($\rho = 1,49 \text{ g mL}^{-1}$; 1,37 mol), obteniendo una mezcla de 3 fases: las dos líquidas y Na_2CO_3 sin disolver.

Se calentó a reflujo (temperatura del baño 74 °C) bajo agitación fuerte por 3 días, utilizando como líquido refrigerante agua desionizada recirculada desde un baño termostático controlado a 17 °C. Luego se dejó agitando la mezcla a temperatura ambiente por 2 días más, al cabo de los cuales la fase orgánica había adquirido una coloración parda.

Se filtró para eliminar el exceso de Na₂CO₃ sólido, lavando el mismo sobre el filtro con 5 × 40 mL de CHCl₃. Al sistema bifásico se le agregaron 150 mL de agua desionizada y se extrajo con 1 × 250 mL y 1 × 100 mL de Et₂O. La fase orgánica se lavó con 100 mL de solución saturada de NaCl, para luego separarse y agregar carbono activado y Na₂SO₄ anhidro. Se filtró y se evaporó a presión reducida hasta V ≈ 200 mL. Se guardó en freezer por 2 noches, al cabo de las cuales se observó un precipitado blanco. Se filtró el sólido, se lavó con EtOH helado y se secó al vacío (**A**). El filtrado se evaporó a seco a presión reducida para luego agregar aproximadamente 100 mL de EtOH. El precipitado blanco remanente (**B**) se filtró, se lavó con EtOH helado y se secó al vacío. Del licor madre se obtuvieron fracciones adicionales (**C-H**) al reducir el volumen, enfriar y filtrar sucesivamente. En total se obtuvieron 7,47 g de trispirazolilmetano (48,4%), caracterizado mediante ¹H-RMN en CDCl₃ (500 MHz, **Figura 7.1**). Señales ¹H NMR δ 8,43 (s, 1H, H_a), 7,67 (d, J_{bc} = 1,7 Hz, 3H, H_b), 7,58 (d, J_{cd} = 2,6 Hz, 3H, H_d), 6,36 (t, J = 2,2 Hz, 3H, H_c).



Esquema 7.2. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹H-RMN de tpm.

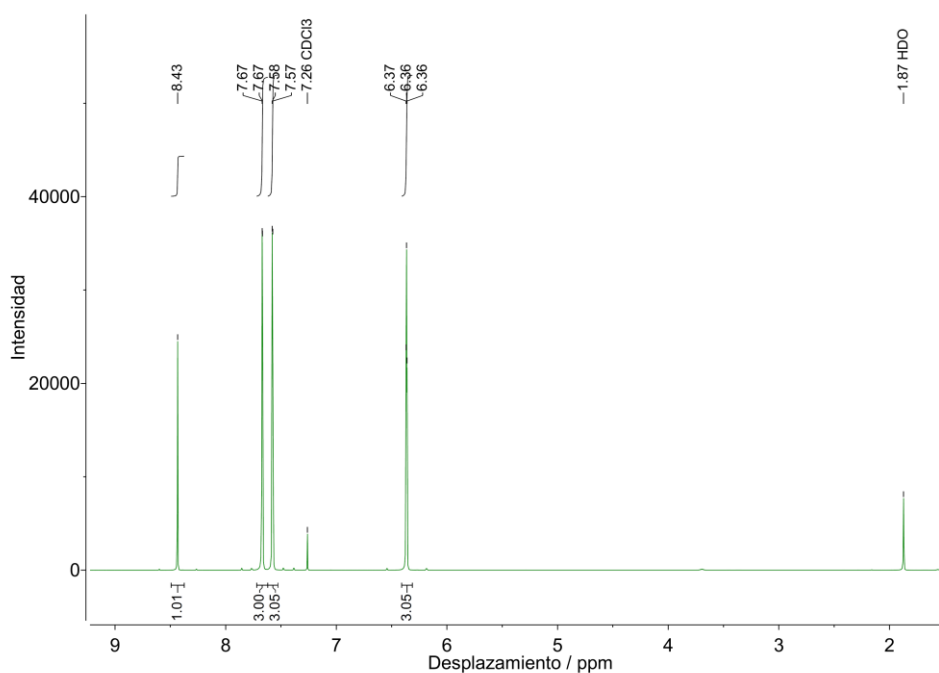
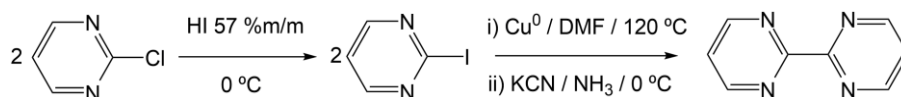


Figura 7.1. Espectro ¹H-RMN (500 MHz) de una muestra del trispirazolilmetano (tpm) obtenido, en CDCl₃.

2.2. Síntesis de 2,2'-bipirimidina (bpym)

Para obtener 2,2'-bipirimidina se adaptó un procedimiento de bibliografía²⁸⁹ que utiliza el acoplamiento de Ullman de la 2-iodopirimidina (**Esquema 7.3**), por lo que fue necesario obtener primero este precursor a partir de 2-cloropirimidina y HI (la síntesis también se encuentra descrita en el mismo trabajo). Para el acoplamiento fue necesario obtener Cu metálico en polvo a partir de una solución de CuSO₄ y Zn en polvo. Resulta muy importante activar el cobre previo a su uso para alcanzar un buen rendimiento de acoplamiento.



Esquema 7.3. Reacciones para la obtención de bpym (se omiten pasos de *work-up*).

2.2.1. Síntesis de 2-iodopirimidina

En un balón de 100 mL se colocaron 23 mL de solución de HI (Aldrich, 57 %m/m, $\rho = 1,7 \text{ g mL}^{-1}$, 174 mmol) y se enfriaron en un baño de hielo/EtOH a $-2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Lentamente se fueron agregando 5,427 g (45,0 mmol) de 2-cloropirimidina (Aldrich, 95 %), controlando que la temperatura no supere $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El agregado duró aproximadamente 35 minutos. Manteniendo el baño a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y el sistema agitado se realizaron sucesivamente las siguientes operaciones: 1) Se dejó reaccionar la mezcla marrón durante 50 minutos. 2) Se agregó gota a gota solución saturada de K₂CO₃ hasta pH = 8. 3) Se decoloró mediante agregado de NaHSO₃ de a pequeñas porciones, obteniendo una solución amarilla luego de dejar actuar por 10 minutos. Posteriormente se extrajo el producto con $5 \times 25 \text{ mL}$ de Et₂O, se secó la fase orgánica con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida. Se obtuvieron 8,014 g (86,4 %) de un aceite amarillo con el cual se prosiguió la síntesis sin pasos de purificación adicionales.

2.2.2. Preparación y activación de Cu en polvo

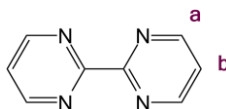
Se pesaron 50,15 g de CuSO₄·5H₂O (201 mmol) y se disolvieron en 110 mL de agua desionizada calentando a aproximadamente $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego de dejar enfriar, se agregaron 13,05 g de Zn en polvo (Fluka, 200 mmol) de a pequeñas porciones bajo agitación. Se obtuvo una solución prácticamente incolora y un precipitado marrón rojizo. Se filtró y se lavó/decantó 4 veces con 100 mL de agua desionizada. Se dejó agitando en 100 mL de HCl 2 M para remover Zn que pudiera haber quedado sin reaccionar, obteniendo un sólido *bordeaux*. Se filtró y se lavó con agua desionizada, dejando secar al vacío para activarlo el mismo día de su uso.

Luego se procedió a la activación lavando por 5 minutos y filtrando sucesivamente con 1) 50 mL de mezcla 1:1 de acetona y HCl concentrado 2) 50 mL de acetona 3) 50 mL de agua desionizada 4) 50 mL de NH₃ 5 % 5) 80 mL de EtOH absoluto en alícuotas hasta desaparición de color turquesa 6) 50 mL de acetona 7) 50 mL de Et₂O. Se dejó secar al vacío y se guardó bajo atmósfera de Ar, obteniéndose 11,95 g (93,6 %) de Cu en polvo activado (sólido rojo). Se almacenó bajo atmósfera de Ar en tres porciones de 9,36 g, 2,25 g y 0,34 g, respectivamente.

2.2.3. Acoplamiento de Ullman

En un balón de Schlenk que contenía 9,36 g de Cu activado (147,3 mmol) y un buzo magnético se agregaron 8,01 g de 2-iodopirimidina (38,9 mmol) y 32 mL de DMF destilada y seca, bajo

corriente de Ar. Se purgó el sistema con Ar y se calentó con agitación constante a 80 °C durante 4 h, al cabo de las cuales se agregaron 2,25 g adicionales de Cu activado (35,4 mmol). Luego de transcurridas otras 3,5 h, se elevó la temperatura del baño a 120 °C y se agitó por 3 h más. La mezcla (solución anaranjada y sólido rojo) se dejó llegar a temperatura ambiente y se guardó en heladera bajo atmósfera de Ar. Al día siguiente se enfrió la mezcla en baño de hielo, mientras se preparó una solución de 24,6 g KCN (378 mmol) en 124 mL de NH₃ concentrado. Lentamente y con cuidado se agregó la mezcla que contiene el producto sobre la solución amoniacal de cianuro, agitando a 0 °C. Se filtró a través de un filtro de vidrio fritado y a la pasta rojiza se la extrajo nuevamente en frío con una solución de 6,9 g de KCN (106 mmol) en 35 mL de NH₃ concentrado. Al filtrar nuevamente y juntar los filtrados, se obtuvo una solución anaranjada, que se dividió en dos partes aproximadamente iguales, extrayendo cada una con 5 × 110 mL de CHCl₃. Se colectaron las fases orgánicas y a la fase acuosa se la extrajo nuevamente con 2 × 150 mL de CHCl₃. Todas las fases orgánicas se juntaron dando una solución amarilla, que se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a presión reducida, obteniendo una solución anaranjada. Para finalizar la remoción de solvente fue necesario acoplar un dedo frío y evaporar al vacío por 5 h. Se obtuvieron 3,35 g de un residuo marrón de aspecto seco que se recrystalizó disolviéndolo en 20 mL de AcOEt/MeOH 19:1 en ebullición, filtrando en caliente, dejando enfriar y agregando éter de petróleo (29 mL de 60-80 °C y 24 mL de 35-60 °C). El producto se filtró luego de dejar reposar en baño de hielo, y se lavó con éter de petróleo helado. Se obtuvieron 1,05 g (34,1 %; 29,5 % global) de un sólido blanco amarronado microcristalino que se caracterizó por ¹H-RMN en CDCl₃ (Figura 7.2). Señales ¹H-RMN: δ 9,03 (d, J_{ab} = 4,8 Hz, 4H, H_a), 7,45 (t, J_{ab} = 4,8 Hz, 2H, H_b).



Esquema 7.4. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹H-RMN de bpym.

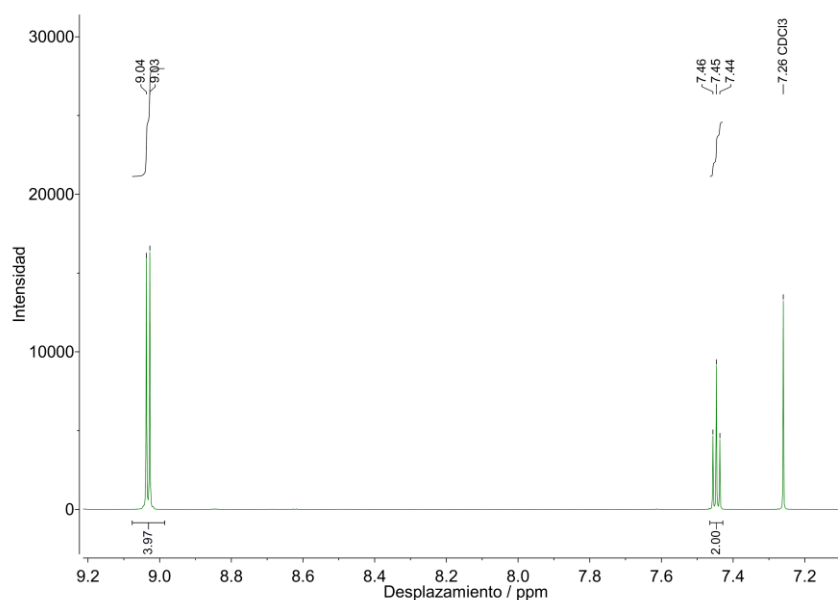
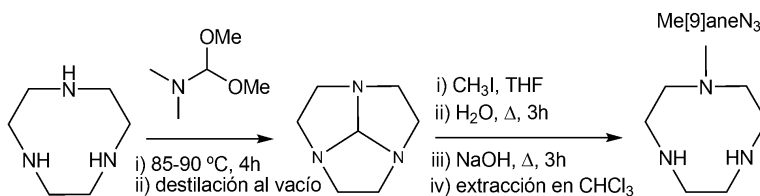


Figura 7.2. Espectro ¹H-RMN (500 MHz) de una muestra de la 2,2'-bipirimidina obtenida, en CDCl₃.

2.3. Síntesis de 1-metil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me[9]aneN₃)

Se llevó a cabo un procedimiento basado en la obtención de la ortoamida precursora (1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano) según el **Esquema 7.5**.²⁹⁰⁻²⁹² Posteriormente, se caracterizó mediante TLC, ¹H/¹³C-RMN, DEPT-135, ESI-MS, GC-MS y DRX. La síntesis parte de [9]aneN₃, el cual fue obtenido a partir de [9]aneN₃·3HCl sintetizado según procedimientos adaptados de bibliografía.^{80, 293}



Esquema 7.5. Síntesis de Me[9]aneN₃.

2.3.1. Síntesis de 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano

En un balón se mezclaron 5,98 g de 1,4,7-triazaciclonoanano (46,3 mmol) y 6,6 mL de N,N-dimetilformamida dimetil acetal ($\rho = 0,895 \text{ g mL}^{-1}$; 49,6 mmol), obteniéndose una solución amarilla muy pálida. Se calentó a 87-89 °C por 4 h, al cabo de las cuales la mezcla se había tornado amarilla. A continuación, se llevaron a cabo destilaciones a presión reducida a pequeña escala para obtener el 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano puro (ortoamida de [9]aneN₃). Este paso de purificación antes de la metilación posterior es crucial para obtener un producto final de pureza adecuada. Para este fin se armó un equipo de microdestilación como el de la **Figura 7.3** y se evaporaron primero los componentes volátiles formados en la reacción (MeOH y Me₂NH) aplicando vacío de forma permanente a temperatura ambiente, bajo agitación suave. Luego, manteniendo el sistema cerrado a $1-2 \times 10^{-2}$ hPa, se fue aumentando gradualmente la temperatura con ayuda de un baño de arena. Cuando la temperatura del baño indicó 139 °C comenzó a destilar un aceite incoloro que se recolectó hasta llegar a los 160 °C. Se obtuvieron en total 4,63 g de producto puro (71,9%), que fue caracterizado por RMN en CDCl₃. Señales ¹H (500 MHz, **Figura 7.4**): 5,02 (s, 1H, CH), 3,07 (m aa', 6H), 2,78 (m bb', 6H). La señal en 2,16 ppm pertenece a algún núcleo intercambiable adicional. Señales ¹³C (126 MHz, **Figura 7.5**): 104,0 (CH), 51,8 (CH₂). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.6**): 104,0 (CH), 51,8 (CH₂).

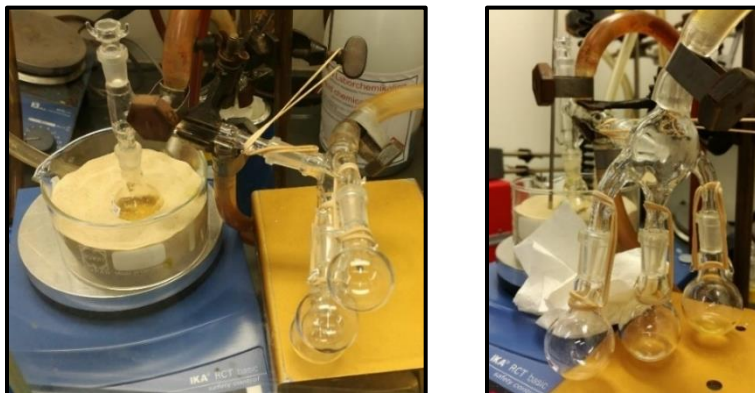


Figura 7.3. Fotos del equipo de microdestilación utilizado para la obtención de 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano puro (ortoamida de [9]aneN₃).

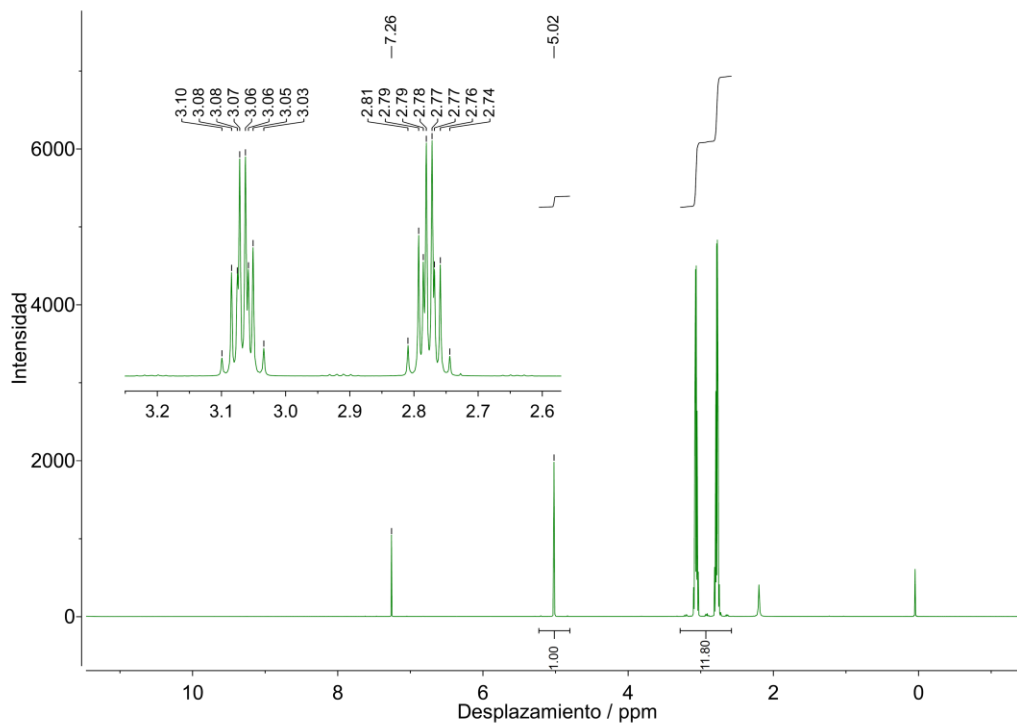


Figura 7.4. Espectro ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) de una muestra del 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano obtenido (ortoamida de [9]aneN₃).

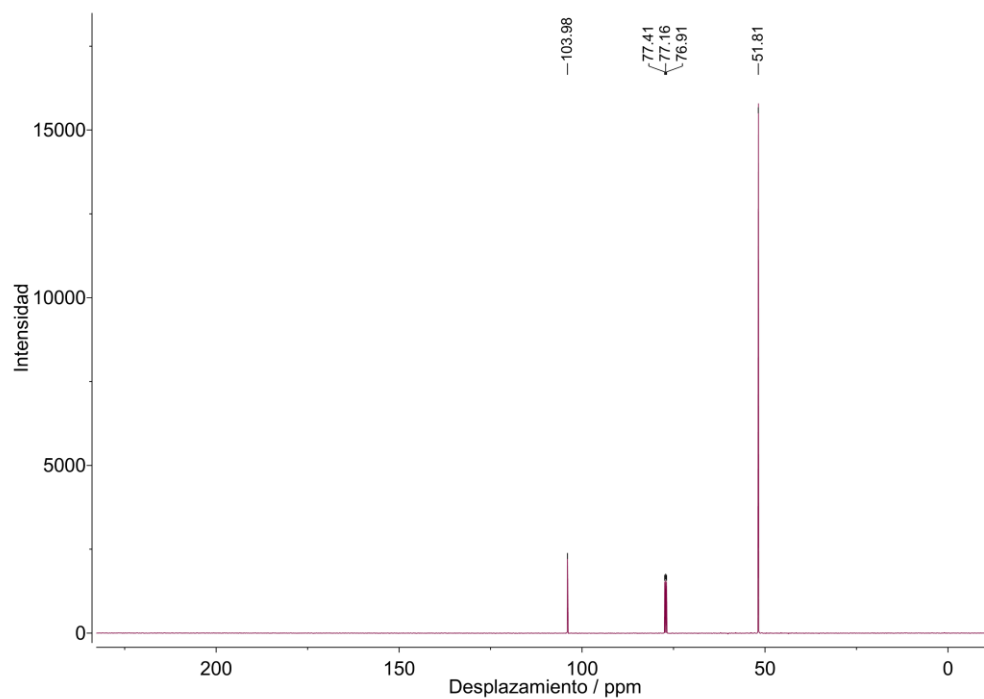


Figura 7.5. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz, CDCl_3) de una muestra del 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano obtenido (ortoamida de [9]aneN₃).

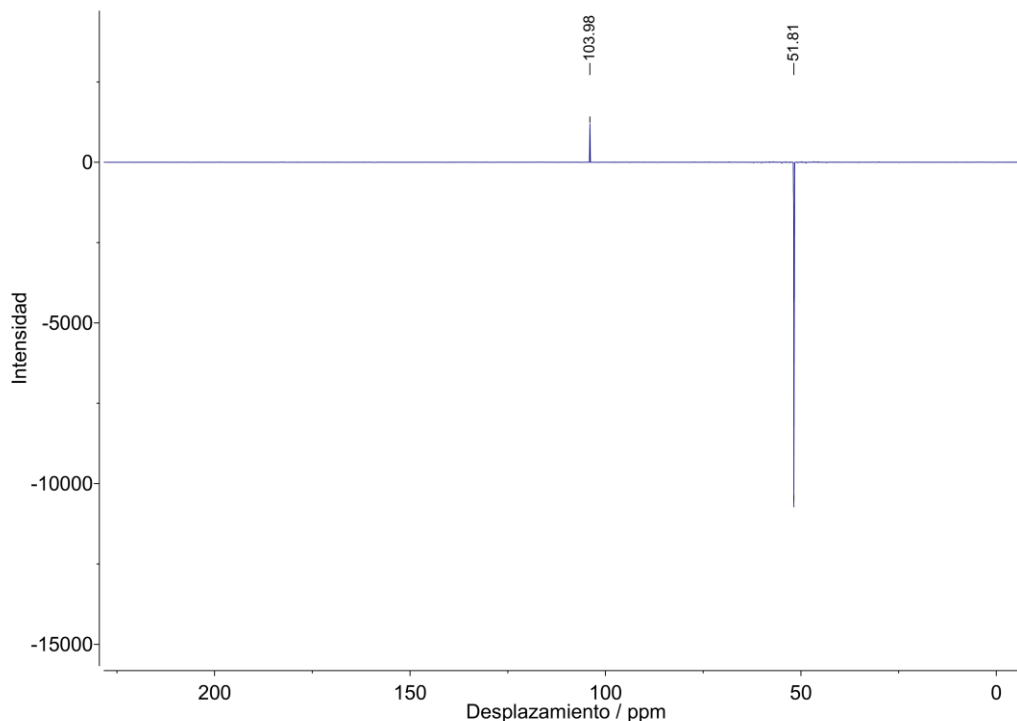


Figura 7.6. Espectro DEPT-135 (126 MHz, CDCl_3) de una muestra del 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano obtenido (ortoamida de [9]aneN₃).

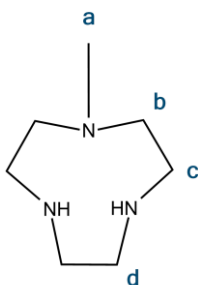
2.3.2. Síntesis de Me[9]aneN₃

Para obtener 1-metil-1,4,7-triazaciclononano, se partió de 4,61 g de la ortoamida de [9]aneN₃ destilada (33,1 mmol). Se disolvió el reactivo en 60 mL de THF anhidro obteniendo una solución incolora. En un vial bajo atmósfera de Ar se disolvieron 8,56 g de CH_3I (60,3 mmol)¹² en 12,5 mL de THF anhidro obteniendo también una solución incolora. Luego, la solución de halogenuro de alquilo se agregó gota a gota a la de ortoamida, bajo agitación, protegiendo el sistema de la luz. Inmediatamente comenzó a formarse un precipitado blanco. El agregado se llevó a cabo a lo largo de 20 minutos. La agitación se mantuvo por 4 h adicionales a temperatura ambiente (el balón se mantuvo tapado, pero no cerrado herméticamente). A continuación, se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio poro 4 y se dejó secar el sólido blanco, obteniendo 7,62 g del intermediario de síntesis como sal de yoduro. Se disolvió la sal en su totalidad en 45 mL de agua desionizada dando lugar a una mezcla turbia amarillenta. Se llevó a reflujo (temperatura del baño: 105 °C) por 3 h 15 min (cuando el sistema alcanzó 80 °C ya se tenía una solución amarilla pálida). Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se guardó en heladera por una noche.

Al día siguiente se agregaron lentamente 9,53 g de NaOH (238,3 mmol) bajo agitación en baño de hielo. Se agregaron 10 mL de agua desionizada para favorecer la disolución de la base. Una vez finalizado el agregado, se llevó nuevamente a reflujo por 3 h 10 min (temperatura del baño 105 °C). La solución amarilla pálida se filtró a través de un filtro de vidrio fritado poro 4 y se

¹² El yoduro de metilo es un compuesto carcinógeno y extremadamente tóxico, principalmente debido a la facilidad con la que puede metilar biomoléculas como el ADN. Debe manipularse con precaución extrema, no sin antes conocerse todas las medidas de seguridad correspondientes.

extrajo sucesivamente con CHCl_3 (0,75% EtOH) en porciones: 3×40 , 2×30 y 3×20 mL. Se colectaron y secaron las fases orgánicas con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y evaporó a presión reducida manteniendo el sistema cerrado a 220 mbar / 40 °C. El secado se continuó mediante un flujo suave de Ar. Se obtuvieron 4,54 g (95,6% si se considerara un secado completo) de un aceite amarillo pálido, casi incoloro, que se caracterizó mediante RMN en CDCl_3 (^1H , ^{13}C , DEPT-135), ESI-MS y GC-MS. Se mantuvo siempre refrigerado a aproximadamente -30 °C para su almacenamiento a largo plazo. **DRX.** Al cabo de 7 semanas en el freezer, se observaron monocristales bastón incoloros que se analizaron mediante DRX, encontrando que correspondían al monoclóhidrato ($\text{Me}[9]\text{aneN}_3 \cdot \text{HCl}$) luego de resolver y refinar su estructura (ver resultados en **Figura 7.7** y **Tabla 7.1**). El compuesto cristaliza según el grupo espacial $P 2_1/n$ en un sistema monoclinico y la celda unidad presenta 4 moléculas; en la **Figura 7.8** pueden apreciarse un contacto estrecho $\text{H} \cdots \text{Cl}$ (2,667 Å) y el enlace de $\text{H N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ (3,038 Å) con el contraión Cl^- , que orienta el empaquetamiento. **RMN.** Señales ^1H (500 MHz, **Figura 7.9**): δ 2,75 – 2,67 (m, 8H, $\text{H}_c + \text{H}_d$), 2,54 – 2,48 (m, 4H, H_b), 2,37 (s, 3H, H_a), 2,35 (s, 2H, NH). Señales ^{13}C (126 MHz, **Figura 7.10**): δ 54,4 (C_b), 46,3 ($\text{C}_{c/d}$), 46,0 ($\text{C}_{d/c}$), 45,1 (C_a). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.11**): δ 54,4 (C_b), 46,3 ($\text{C}_{c/d}$), 46,0 ($\text{C}_{d/c}$), 45,1 (C_a). Además, se observan señales residuales de EtOH, ortoamida y otras aminas alifáticas (impurezas de la síntesis) que se discutirán en la caracterización mediante GC-MS. **ESI-MS.** MeOH, modo positivo. $[\text{M} + \text{H}]^+ = 144,1$ (**Figura 7.12**). **GC-MS.** $t_{\text{ret}} = 3,58$ min (1, $m/z(\text{M}^+) = 143,1$) (**Figura 7.13**). Se observan algunas impurezas minoritarias descritas en las figuras más adelante.



Esquema 7.6. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$.

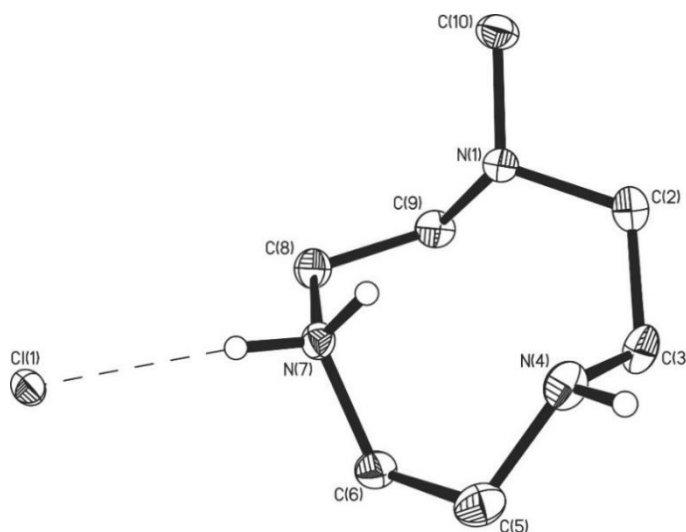


Figura 7.7. Diagrama de ORTEP de la estructura refinada de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3 \cdot \text{HCl}$.

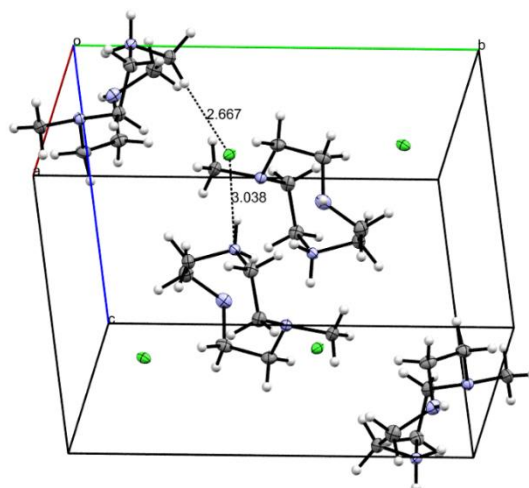


Figura 7.8. Empaquetamiento en el cristal de Me[9]aneN₃·HCl.

Tabla 7.1. Datos cristalográficos y de refinamiento para Me[9]aneN₃·HCl.

Me[9]aneN ₃ ·HCl	
Fórmula molecular	C ₇ H ₁₈ N ₃ Cl
<i>M_r</i>	179,69
<i>T</i> / K	100(2)
Longitud de onda / Å	0,71073
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /n (#14)
<i>a</i> / Å	7,6500(4)
<i>b</i> / Å	12,5011(7)
<i>c</i> / Å	10,5489(6)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	96,200(2)
<i>γ</i> / °	90
<i>V</i> / Å ³	1002,93(10)
<i>Z</i>	4
Densidad calculada / Mg·m ⁻³	1,190
<i>μ</i> (coeficiente de absorción) / mm ⁻¹	0,330
<i>F</i> (000)	392
Dimensiones del cristal / mm ³	0,141 × 0,125 × 0,102
Hábito y color del cristal	Prisma incoloro
<i>θ</i> (intervalo) / °	3,134 – 31,574
Intervalo de índices <i>hkl</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15,
Reflexiones colectadas/independientes	33146/3341 [R(int) = 0,0430]
Compleitud hasta <i>θ</i> = 25,242 °	99,8 %
Corrección de la absorción	Gausseana
Máxima y mínima transmisión	0,99524 y 0,99414
Método de refinamiento	Matriz completa, cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
Datos/restricciones/parámetros	3341/3/110
GoF (<i>F</i> ²)	1,102
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0441, <i>wR</i> ₂ = 0,1117
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0486, <i>wR</i> ₂ = 0,1143

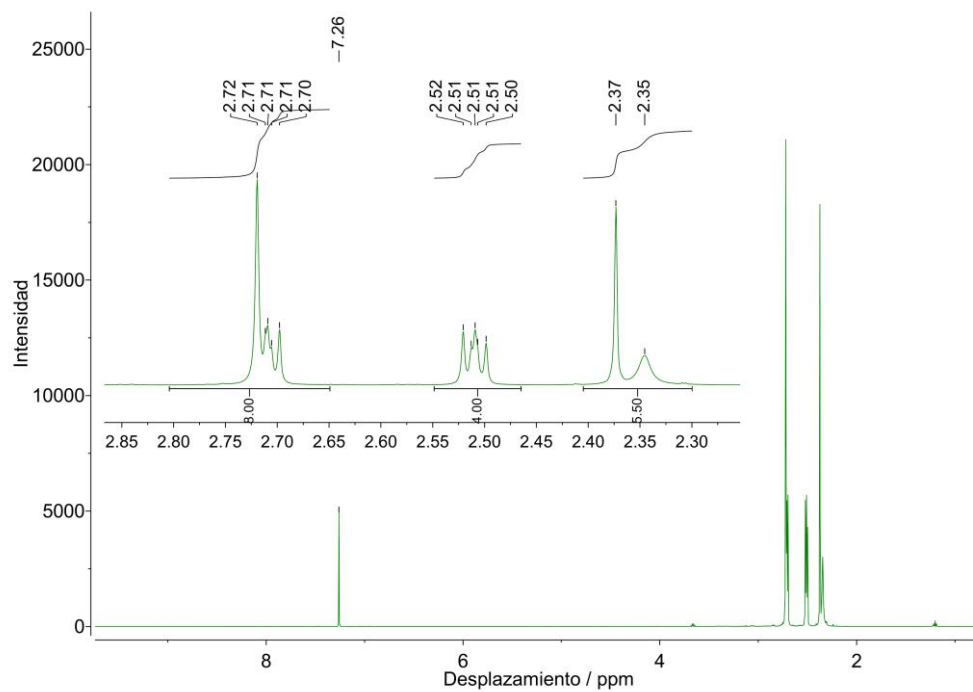


Figura 7.9. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ obtenido, en CDCl_3 .

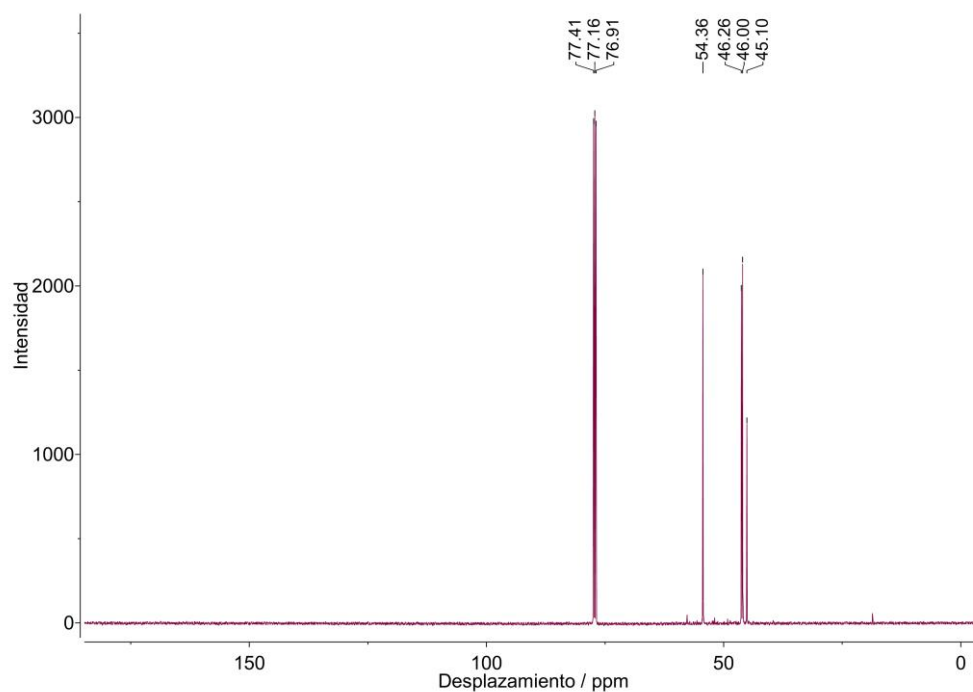


Figura 7.10. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) de una muestra del $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ obtenido, en CDCl_3 .

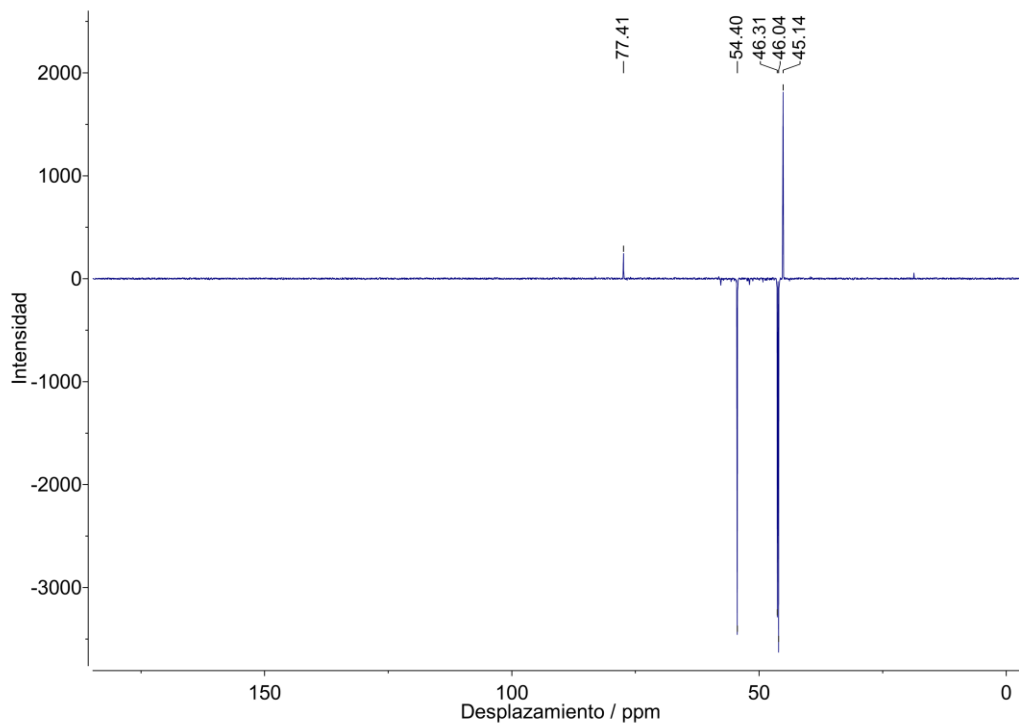


Figura 7.11. Espectro DEPT-135 (125 MHz) de una muestra del Me[9]aneN₃ obtenido, en CDCl₃.

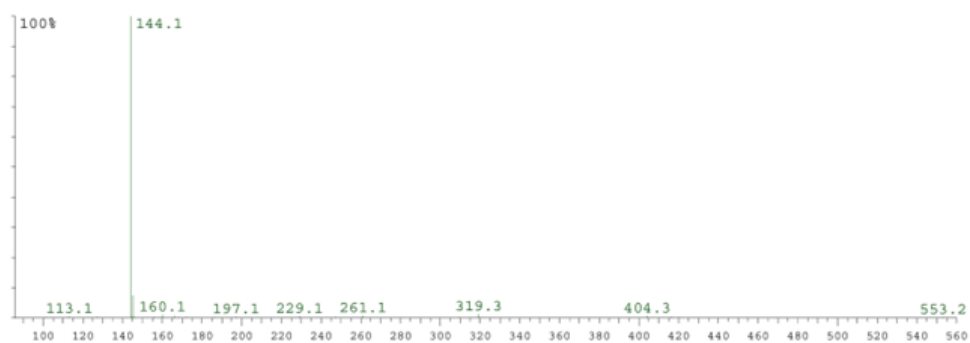


Figura 7.12. Espectro ESI-MS (modo positivo) de la mta. de Me[9]aneN₃ en MeOH. m/z ([M+H]⁺ = 144,1).

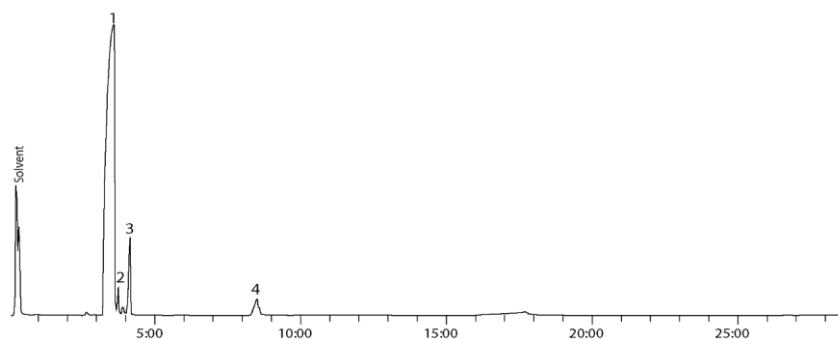


Figura 7.13. Cromatograma GC-MS de la muestra de Me[9]aneN₃. Condiciones de corrida en Tabla 7.2.

La **Figura 7.14** corresponde al espectro obtenido por impacto electrónico de la señal **1** del cromatograma (arriba) y su comparación con el espectro almacenado en la biblioteca del software *MassLib* V9.4 (abajo), de donde se deduce la identidad del componente principal de la muestra.

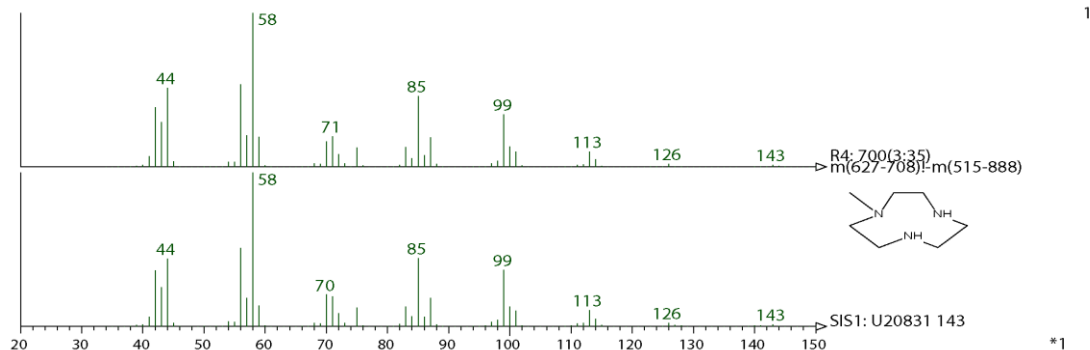


Figura 7.14. Arriba: espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal **1** del cromatograma de la Figura 7.13. Abajo: espectro en biblioteca de *MassLib* V9.4 para 1-metil-1,4,7-triazaciclonoano ($m/z = 143,1$).

Se observan además otras señales (**2**, **3** y **4**) que podrían corresponder a las estructuras sugeridas en las figuras de los espectros de masa a continuación, obtenidos a partir de los resultados de la corrida de GC-MS (impacto electrónico). La señal **2** correspondería entonces a ortoamida sin reaccionar.

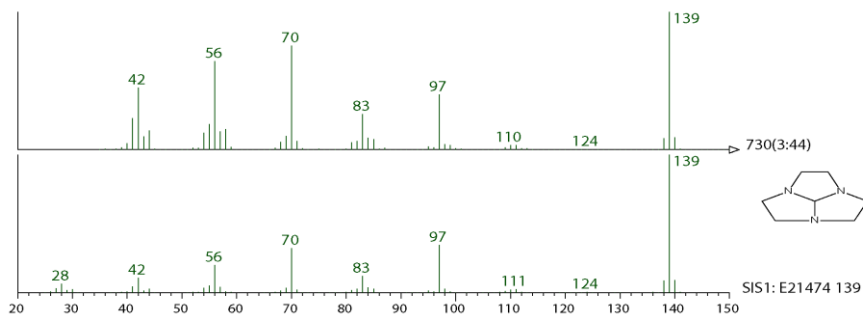


Figura 7.15. Arriba: espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal **2** del cromatograma. Abajo: espectro en biblioteca de *MassLib* V9.4 para 1,4,7-triazatriciclo[5.2.1.0^{4.10}]decano ($m/z = 139,1$).

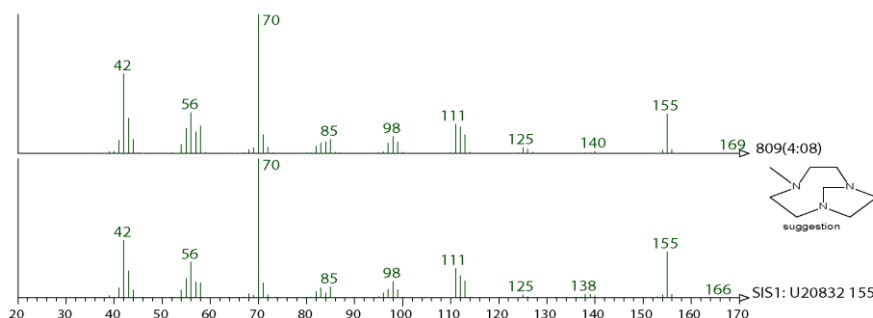


Figura 7.16. Arriba: espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal **3** del cromatograma. Abajo: espectro en biblioteca de *MassLib* V9.4 para 4-metil-1,4,7-triazabicyclo[5.2.1]decano ($m/z = 155,1$).

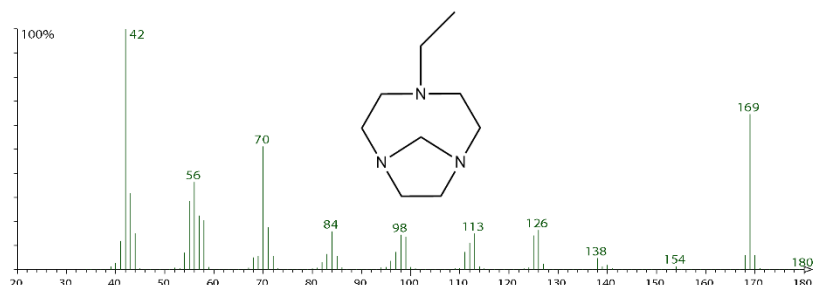
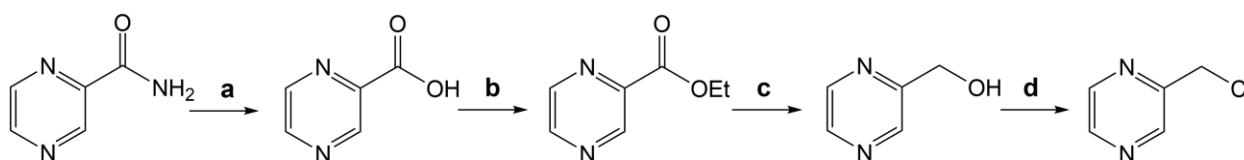


Figura 7.17. Espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal **4** del cromatograma, probablemente de $m/z = 169$. Una posible estructura es la que se muestra en la figura (4-etil-1,4,7-triazabicyclo[5.2.1]decano).

Tabla 7.2. Condiciones de corrida del análisis mediante GC-MS del Me[9]aneN₃ obtenido.

Columna	RTx-5 Amine
Largo / m	15
Diámetro interno / mm	0,25
Espesor del <i>film</i> / μm	0,5
Detector	Thermo Scientific ISQ Single Quadrupol MS
Rampa de temperatura / $^{\circ}\text{C}$	70 a 300, 8/min
Gas <i>carrier</i>	He 1,7 mL/min
Vol. Inyección / μL	0,5
Tiempo de retención de 1 / min	3,58
Tiempo total / min	28,75

2.4. Síntesis de 2-(clorometil)pirazina

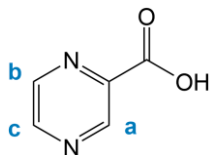


Esquema 7.7. Síntesis de 2-(clorometil)pirazina – **a**: NaOH, reflujo, 8 h – **b**: EtOH, H₂SO₄ (cat.), Ar, reflujo, 8 h – **c**: LiAlH₄ / THF anhidro, Ar, 0 $^{\circ}\text{C}$, 20 min – **d**: SOCl₂ / DCM anhidro, Ar, reflujo, 1h. Purificación por columna de sílica (n-hexano/AcOEt 8:2). Caracterización mediante TLC, ¹H/¹³C NMR y DEPT-135.

Para llevar a cabo esta síntesis se adaptaron procedimientos de bibliografía (**Esquema 7.7**). El primer paso consiste en la hidrólisis en medio básico de la 2-amidopirazina.^{294,295} A continuación, una esterificación en medio ácido permite la obtención del etil éster,^{296,297} que puede a su vez reducirse con LiAlH₄ para obtener el alcohol correspondiente.²⁹⁸ Antes de la reducción con LiAlH₄ se había ensayado un procedimiento utilizando NaBH₄/MeOH bajo Ar (un reductor más suave),²⁹⁹ debido a que la pirimidina facilita la reducción del grupo carbonilo respecto a otros aril-ésteres, pero se obtuvieron siempre mezclas del producto deseado con el aldehído y el éster. Por último, la cloración conduce al cloruro de alquilo buscado,³⁰⁰ necesario para obtener el ligando L⁵pz, cuya síntesis se describe más adelante.

2.4.1. Síntesis de ácido 2-pirazincarboxílico

Se partió de 5,88 g de pirazinamida (47,8 mmol) que se suspendieron en 137 mL de NaOH 10 %, obteniéndose una suspensión blanca. Se calentó la mezcla a 110 °C por 8 h, al cabo de las cuales se tenía una solución límpida incolora. Se guardó en heladera por una noche y al día siguiente se agregó HCl concentrado gota a gota hasta pH = 1, bajo agitación en baño de hielo. El sólido blanco se filtró, se lavó con agua desionizada helada y se secó al vacío. Se obtuvieron 5,43 g (91,6%) de ácido 2-pirazincarboxílico crudo, que se caracterizó por ^1H -RMN en una mezcla 2:1 $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{OD}$. Señales ^1H (500 MHz, **Figura 7.18**): δ 9,04 (d, $J_{ac} = 1,5$ Hz, 1H, H_a), 8,52 (d, $J_{bc} = 2,5$ Hz, 1H, H_b), 8,48 (dd, $J_{bc} = 2,5$ Hz, $J_{ac} = 1,5$ Hz, 1H, H_c).



Esquema 7.8. Numeración para la asignación de señales del espectro ^1H -RMN del ácido 2-pirazincarboxílico.

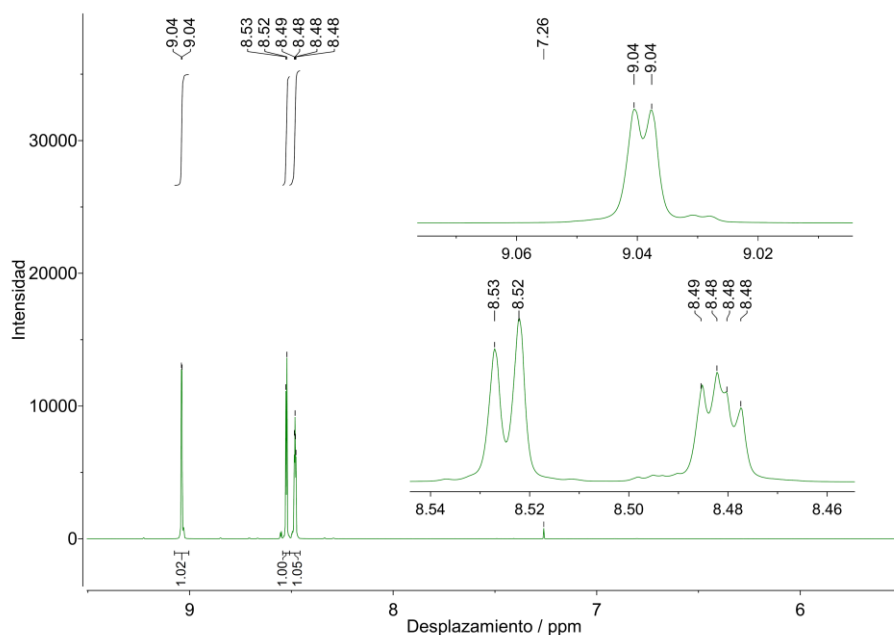
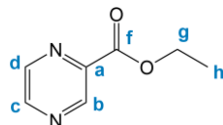


Figura 7.18. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del ácido 2-pirazincarboxílico obtenido, en $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$.

2.4.2. Síntesis de pirazin-2-carboxilato de etilo

Para obtener el etil éster del ácido se suspendieron 4,96 g (40,0 mmol) de este en 50 mL de EtOH absoluto y se agregaron 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado. Se llevó la mezcla a reflujo, resultando en una solución incolora límpida al cabo de una hora. Se siguió el avance de la reacción por CCD en sílica. Transcurridas 8 h de reflujo aún se detectaba la misma proporción de reactivo que a las 4 y 6 h (R_f reactivo = 0,10, R_f producto = 0,62; AcOEt:ciclohexano 9:1). Como se trata de un equilibrio que no puede desplazarse a menos que se extraiga el agua del medio, se interrumpió la reacción

de todos modos, llevando a pH = 8 con solución saturada de NaHCO_3 . Se extrajo con CHCl_3 ($7 \times 25 \text{ mL}$), se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se evaporó el solvente a presión reducida, obteniéndose 5,64 g (92,7%) del producto crudo, que se caracterizó por RMN (^1H , ^{13}C y DEPT-135) en CDCl_3 (TMS 1 %).



Esquema 7.9. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN del pirazin-2-carboxilato de etilo.

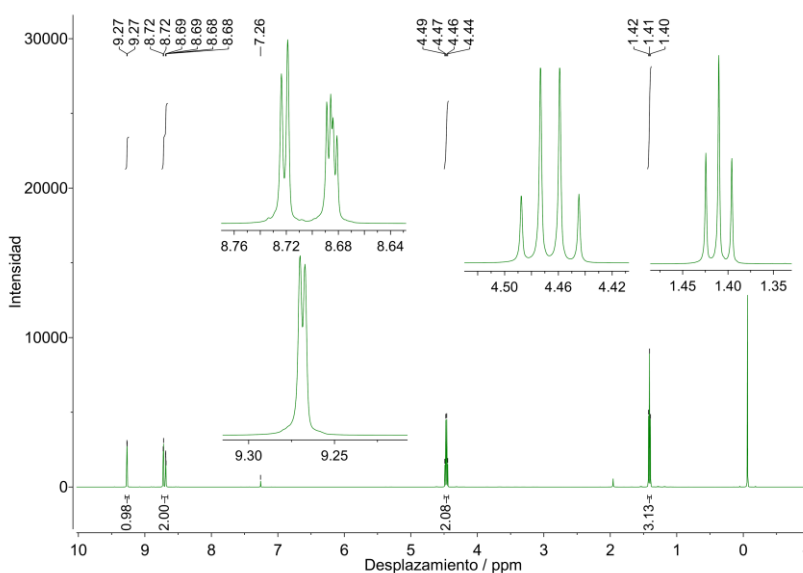


Figura 7.19. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) del pirazin-2-carboxilato de etilo obtenido, en CDCl_3 (TMS 1%).

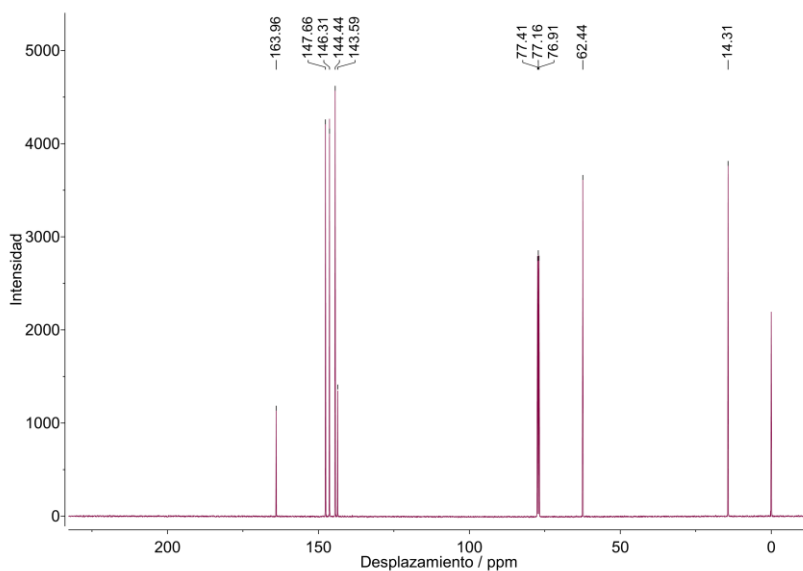


Figura 7.20. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) del pirazin-2-carboxilato de etilo obtenido, en CDCl_3 (TMS 1%).

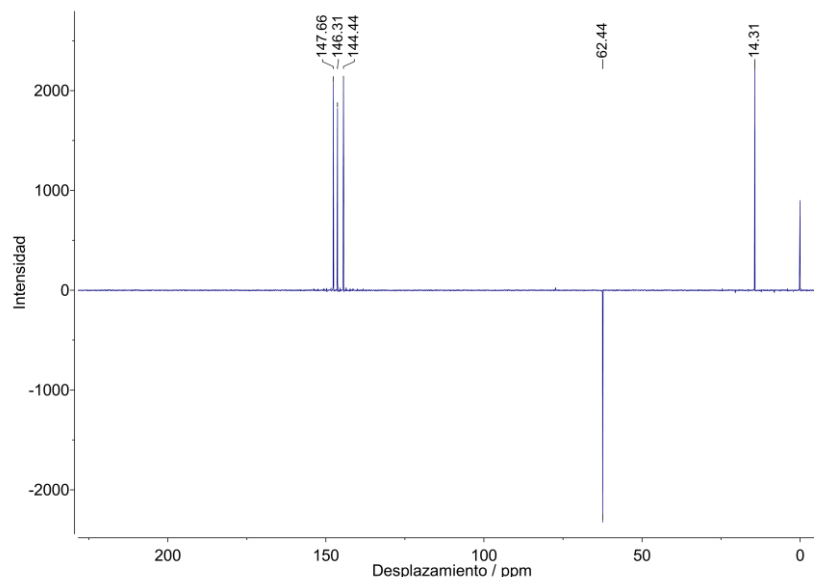


Figura 7.21. Espectro DEPT-135 (126 MHz) del pirazin-2-carboxilato de etilo obtenido, en CDCl_3 (TMS 1%).

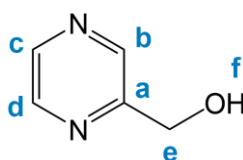
Asignación de señales de RMN de pirazin-2-carboxilato de etilo. Señales ^1H (500 MHz, **Figura 7.19**): δ 9,27 (d, $J_{bd} = 1,5$ Hz, 1H, H_b), 8,72 (d, $J_{cd} = 2,5$ Hz, 1H, H_c), 8,68 (dd, $J_{cd} = 2,5$ Hz, $J_{bd} = 1,5$ Hz, 1H, H_d), 4,47 (q, $J_{gh} = 7,1$ Hz, 2H, H_g), 1,41 (t, $J_{gh} = 7,1$ Hz, 4H, H_h). Señales ^{13}C (126 MHz, **Figura 7.20**): δ 164,0 (C_f), 147,7 (C_d), 146,3 (C_c), 144,4 (C_b), 143,6 (C_a), 62,4 (C_g), 14,3 (C_h). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.21**): δ 147,7 (C_d), 146,3 (C_c), 144,4 (C_b), 62,4 (C_g), 14,3 (C_h).

2.4.3. Síntesis de 2-(hidroximetil)pirazina

La reducción del éster con LiAlH_4 conduce a la 2-(hidroximetil)pirazina. Para obtenerla, se partió de 511,1 mg de éster (3,36 mmol) pesados en un vial cerrado bajo atmósfera de Ar. Dentro de la caja de atmósfera inerte se preparó otro vial conteniendo 132,0 mg de LiAlH_4 (3,48 mmol). El mismo se selló bajo atmósfera inerte y se retiró de la caja. Ambos viales se colocaron en un baño de hielo a 0 °C y se agregaron 10,0 mL de THF seco a cada uno, obteniéndose una solución amarilla en el caso del éster y una suspensión gris en el caso del reductor. Inmediatamente se realizó el agregado de la suspensión reductora gota a gota (con jeringa Hamilton y leve flujo de Ar a través del vial receptor) sobre la solución de éster, operación que duró algunos minutos. La suspensión adquirió una coloración rojiza y se dejó agitando en el baño de hielo por 20 minutos. Luego se ensayó la mezcla de reacción por CCD en sílica contra patrón de reactivo, observando la ausencia de este (R_f reactivo = 0,64, R_f producto = 0,34; AcOEt :ciclohexano 9:1). Se llevó a cabo exactamente el mismo procedimiento con otra porción de reactivo y reductor, conteniendo 481,2 mg (3,16 mmol) y 125,0 mg (3,29 mmol) respectivamente. Como ambos lotes reaccionaron completamente, se unificaron y se destruyó el exceso de reactivo en baño de hielo utilizando en forma consecutiva 1) gotas de AcOEt , 2) gotas de EtOH y 3) gotas de H_2O hasta cese de la generación de burbujas. A continuación, se llevó a pH = 6 con HCl 2 M, obteniéndose una solución rojiza con un precipitado marrón. Se filtró a través de un embudo con filtro de vidrio fritado poro 4. La solución rojiza se extrajo con AcOEt (6 \times 20 mL + 5 \times 15 mL), obteniendo una solución anaranjada, la cual se guardó en freezer por una noche. Al día siguiente se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida en sistema cerrado a 25 °C y 65-70 cm Hg de

vacío, obteniéndose 376,2 mg (52,4%, crudo) de un residuo anaranjado que se caracterizó mediante RMN en CDCl_3 (TMS 1 %) con una gota de $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Señales ^1H (500 MHz, **Figura 7.22**): δ 8,65 (d, $J_{bc} = 1,5$ Hz, 1H, H_b), 8,53 (dd, $J_{cd} = 2,6$ Hz, $J_{bc} = 1,5$ Hz, 1H, H_c), 8,50 (d, $J_{cd} = 2,6$ Hz, 1H, H_d), 4,84 (s, 2H, H_e), 3,30 (s ancho, H_f). Señales ^{13}C (126 MHz, **Figura 7.23**): δ 155,1 (C_a), $143,6 \times 2$ ($\text{C}_c + \text{C}_d$), 143,1 (C_b), 62,9 (C_e). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.24**): δ $143,4 \times 2$ ($\text{C}_c + \text{C}_d$), 142,9 (C_b), 62,7 (C_e). Las señales extra no pertenecen al compuesto y corresponden a solventes y grasa siliconada.¹⁴⁹

Se repitió el mismo proceso (para acumular más masa del alcohol crudo) partiendo de 675,6 mg de reactivo y obteniendo 254,1 mg adicionales de producto. Se procedió al último paso de síntesis sin pasos de purificación adicionales.



Esquema 7.10. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de la 2-(hidroximetil)pirazina.

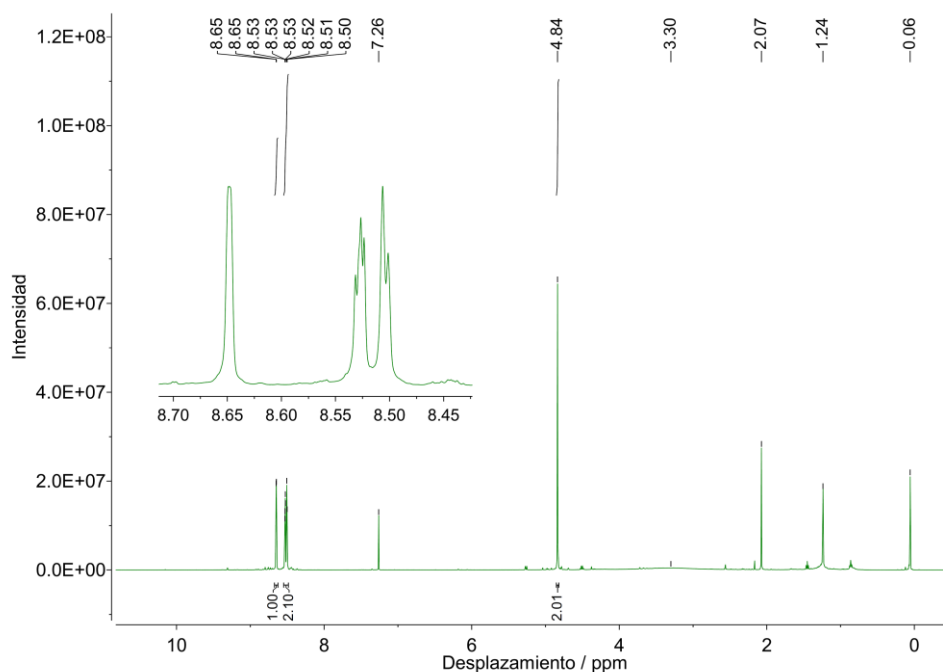


Figura 7.22. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra de la 2-(hidroximetil)pirazina obtenida, en CDCl_3 (TMS 1%).

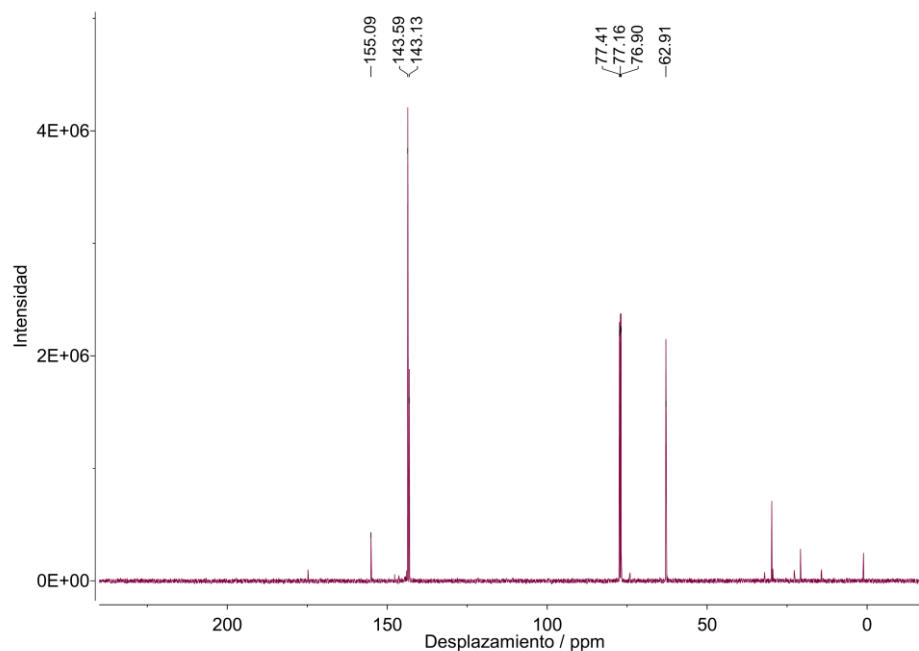


Figura 7.23. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) de una muestra de la 2-(hidroximetil)pirazina obtenida, en CDCl_3 (TMS 1%).

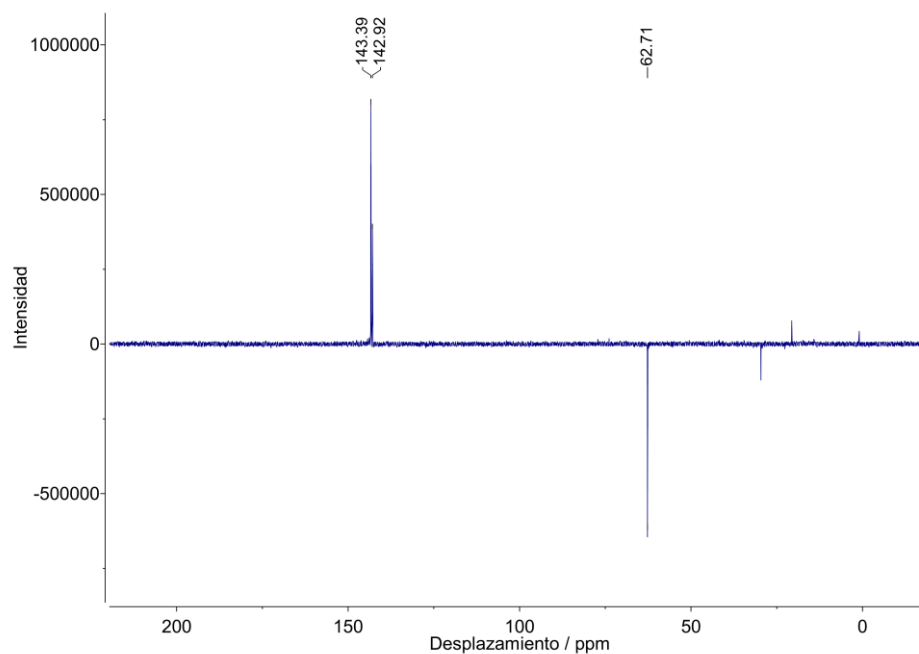


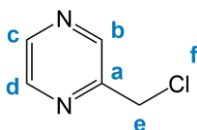
Figura 7.24. Espectro DEPT-135 (126 MHz) de una muestra de la 2-(hidroximetil)pirazina obtenida, en CDCl_3 (TMS 1%).

2.4.4. Síntesis de 2-(clorometil)pirazina

Por último, se continuó con la cloración del producto anterior utilizando cloruro de tionilo. Para ello se disolvieron 0,63 g de 2-(hidroximetil)pirazina (5,72 mmol) en DCM anhidro, obteniéndose

una solución rojiza. Se agregaron gota a gota 2,13 g (17,9 mmol) de SOCl_2 y se llevó a reflujo por una hora (temperatura del baño $45\text{ }^\circ\text{C}$), al cabo de la cual se dejó enfriar a temperatura ambiente y se ensayó la mezcla por CCD en sílica contra patrón de reactivo observando la ausencia de este (R_f reactivo = 0,33, R_f producto = 0,67; AcOEt :ciclohexano 9:1).

En un baño de hielo y con agitación se agregaron en primer lugar 10 mL de agua desionizada y luego solución saturada de Na_2CO_3 hasta alcanzar $\text{pH} = 7$. Se extrajo con $7 \times 30\text{ mL}$ de DCM, se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó con cuidado a presión reducida ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 50 cm Hg de vacío), terminando el secado con un flujo suave de Ar. Se obtuvieron 0,47 g (63,9%, crudo) de un residuo marrón que se purificó mediante cromatografía en columna (8,8 cm alto \times 3,3 cm de diámetro, de silicagel 60 G Merck, 0,040 – 0,063 mm o malla ASTM 230-400; elución con n-hexano:AcOEt 8:2), obteniendo finalmente 0,24 g de producto puro (32,6%). Se caracterizó mediante RMN en CDCl_3 (TMS 1%). Señales ^1H (500 MHz, **Figura 7.25**): δ 8,75 (d, $J_{bc} = 1,5\text{ Hz}$, 1H, H_b), 8,58 – 8,53 (dd parcialmente superpuesto con d, $J_{cd} = 2,5\text{ Hz}$, $2 \times J_{bc} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_c + \text{H}_d$), 4,70 (s, 2H, H_e). Señales ^{13}C (126 MHz, **Figura 7.26**): δ 152,4 (C_a), 144,6 ($\text{C}_{b/c/d}$), 144,3 ($\text{C}_{b/c/d}$), 144,2 ($\text{C}_{b/c/d}$), 60,5 (C_e). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.27**): δ 144,4 ($\text{C}_{b/c/d}$), 144,1 ($\text{C}_{b/c/d}$), 144,0 ($\text{C}_{b/c/d}$), 60,3 (C_e). Las señales adicionales corresponden a residuos de solventes.¹⁴⁹



Esquema 7.11. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de la 2-(clorometil)pirazina.

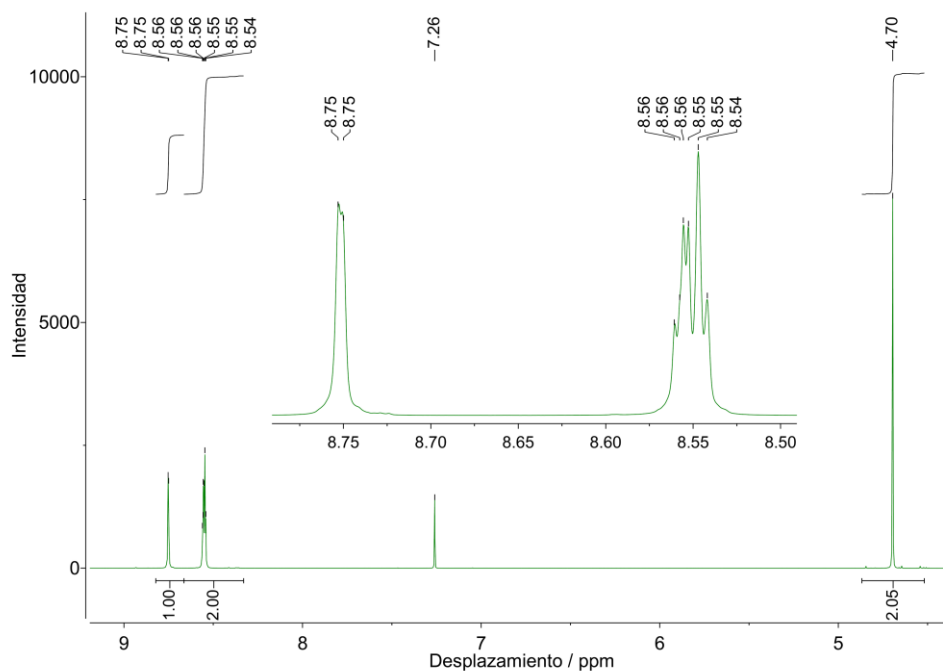


Figura 7.25. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)pirazina obtenida, en CDCl_3 (TMS 1%).

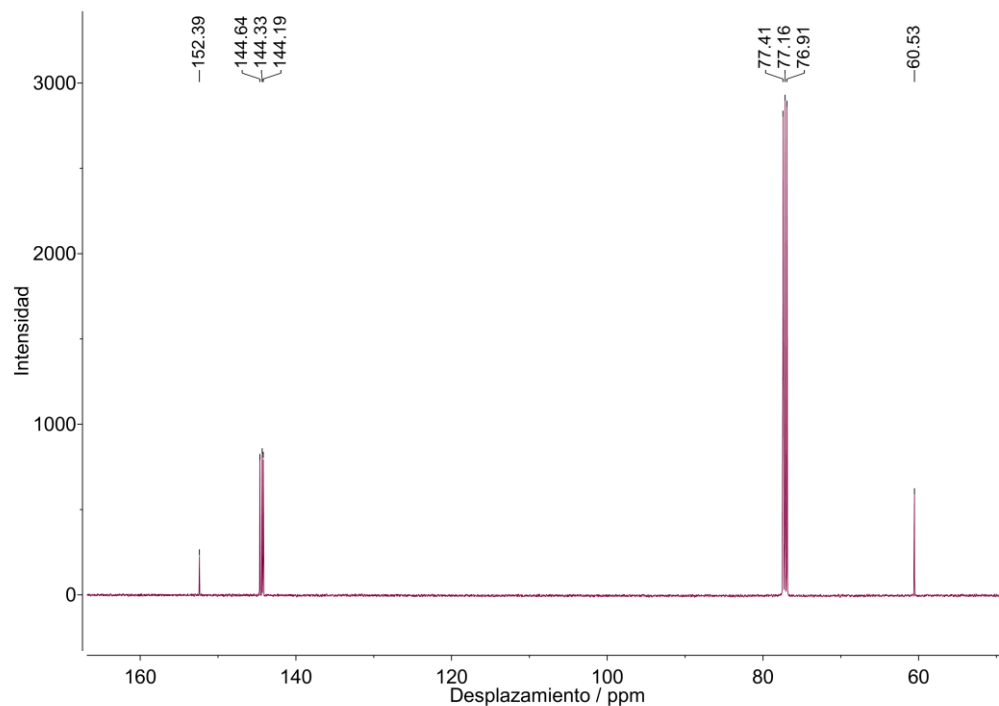


Figura 7.26. Espectro ¹³C-RMN (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)pirazina obtenida, en CDCl₃ (TMS 1%).

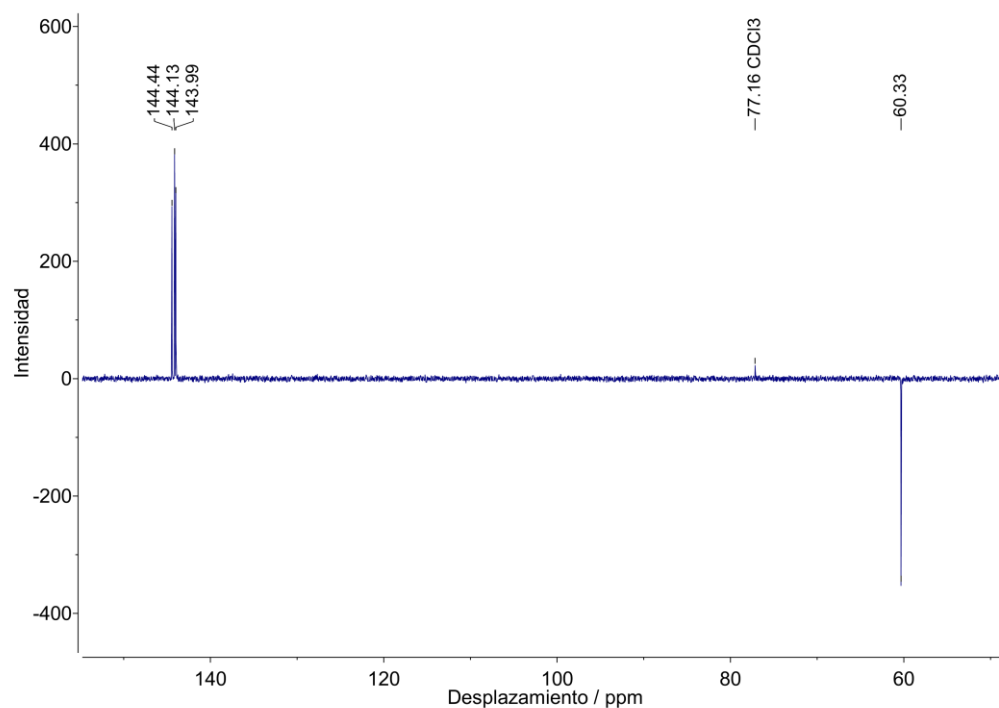


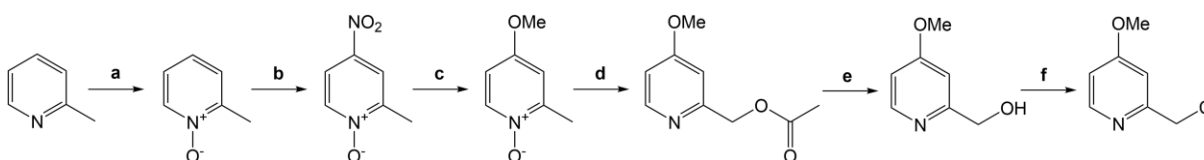
Figura 7.27. Espectro DEPT-135 (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)pirazina obtenida, en CDCl₃ (TMS 1%).

2.5. Síntesis de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina

Para obtener este compuesto se recurrió a dos vías de síntesis diferentes según la disponibilidad de precursores y reactivos. En Buenos Aires se llevó a cabo la síntesis **A** (**Esquema 7.12**) a partir de 2-picolina,³⁰¹ y en Mülheim, se optó por un método de síntesis de únicamente dos pasos (reducción y cloración) basado en la obtención de la 2-(clorometil)pirazina ya descrita: la síntesis **B** (**Esquema 7.15**). Esta resulta mucho más conveniente y rápida por la menor cantidad de pasos, pero requiere de un precursor ya metoxilado en posición 4, el cual no necesariamente es más costoso, pero con el cual no se contaba en Buenos Aires.

2.5.1. Síntesis A

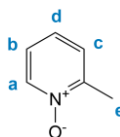
Esta vía de síntesis comprende 6 pasos (**Esquema 7.12**); se detalla cada uno de ellos a continuación.



Esquema 7.12. Síntesis **A** de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina. – **a:** H₂O₂ 30 % / AcOH, 80 °C, 24 h – **b:** H₂SO₄(c) / HNO₃(f), 105 °C, 2 h – **c:** MeO⁻Na⁺/MeOH, 60 °C, 20' – **d:** (CH₃CO)₂O, 110 °C, 4 h – **e:** HCl 2 M, 70 °C, 2 h – **f:** SOCl₂ / DCM anhidro, T ambiente, 1 h. Purificación del producto final por columna de sílica (n-hexano/AcOEt 7:3).

2.5.1.1. Síntesis de N-óxido de 2-metilpiridina

En un balón de 500 mL se pesaron 24,1 g de 2-picolina (2-metilpiridina) y se agregaron 100 mL de ácido acético glacial junto con 20 mL de H₂O₂ 30 %. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C y se agitó durante 6 h 30 min. Se llevó a temperatura ambiente y al día siguiente se continuó el calentamiento a 80 °C por 7 h 30 min más. Se repitió este proceso por un día más, calentando durante 9 h. La mezcla se evaporó a presión reducida hasta eliminar los componentes volátiles (mayormente agua) para luego neutralizarla con Na₂CO₃, agregado de a pequeñas porciones. Se agregaron luego 100 mL de CHCl₃ y 20 mL de DCM, agitando la mezcla durante 48 h a temperatura ambiente acoplada a un refrigerante, para asegurar neutralización completa (se trata de una reacción en fase heterogénea, se prosigue hasta observar el cese de la liberación de burbujas). Luego de filtrar a través de un embudo fritado, lavar el sólido con DCM y coleccionar las fases orgánicas, se agregó Na₂SO₄ anhidro y se filtró nuevamente. Se llevó a seco evaporando a presión reducida y se obtuvieron 34,58 g de un aceite que se caracterizó por ¹H-RMN en CDCl₃. Señales ¹H (500 MHz, **Figura 7.28**): δ 8,24 (dd, J_{ab} = 6,2 Hz, J_{ad} = 1,6 Hz, 1H, H_a), 7,17 (m, 3H, H_b + H_c + H_d), 2,49 (s, 3H, H_e). La señal a 5,32 ppm corresponde a DCM residual.¹⁴⁹



Esquema 7.13. Numeración para la asignación de señales del espectro ¹H-RMN de la 2-metilpiridina.

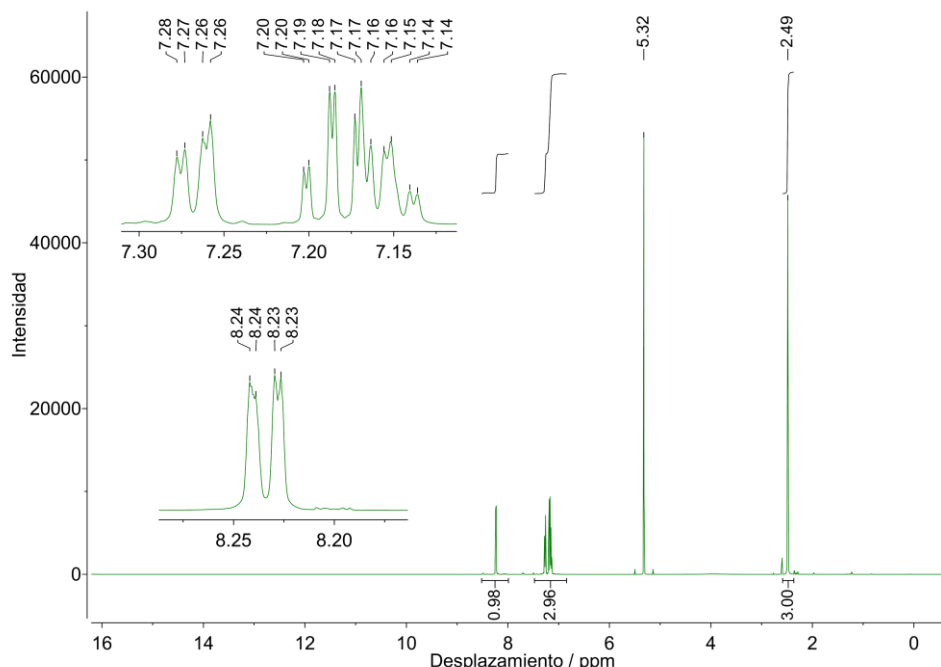


Figura 7.28. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del N-óxido de 2-metilpiridina obtenido, en CDCl_3 .

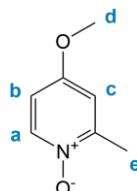
2.5.1.2. Síntesis de 2-metil-4-nitropiridina N-óxido

Se pesaron 7,99 g (73,2 mmol) de 2-metilpiridina N-óxido previamente preparados en un balón de 250 mL. Bajo agitación en baño de hielo se agregaron lentamente 27,6 mL de H_2SO_4 concentrado, obteniendo una solución viscosa límpida. Posteriormente se agregaron gota a gota y durante 1 h, 21,3 mL de HNO_3 fumante, manteniendo la mezcla a 0 °C bajo agitación. Se dejó llegar lentamente a temperatura ambiente (durante media hora aproximadamente) y luego se calentó la mezcla a 105 °C por 2 h. El líquido amarillento viscoso obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente y se trasvasó a un vaso de precipitados de 1 L. De nuevo en baño de hielo, se agregó primero una solución de Na_2CO_3 y luego Na_2CO_3 (s) paulatinamente hasta pH = 7. La solución viró a verde, luego amarillo pálido, y por último un amarillo más intenso mientras precipitaba el producto como un sólido amarillo. Se extrajo la mezcla con 1 × 100 mL + 5 × 25 mL de DCM, se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida para obtener 10,01 g (88,7% rendimiento) de un sólido amarillo pálido. Se analizó únicamente por CCD en sílica antes de continuar con el próximo paso de síntesis. R_f = 0,7 (DCM:MeOH 9:1).

2.5.1.3. Síntesis de 2-metil-4-metoxipiridina N-óxido

Se partió de 10,01 g (64,9 mmol) de 2-metil-4-nitropiridina N-óxido suspendidos en 140 mL de MeOH anhidro. Se agitó la mezcla por 10' observando disolución incompleta. Se agregaron 6,47 g de MeO^-Na^+ (120 mmol), la mezcla se tornó anaranjada al principio y luego marrón, obteniéndose una solución límpida bajo agitación, que se calentó a 60 °C por 20 minutos. Se ensayó la mezcla de reacción por CCD contra reactivo observando la ausencia de este (DCM:MeOH 9:1, R_f reactivo = 0,70, R_f producto = 0,39). Luego de evaporar la solución a presión reducida hasta sequedad, se redisolvió el residuo marrón en 10 mL de agua desionizada y se evaporó nuevamente a presión reducida para eliminar el MeOH generado (hasta sequedad),

llevando luego a 30 mL con agua desionizada. Se extrajo exhaustivamente con 2×20 mL + 3×15 mL + 17×10 mL de DCM (se requiere un gran número de extracciones debido a la aparentemente baja constante de partición del producto). Las fases orgánicas se colectaron, se secaron con Na_2SO_4 anhidro, y luego de filtrar se evaporó a sequedad, obteniendo 8,63 g (95,5 % rendimiento) de un aceite anaranjado que cristaliza en frío. Señales ^1H (500 MHz, CDCl_3 , **Figura 7.29**): δ 8,17 (1H, d, $J_{ab} = 7,2$ Hz, H_a), 6,77 (1H, d, $J_{bc} = 3,4$ Hz, H_c), 6,71 (1H, dd, $J_{ab} = 7,2$ Hz, $J_{bc} = 3,4$ Hz, H_b), 3,81 (3H, s, H_d), 2,49 (3H, s, H_e).



Esquema 7.14. Numeración para la asignación de señales del espectro ^1H -RMN del 2-metil-4-metoxipiridina N-óxido.

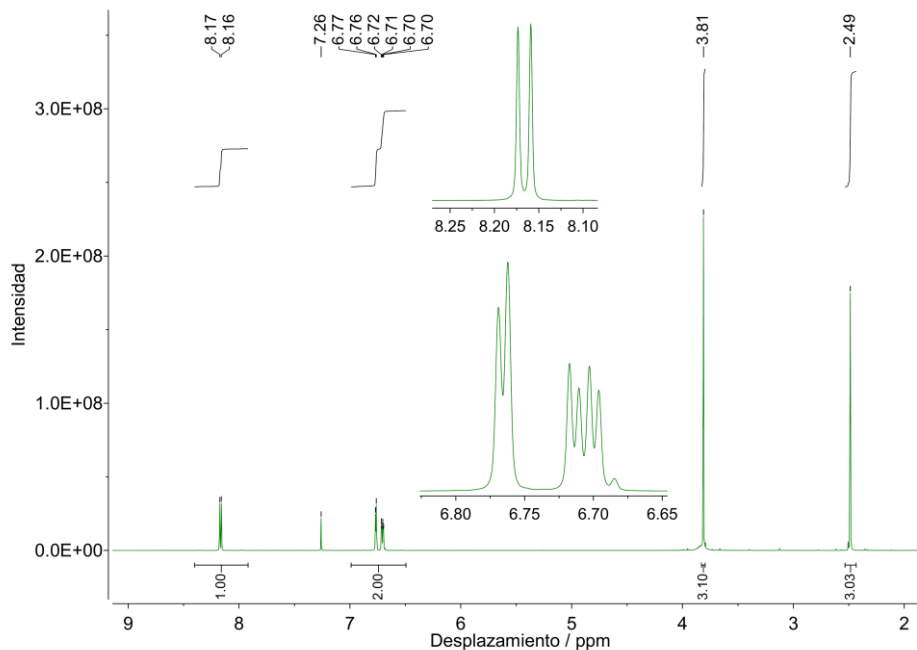


Figura 7.29. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra del N-óxido de 2-metil-4-metoxipiridina obtenido, en CDCl_3 .

2.5.1.4. Síntesis de metil(4-metoxipiridin-2-il) acetato, (4-metoxipiridin-2-il)metanol y 2-(clorometil)-4-metoxipiridina

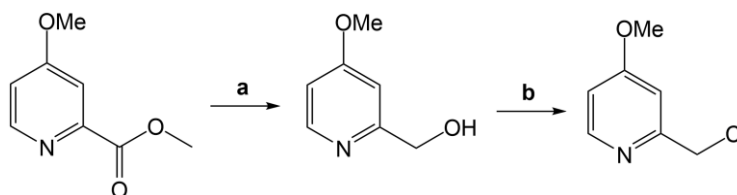
Se partió de 8,63 g (62,0 mmol) de 2-metil-4-metoxipiridina N-óxido. Se agregaron 27,5 g (269 mmol) de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (Merck p.a.) de a pequeñas cantidades, obteniendo una solución ámbar. Se calentó la mezcla a 110°C por 4 h, lapso en el cual se tornó marrón. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se neutralizó hasta $\text{pH} = 7$ con solución concentrada de Na_2CO_3 . Se extrajo con 17×12 mL DCM, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se llevó a seco evaporando al vacío, obteniendo un

residuo marrón (conteniendo el producto crudo metil(4-metoxipiridin-2-il) acetato, CCD en sílica: $R_f = 0,68$ en DCM:MeOH 9:1).

Se agregaron 50 mL de HCl 2 M (100 mmol) y se calentó a 70 °C por 2 h. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se neutralizó nuevamente con Na_2CO_3 . Se extrajo con DCM (2×25 , 2×17 , 3×15 , 3×10 mL). Se secó con Na_2SO_4 anhidro y se evaporó a presión reducida, obteniendo 2,57 g (cota máxima de 29,8 % rendimiento) de un residuo marrón oscuro que contiene al producto crudo (4-metoxipiridin-2-il)metanol. Se analizó por CCD en sílica observando que la muestra contenía otros componentes ($R_f = 0,20$ del producto deseado, en DCM:MeOH 9:1), decidiéndose continuar con la cloración para purificar por cromatografía en columna al final de la síntesis.

Al residuo obtenido se lo disolvió en DCM anhidro y se agregaron 5,07 g SOCl_2 (42,6 mmol) gota a gota bajo agitación. Luego se llevó la mezcla a reflujo (temperatura del baño 45 °C) por 1 h. Se agregaron aproximadamente 10 mL de agua desionizada y se neutralizó nuevamente con Na_2CO_3 , en frío, bajo agitación y agregando lentamente la base. Se extrajo con 18×12 mL de DCM, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se evaporó a presión reducida, obteniendo 2,04 g de un residuo marrón. El producto deseado, 2-(clorometil)-4-metoxipiridina, fue obtenido por purificación mediante cromatografía en columna (7,5 cm alto x 4,1 cm de diámetro de silicagel 60 G Merck, 0,040 – 0,063 mm o malla ASTM 230-400; elución con n-hexano:AcOEt 7:3). Luego de evaporar a presión reducida, se obtuvieron 0,970 g de un aceite levemente amarillo con $R_f = 0,46$ (n-hexano:AcOEt 1:1) en CCD (sílica). Rendimiento global desde 2-metil-4-metoxipiridina N-óxido: 9,9 %. Se caracterizó mediante RMN ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT-135}$) en CDCl_3 , ESI-MS (modo positivo) y GC-MS (GC-EI) (se describe al final de síntesis **B**).

2.5.2. Síntesis B



Esquema 7.15. Síntesis **B** de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina – **a**: LiAlH_4 / THF anhidro, Ar, 0 °C, 1h – **b**: SOCl_2 / DCM anhidro, T ambiente, 1h. Purificación por columna de sílica (n-hexano/AcOEt 7:3). Caracterización mediante TLC, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ RMN, DEPT-135, ESI-MS y GC-MS.

Se partió de 2,56 g de metil 4-metoxipiridina-2-carboxilato (Alfa Aesar, 98%, 15,3 mmol) que se suspendieron bajo agitación en 50 mL de THF destilado y seco bajo atmósfera de argón, dando lugar a una suspensión blanca amarronada. Se colocó la mezcla en un baño de hielo y se agregaron de a muy pequeñas porciones 2,5 g (66 mmol) de hidruro de litio y aluminio en polvo durante 25 minutos. Conforme la reacción avanzaba se observó la disolución del éster mientras la mezcla adoptaba una solución rojiza con polvo gris en suspensión. Se siguió el avance de la reacción mediante CCD en sílica (n-hexano:AcOEt 1:9), donde se observaron las siguientes relaciones de frente: R_f reactivo = 0,39 (éster); R_f intermediario = 0,70 (aldehído); R_f producto = 0,25 (alcohol), hasta desaparición total de reactivo e intermediario (en total 1 h). Luego, abriendo la mezcla al aire, pero sin removerla del baño de hielo, se agregaron gota a gota y sucesivamente i) AcOEt, ii) EtOH, iii) H_2O hasta que cesó el desprendimiento de hidrógeno. Durante este proceso

la solución tomó primero color verde, resultando finalmente amarilla pálida, siempre con un precipitado gris en suspensión. Se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio fritado al vacío, obteniendo una solución de color amarillo pálido. En paralelo se llevó a cabo el mismo procedimiento partiendo de 2,55 g (15,3 mmol) de éster y 2,9 g de agente reductor. Los filtrados se juntaron y se neutralizaron con 1,5 mL de HCl 2 M hasta pH = 7. La fase acuosa, ahora anaranjada, se extrajo con 1 × 40, 4 × 30, 3 × 25 y 2 × 20 mL de DCM. La fase orgánica anaranjada se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida, obteniendo 2,72 g (rendimiento 63,9%) de un aceite anaranjado que se ensayó por CCD y se guardó en freezer.

El producto crudo (19,5 mmol) se disolvió en 42 mL de DCM anhidro a temperatura ambiente y se agregaron 2,0 mL de SOCl₂ (l) (3,3 g, 28 mmol) gota a gota bajo agitación. Inicialmente precipitó un sólido blanco, que se redisolvió al calentarse la mezcla, resultando una solución marrón. Se dejó agitando por 1 h y se ensayó por CCD en sílica (DCM:MeOH 1:1) contra patrón de reactivo (R_f = 0,81), observando reacción completa. Se destruyó el exceso de reactivo con H₂O primero y luego se neutralizó con Na₂CO₃, bajo agitación en baño de hielo (pH = 8). La mezcla se extrajo con 7 × 15 mL de DCM, se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida, obteniendo 2,52 g de un aceite marrón. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna (11,5 alto x 3,5 cm diámetro de silicagel 60 G Merck, 0,040 – 0,063 mm o malla ASTM 230-400), eluyendo con una mezcla n-hexano:AcOEt 7:3. Luego de evaporación al vacío, se obtuvo un aceite amarillo pálido que en frío cristaliza como agujas blancas (2,32 g, rendimiento 75,3%). Rendimiento global desde el éster: 48,1%. CCD en sílica: R_f = 0,46 (n-hexano:AcOEt 1:1). Se caracterizó mediante RMN (¹H/¹³C/DEPT) en CDCl₃, ESI-MS (modo positivo) y GC-MS (GC-EI). **RMN.** ¹H (500 MHz, **Figura 7.33**) δ 8,37 (d, 1H, J_{de} = 5.8 Hz, H_e), 6,98 (d, 1H, J_{bd} = 2.5 Hz, H_b), 6,74 (dd, 1 H, J_{de} = 5.8 Hz, J_{bd} = 2.5 Hz, H_d), 4,61 (s, 2H, H_f), 3,85 (s, 3H, H_g). Además se observan señales correspondientes a AcOEt por secado incompleto de la muestra. ¹⁴⁹ ¹³C (126 MHz, **Figura 7.34**) δ 166.6 (C_a), 158.3 (C_c), 150.8 (C_e), 109.3 (C_b/C_d), 108.9 (C_d/C_b), 55.4 (C_g), 46.8 (C_f). Asignación mediante DEPT-135 (**Figura 7.35**). **ESI-MS.** ACN, modo positivo. $[M+H]^+$ = 158,0 (**Figura 7.30**). **GC-MS** (**Figura 7.31**). t_{ret} = 11,43 min (**1**, $m/z(M^+) = 157,0$) (**Figura 7.32**).

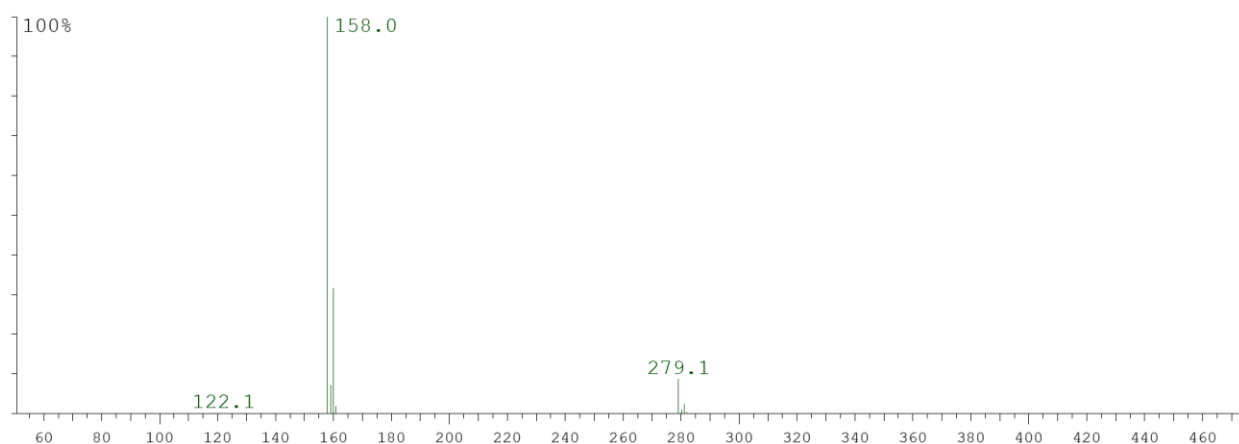


Figura 7.30. Espectro ESI-MS (modo positivo) en ACN de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida. m/z ($[M+H]^+$ = 158,0).

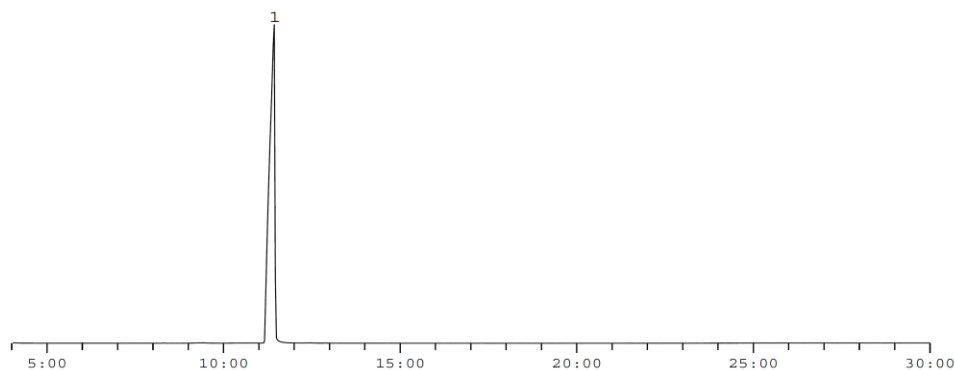


Figura 7.31. Cromatograma GC-MS de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida. Condiciones de corrida en Tabla 7.3.

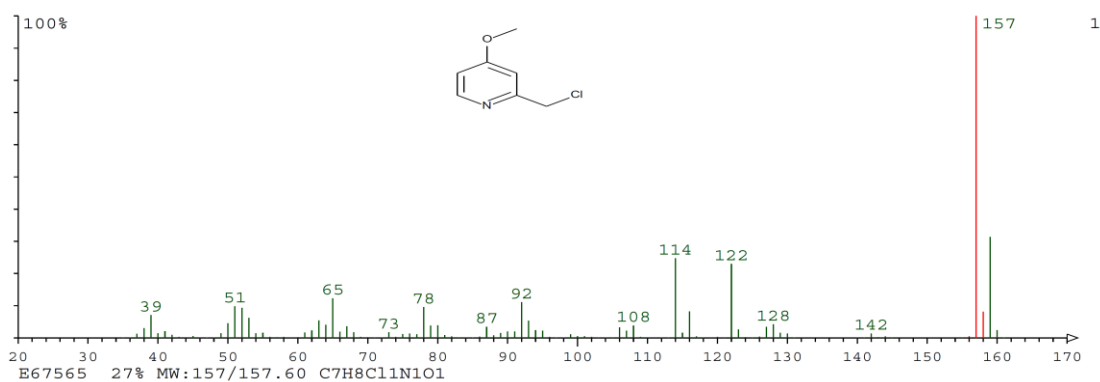
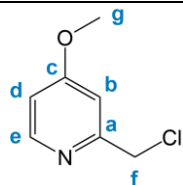


Figura 7.32. Espectro de masa (impacto electrónico) obtenido para la señal **1** del cromatograma de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina. $m/z(M^+) = 157,0$.

Tabla 7.3. Condiciones de corrida del análisis mediante GC-MS de obtenido.

Columna	TG-5SiIMS
Largo / m	30
Diámetro interno / mm	0,25
Espesor del <i>film</i> / μm	0,25
Detector	Thermo Scientific ISQ Single Quadrupol MS
Rampa de temperatura / $^{\circ}\text{C}$	35 a 285, 5/min
Gas carrier	He 1,2 mL/min
Vol. Inyección / μL	0,3
Tiempo de retención / min	11,43
Tiempo total / min	30,0



Esquema 7.16. Numeración para la asignación de señales de RMN del 2-(clorometil)-4-metoxipiridina.

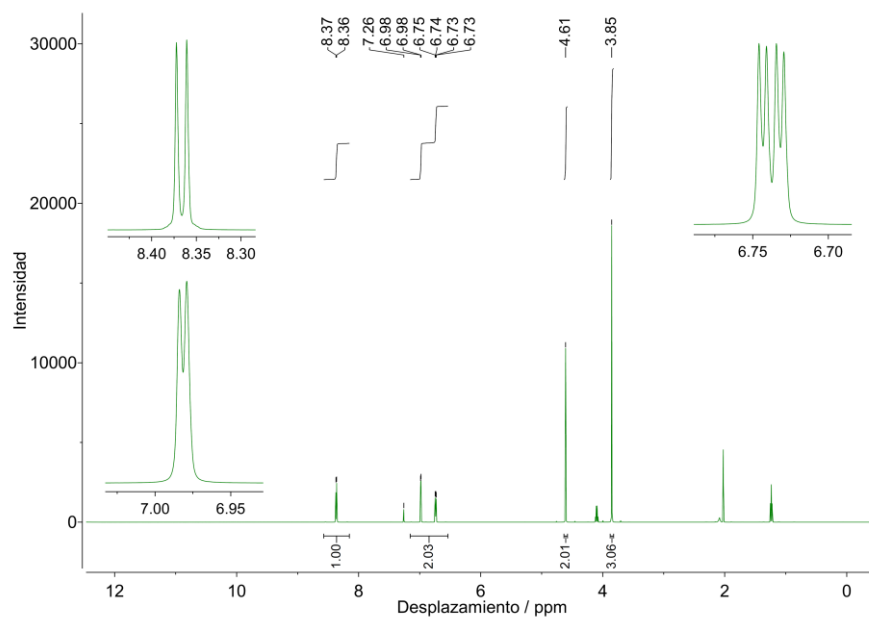


Figura 7.33. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida (contiene AcOEt), en CDCl_3 .

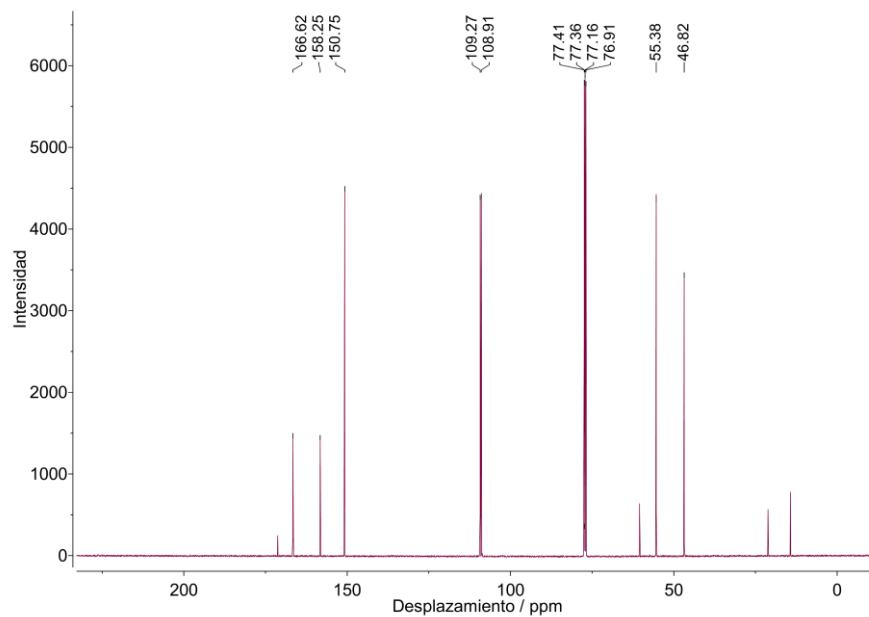


Figura 7.34. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida (contiene AcOEt), en CDCl_3 .

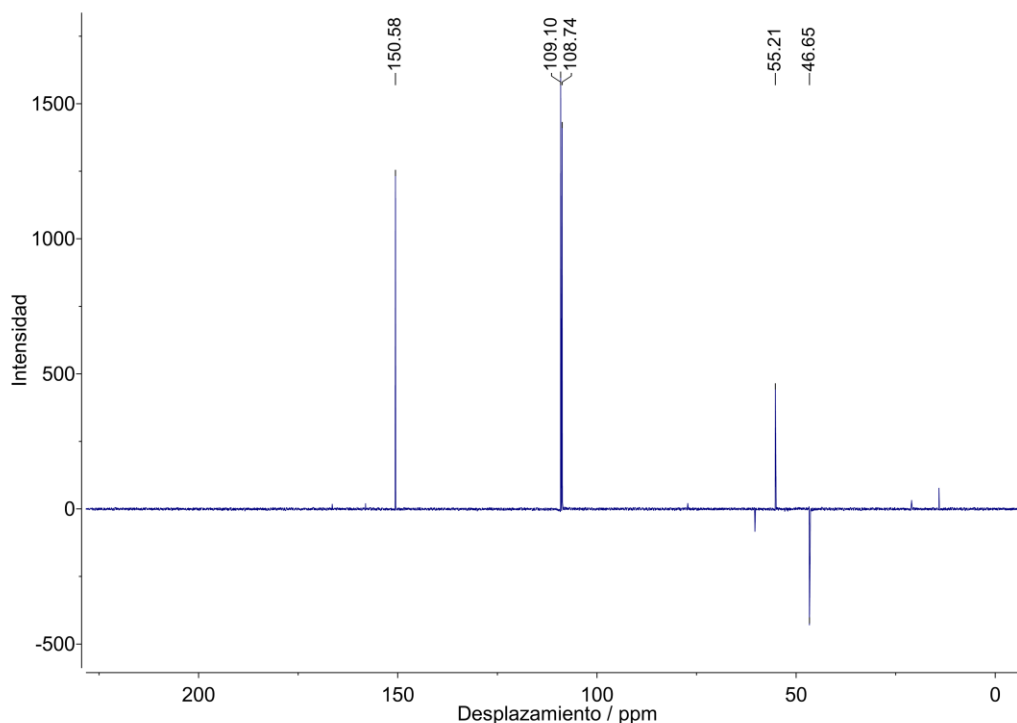
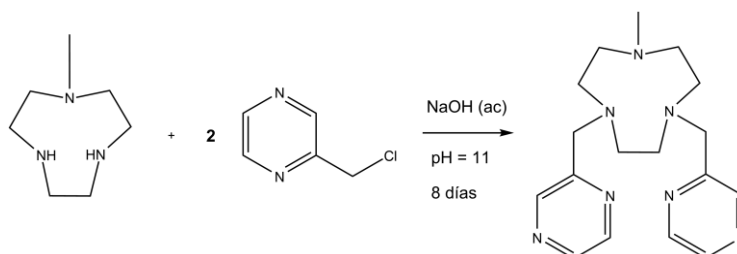


Figura 7.35. Espectro DEPT (126 MHz) de una muestra de la 2-(clorometil)-4-metoxipiridina obtenida (contiene AcOEt), en CDCl_3 .

2.6. Síntesis de 1-metil-4,7-bis(pirazin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclono-nano (L^5pz)



Esquema 7.17. Obtención de L^5pz .

La obtención de este ligando pentadentado (**Esquema 7.17**) se basó en la síntesis análoga de 1-metil-4,7-bis(piridin-2-ilmetil)-1,4,7-triazacyclononano adaptada previamente en el grupo de un procedimiento de bibliografía.^{80, 115} De forma general, este consiste en la sustitución del halogenuro de alquilo correspondiente con la base cíclica en agua. Se parte de un pH básico para proporcionar iones OH^- al medio que neutralicen el ácido liberado. Conforme avanza la reacción a lo largo de varios días, se va controlando y corrigiendo continuamente el pH del sistema mediante el agregado de base. Finalmente se extrae el producto a una fase orgánica luego de conseguir un medio fuertemente básico (pH = 13).

En un balón se pesaron 229,6 mg de 2-(clorometil)pirazina (1,79 mmol) y se disolvieron en 10 mL de agua desionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Se agregaron gota a gota 2190 μL de solución de 1-metil-

1,4,7-triazaciclononano 0,409 M (0,895 mmol) bajo agitación, y, por último, 10 mL adicionales de agua. Se midió pH = 10 con papel pH y se agregaron gotas de NaOH 2 M hasta pH = 11. Se dejó agitando a temperatura ambiente por una noche. Al día siguiente el pH había disminuido hasta 8; se ajustó nuevamente en 11 y se fue midiendo y ajustando cada algunas horas a lo largo de otros dos días. Luego se ajustó el pH hasta 13 con NaOH 2 M, se extrajo con 7 × 13 mL CHCl₃, se removió el resto de fase acuosa con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se evaporó al vacío. Se obtuvieron 131,3 mg de un aceite anaranjado, que se analizó por RMN y ESI-MS.

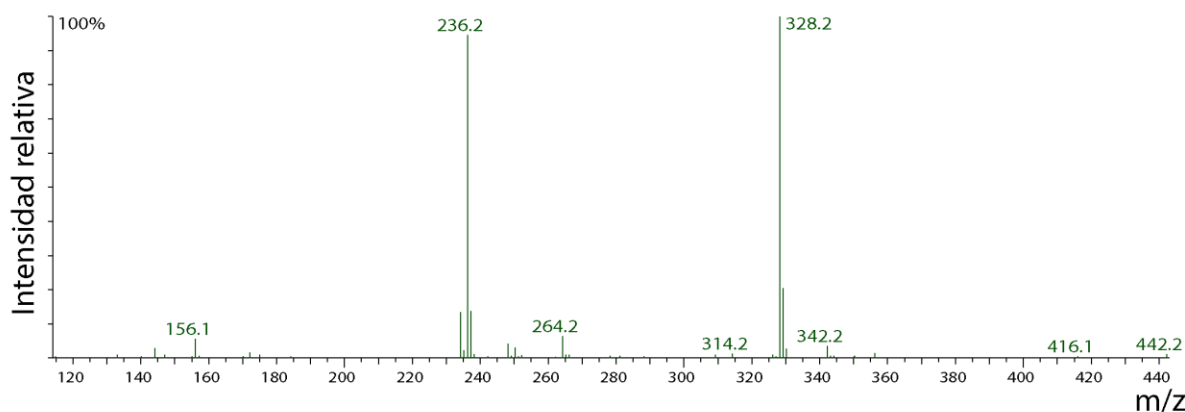


Figura 7.36. Espectro ESI-MS (modo positivo) en MeOH de la muestra de L⁵pz obtenida (m/z [M+H]⁺ = 328,2) conteniendo producto monosustituido (m/z [M+H]⁺ = 236,2).

La información espectroscópica (**Figura 7.36** y espectros RMN más adelante) mostró que el residuo se trataba de una mezcla aproximadamente equimolar del ligando deseado y el producto monosustituido (1-metil-4-(pirazin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano). Se buscó entonces completar la reacción agregando la cantidad requerida de 2-(clorometil)pirazina (30 mg; 0,23 mmol). Se disolvió en 2 mL de agua (18,2 MΩ cm⁻¹) y se colocó en un vial conteniendo la mezcla de productos, junto con 8 mL más de agua. Se dejó reaccionar por 5 días más a temperatura ambiente, ajustando el pH con 1-2 gotas de NaOH 1 M cuando este era menor que 11. Por último, se ajustó el pH nuevamente a 13 con NaOH 2 M y se repitió el *work-up* de extracción de producto (6 × 10 mL CHCl₃). Se obtuvieron 83,5 mg (25,3%; crudo) de un aceite amarillo que solidifica al enfriarse. Se caracterizó por RMN (¹H, ¹³C, DEPT-135) en CDCl₃ (TMS 1%) y ESI-MS, mediante los cuales se detectaron algunas impurezas menores. **ESI-MS** (**Figura 7.37**). MeOH, modo positivo. m/z ([M+H]⁺) = 328,2. **RMN**. Señales ¹H (500 MHz, **Figura 7.38**): δ 8,71 (d, J_{bc} = 1,5 Hz, 2H, H_b), 8,47 (dd, J_{cd} = 2,6 Hz, J_{bc} = 1,5 Hz, 2H, H_c), 8,44 (d, J_{cd} = 2,6 Hz, 2H, H_d), 3,87 (s, 2H, H_e), 2,99 – 2,89 (m, 8H, H_f + H_g), 2,74 (s, 4H, H_h), 2,44 (s, 3H, H_i). Señales ¹³C (126 MHz, **Figura 7.39**): δ 155,4 (C_a), 145,6 (C_b), 143,9 (C_{c/d}), 143,2 (C_{d/c}), 62,2 (C_e), 56,3 (C_{f/g/h}), 55,7 (C_{f/g/h}), 55,1 (C_{f/g/h}), 45,8 (C_i). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.40**): δ 145,6 (C_b), 143,9 (C_{c/d}), 143,2 (C_{d/c}), 62,2 (C_e), 56,3 (C_h), 55,7 (C_f), 55,1 (C_g), 45,8 (C_i). El ligando se utilizó tal como fue aislado en la síntesis de complejo subsiguiente (ver sección 3.10 de este capítulo).

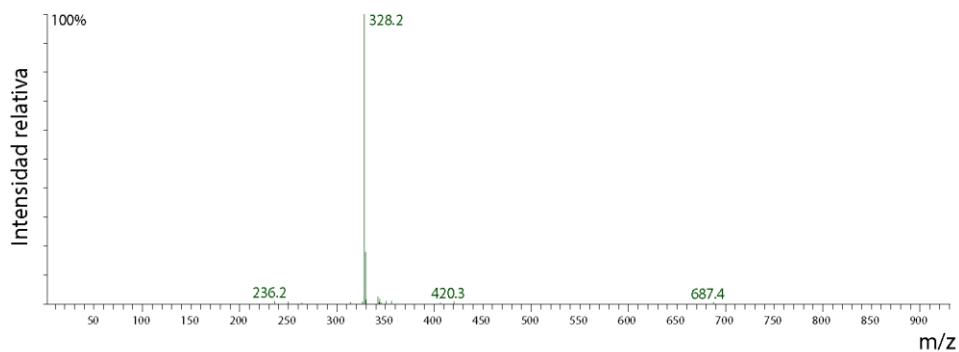
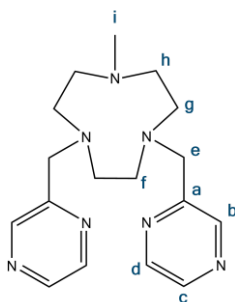


Figura 7.37. Espectro ESI-MS (modo positivo) en MeOH de la muestra de L^5pz obtenida (m/z $[M+H]^+ = 328,2$).



Esquema 7.18. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de L^5pz (1-metil-4,7-bis(pirazin-2-ilmetil)-1,4,7-triazaciclononano).

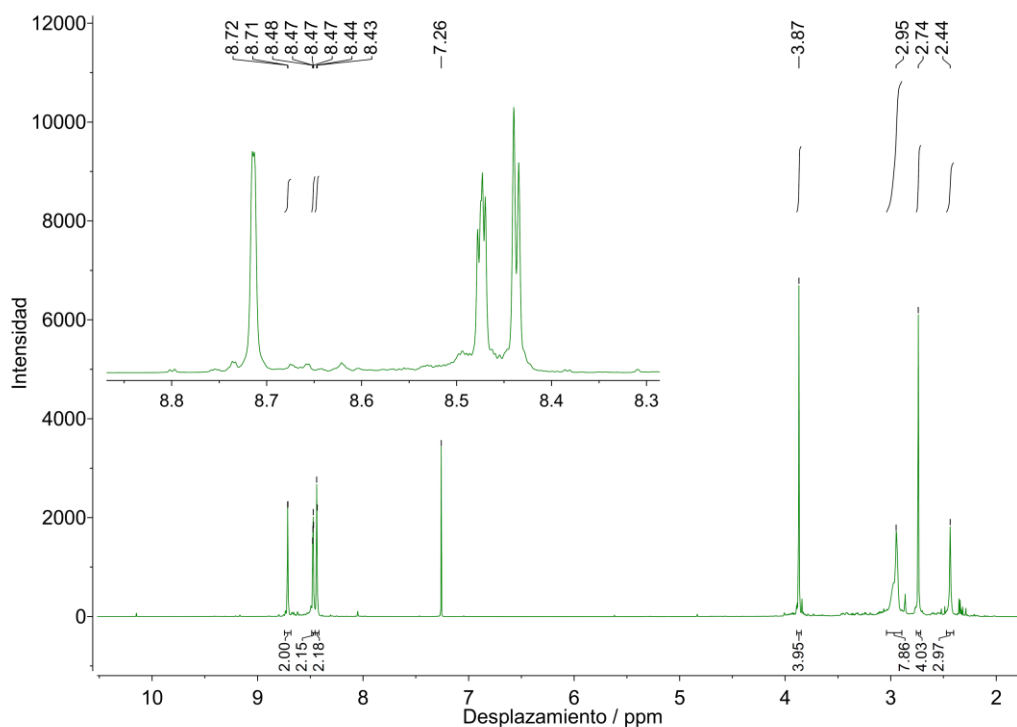


Figura 7.38. Espectro 1H -RMN (500 MHz) de una muestra del ligando L^5pz sintetizado, en $CDCl_3$.

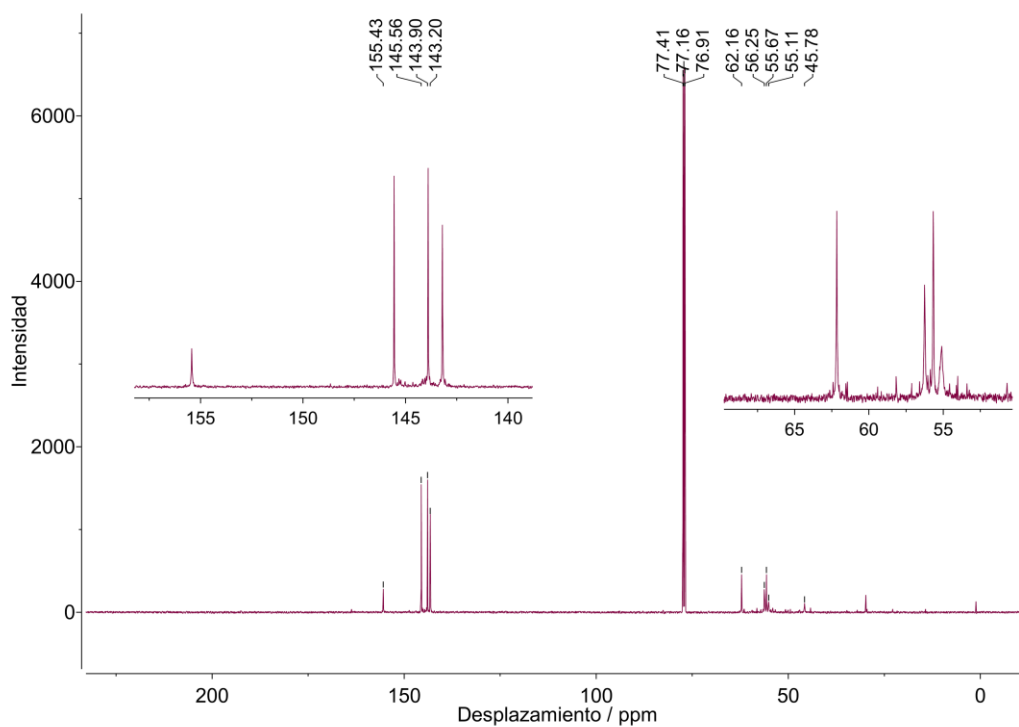


Figura 7.39. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) de una muestra del ligando L^5pz sintetizado, en CDCl_3 .

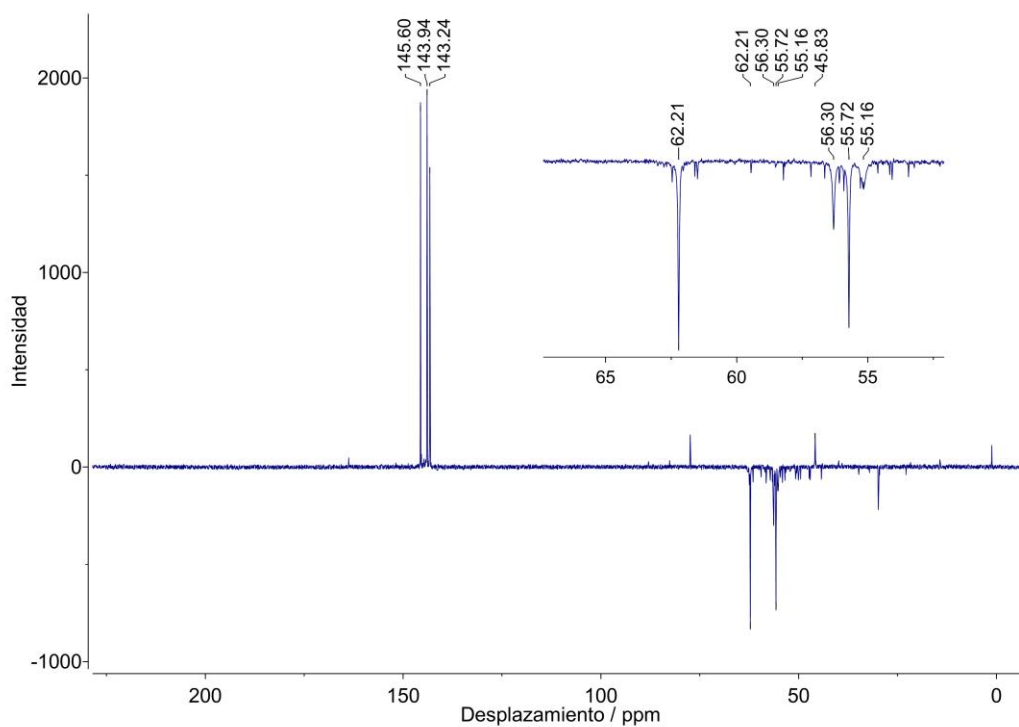
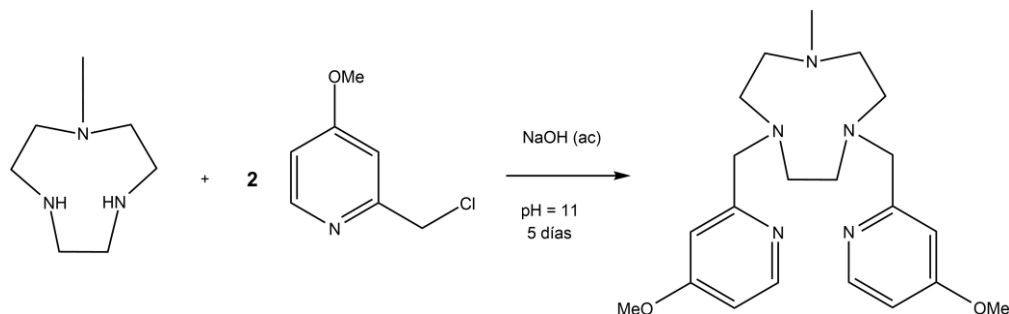


Figura 7.40. Espectro DEPT (126 MHz) de una muestra del ligando L^5pz sintetizado, en CDCl_3 .

2.7. Síntesis de 1,4-bis(4-metoxipiridin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclono-nano (L^5MeOpy)

2.7.1. Síntesis en medio acuoso

Para obtener este ligando se comenzó llevando a cabo una versión análoga de la síntesis anterior, según el **Esquema 7.19**, empleando un medio acuoso.



Esquema 7.19. Primer intento de obtención de L^5MeOpy mediante sustitución en medio acuoso.

El primer intento en escala de decenas de mg de reactivos siguiendo este protocolo condujo al producto deseado, aunque impuro, según análisis por 1H -RMN (**Figura 7.41**). Al aumentar la escala al orden de 0,5 – 1 g de reactivos, se encontraron aún más impurezas y en una mayor proporción respecto a la prueba anterior, también analizando el producto mediante 1H -RMN.

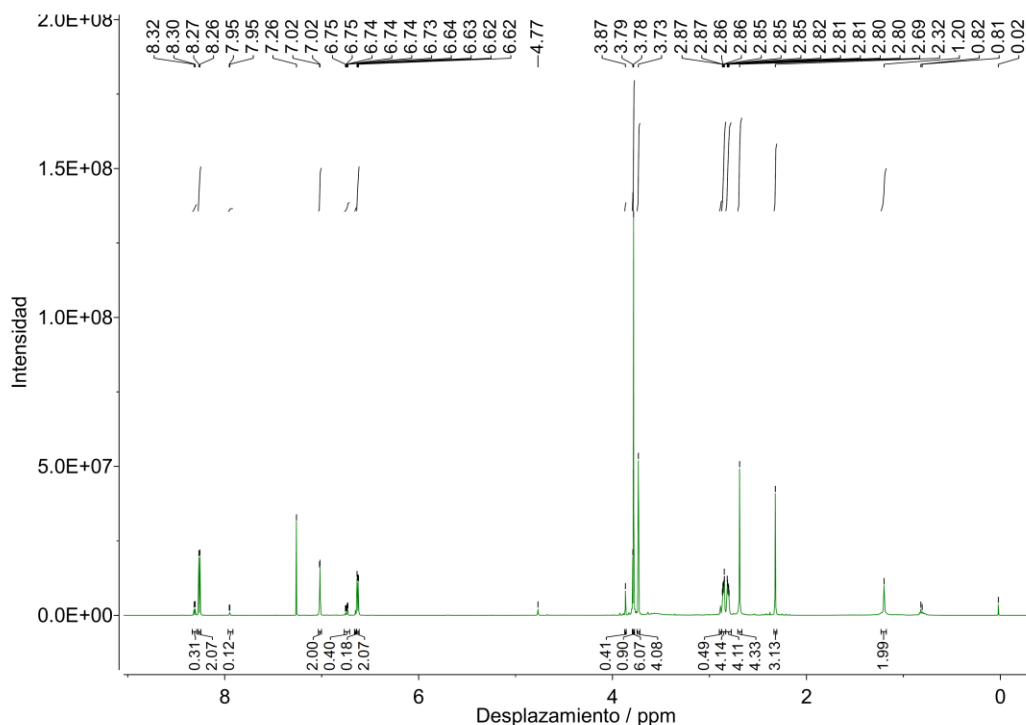


Figura 7.41. Espectro 1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$) de la muestra de L^5MeOpy aislada mediante la síntesis del Esquema 7.19.

En la prueba de síntesis a mayor escala se realizó además un análisis por ESI-MS (MeOH, modo positivo, **Figura 7.42**), encontrando la señal correspondiente al producto deseado ($m/z = 386,3$; $[M+H]^+$), otra correspondiente al producto trisustituido ($m/z = 507,3$ como M^+), y también una en $m/z = 400,3$, que no logró identificarse, entre otras impurezas minoritarias.

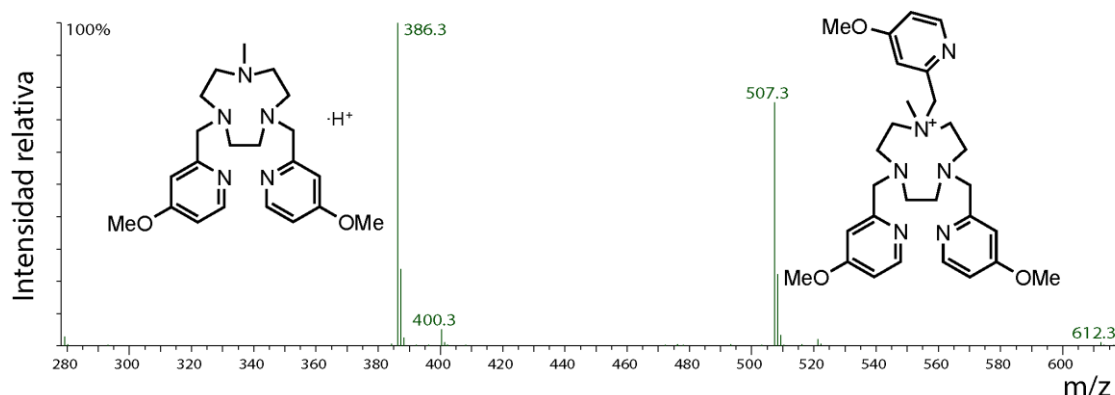


Figura 7.42. Espectro ESI-MS en MeOH (modo positivo) de la muestra de L^5MeOpy aislada mediante la síntesis del Esquema 7.19.

Considerando los resultados obtenidos por ESI-MS, se optó por probar un procedimiento de purificación por extracción de forma tal de deshacerse del producto trisustituido. Para esto se partió de 37 mg de producto crudo disueltos en 2 mL de $CHCl_3$. Se extrajo la solución con 3×2 mL de solución de KOH pH = 11 y se realizó el *work-up* de la fase orgánica (secado con Na_2SO_4 anhidro, filtrado y evaporado mediante flujo de Ar) previo a la repetición del análisis por ESI-MS en las mismas condiciones, que arrojó mejores resultados, pero donde aún se detectaba el producto trisustituido (**Figura 7.43**).

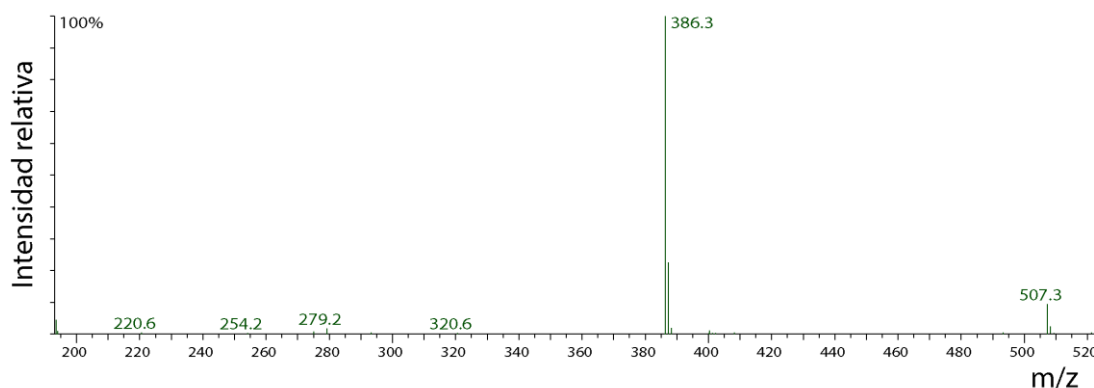


Figura 7.43. Espectro ESI-MS en MeOH+DCM (modo positivo) de la muestra de L^5MeOpy tratada.

Debido a que tanto $Me[9]aneN_3$ como los ligandos basados en el mismo no eluyen en columnas de sílica, aun utilizando las mezclas de solvente más polares, se continuó estudiando el producto crudo mediante CCD en alúmina básica y en fase reversa (C_{18}), con el objetivo de desarrollar posteriormente una purificación por cromatografía en columna en alguno de estos tipos de fase estacionaria.

Mediante CCD en fase reversa con indicador fluorescente (Silicagel 60 RP-18W UV₂₅₄, espesor 0,15 mm) se llevaron a cabo numerosas pruebas de análisis cualitativo con distintas mezclas de solventes. En particular, usando una fase móvil MeOH:H₂O 4:1 con 3% de Et₃N, se encontraron 3 componentes que revelan al UV (254 nm), dos de ellos revelando también con luz de 365 nm, pero con muy bajo grado de separación. Los dos componentes de menor R_f dieron coloración al utilizar una solución en MeOH/H₂O de Cu²⁺ como agente revelador: el más retenido por la fase estacionaria se tiñó de azul oscuro (característico del ligando buscado) y el menos retenido, de turquesa, pudiendo corresponder al producto trisustituido cargado.

Por otro lado, llevando a cabo pruebas de CCD en alúmina neutra, se encontraron distintas relaciones de frente de los componentes a separar utilizando DCM con agregados de MeOH como mezcla de solventes de elución. Se decidió entonces optar por alúmina (básica, Super I, debido a que no se contaba con alúmina neutra para preparación de columna) como fase estacionaria para la purificación del grueso de material disponible, llevando a cabo primero una prueba a escala micro. De todos modos, antes de la preparación de la columna se llevó a cabo el procedimiento de extracción de impurezas en fase acuosa descrito anteriormente para la totalidad de la muestra.

El aumento de polaridad de la fase móvil durante el desarrollo de la columna (8,0 cm alto x 3,3 cm diámetro para 0,57 g de producto crudo) debió ser extremadamente gradual debido a la similitud de las relaciones de frente, pero aun así no se consiguió una purificación 100% satisfactoria según el espectro ¹H-RMN de la fracción colectada (**Figura 7.44**).

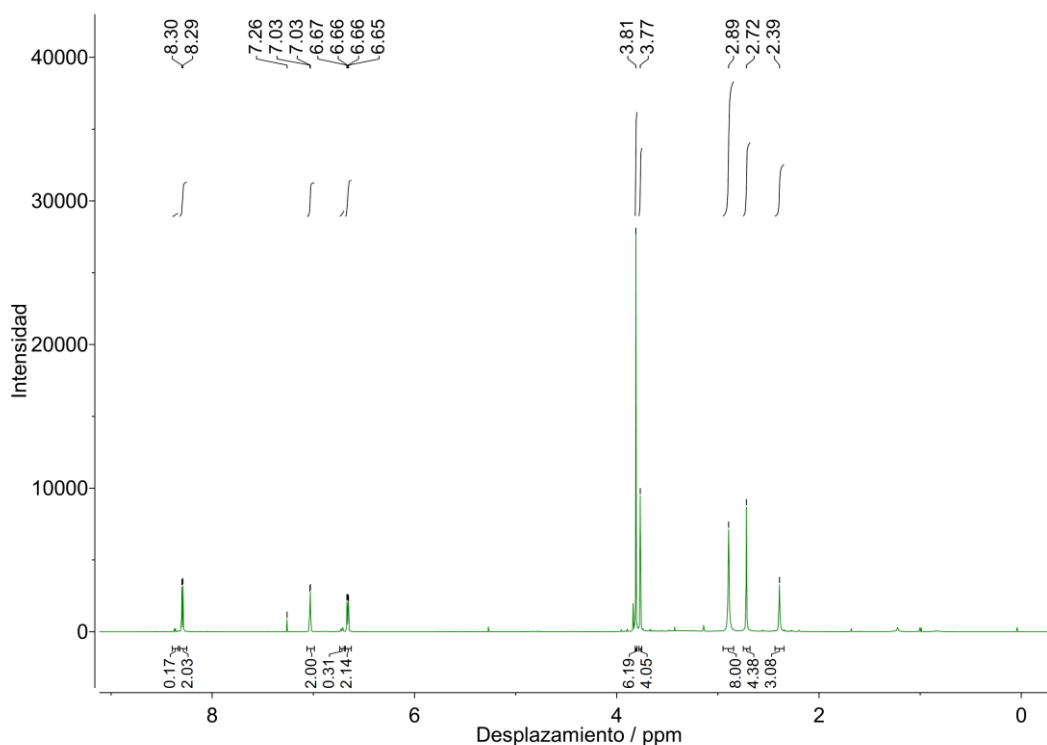
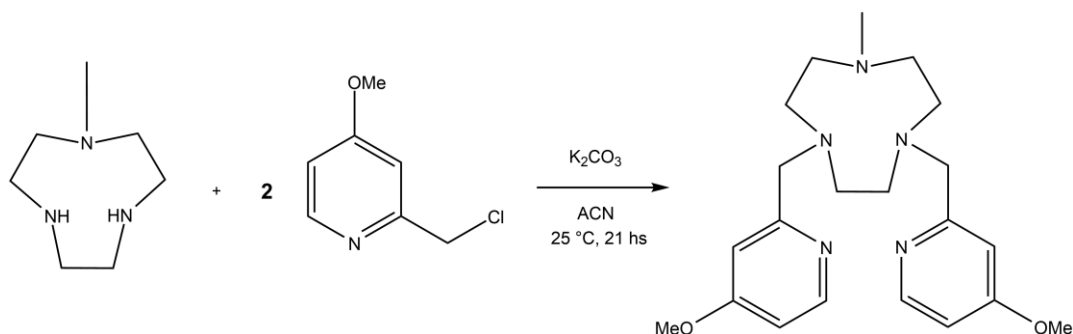


Figura 7.44. Espectro ¹H-RMN de la muestra de L⁵MeOpy colectada luego del intento de purificación mediante cromatografía en columna de alúmina.

2.7.2. Síntesis en medio orgánico

Considerando toda la experiencia de purificación, se buscó minimizar la fracción de subproductos optimizando directamente la síntesis, adaptándola desde otros procedimientos de bibliografía, pero esta vez en medio orgánico.^{302, 303} La motivación del cambio a una polaridad marcadamente menor del medio yace en el desarrollo de cargas involucrado en la obtención del subproducto indeseado, una vía de reacción que se ve más favorecida en medio acuoso. Se comenzó ensayando la síntesis en ACN utilizando K_2CO_3 (s) como base (**Esquema 7.20**), este procedimiento se describe a continuación. Se utilizó un exceso de Me[9]aneN₃ de forma tal de disminuir la probabilidad de trisustitución.

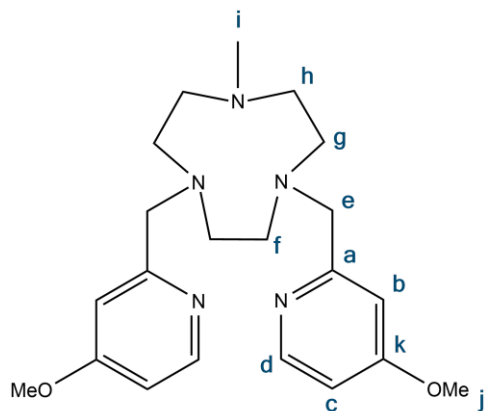


Esquema 7.20. Síntesis de L⁵MeOpy en medio orgánico.

Se pesaron 430 mg de Me[9]aneN₃ ca. 97% (2,9 mmol) y 750 mg de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina (4,76 mmol) en sendos viales, que se cerraron bajo atmósfera de Ar. En ambos se prepararon soluciones con ACN destilado y seco, obteniendo 10 mL de solución incolora de Me[9]aneN₃ y 20 mL de solución amarilla de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina. Se pesaron 2,11 g de K_2CO_3 (15,3 mmol) en un balón de Schlenk de 100 mL junto a un agitador magnético. Bajo flujo de Ar se agregó la solución de Me[9]aneN₃ y se agitó la suspensión blanca por 10 minutos. Luego se agregó gota a gota la solución de piridina sustituida durante 20 minutos, también bajo un flujo suave de Ar. La mezcla anaranjada se dejó agitando a temperatura ambiente y se siguió la reacción por CCD en sílica. A las 5 h aún se observaba 2-(clorometil)-4-metoxipiridina, por lo que se dejó agitando durante la noche. Al día siguiente la mezcla se había tornado amarilla. Transcurrido un total de 21 h, se verificó la ausencia de este reactivo. Se filtró la mezcla y se evaporó a presión reducida, obteniéndose un aceite color ámbar. Se disolvió en 40 mL de $CHCl_3$ y se extrajo con 3 × 10 mL de NaOH(ac) 0,2 M. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida, obteniendo 1,00 g de un aceite ámbar, que se caracterizó mediante RMN (¹H, ¹³C y DEPT-135) y ESI-MS, observando que se encontraba impurificado con el subproducto trisustituido.

Como no se logró purificar de forma satisfactoria el ligando, se continuó de todos modos con la síntesis del nitrosilo de hierro buscado, en vistas de purificar el complejo final en pasos posteriores. La presencia del subproducto trisustituido se consideró poco importante al respecto debido al probable impedimento estérico para la coordinación de Fe^{II} (por la geometría molecular esperada para un amonio cuaternario). Sin embargo, debió estimarse la pureza de la muestra para proseguir con la síntesis del complejo, para lo cual se comparó el área absoluta de la señal correspondiente a H_a en L⁵MeOpy (a 8,31 ppm) con la de la análoga del producto trisustituido (a 8,36 ppm). Se estimó una pureza del 88,5 % en moles (85,4 % en masa).

RMN. Señales ^1H (500 MHz, **Figura 7.45**): δ 8,31 (d, $J_{cd} = 5,7$ Hz, 2H, H_d), 7,09 (d, $J_{bc} = 2,6$ Hz, 2H, H_b), 6,67 (dd, $J_{cd} = 5,7$ Hz, $J_{bc} = 2,6$ Hz, 2H, H_c), 3,83 (s, 6H, H_i), 3,79 (s, 4H, H_e), 2,93 – 2,82 (m, 8H, $\text{H}_f + \text{H}_g$), 2,77 (s, 4H, H_h), 2,36 (s, 3H, H_j). Señales ^{13}C (126 MHz, **Figura 7.46**): δ 166,3 (C_k), 162,5 (C_a), 150,2 (C_d), 108,7 (C_b), 108,6 (C_c), 65,1 (C_e), 56,9 ($\text{C}_{f/g/h}$), 56,4 ($\text{C}_{f/g/h}$), 56,3 ($\text{C}_{f/g/h}$), 55,2 (C_i), 46,6 (C_j). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.47**): δ 150,2 (C_d), 108,7 (C_b), 108,6 (C_c), 65,1 (C_e), 56,9 ($\text{C}_{f/g/h}$), 56,4 ($\text{C}_{f/g/h}$), 56,3 ($\text{C}_{f/g/h}$), 55,2 (C_i), 46,6 (C_j). Los espectros COSY (**Figura 7.48**) y HMQC (**Figura 7.49**) permitieron la asignación parcial de señales. **ESI-MS** (**Figura 7.50**). $m/z = 386,3$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), impurificado con producto trisustituido ($m/z = 507,3$ como M^+).



Esquema 7.21. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de L^5MeOpy (1,4-bis(4-metoxipiridin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano).

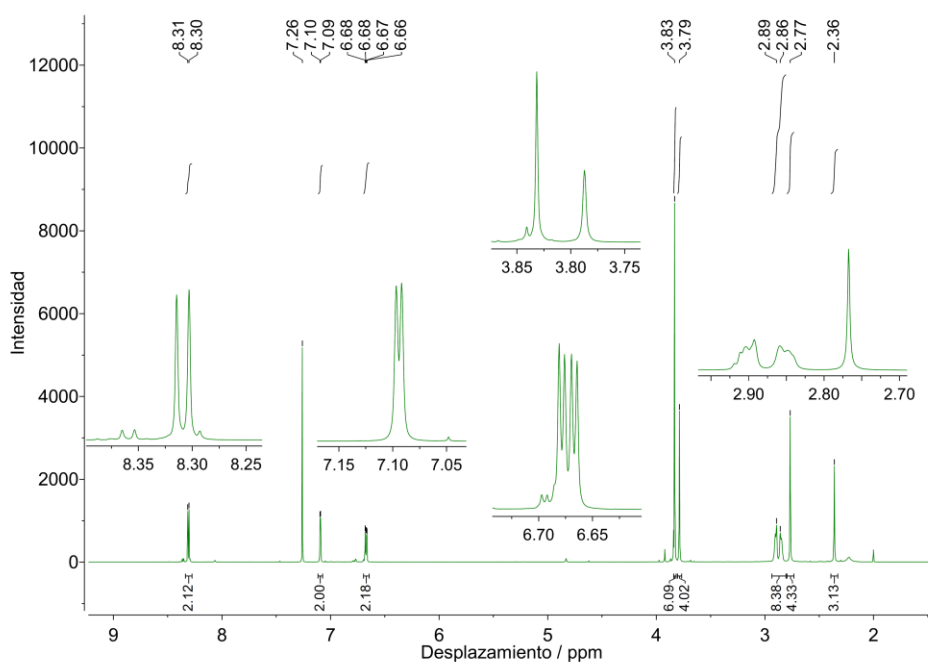


Figura 7.45. Espectro ^1H -RMN de la muestra de L^5MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico.

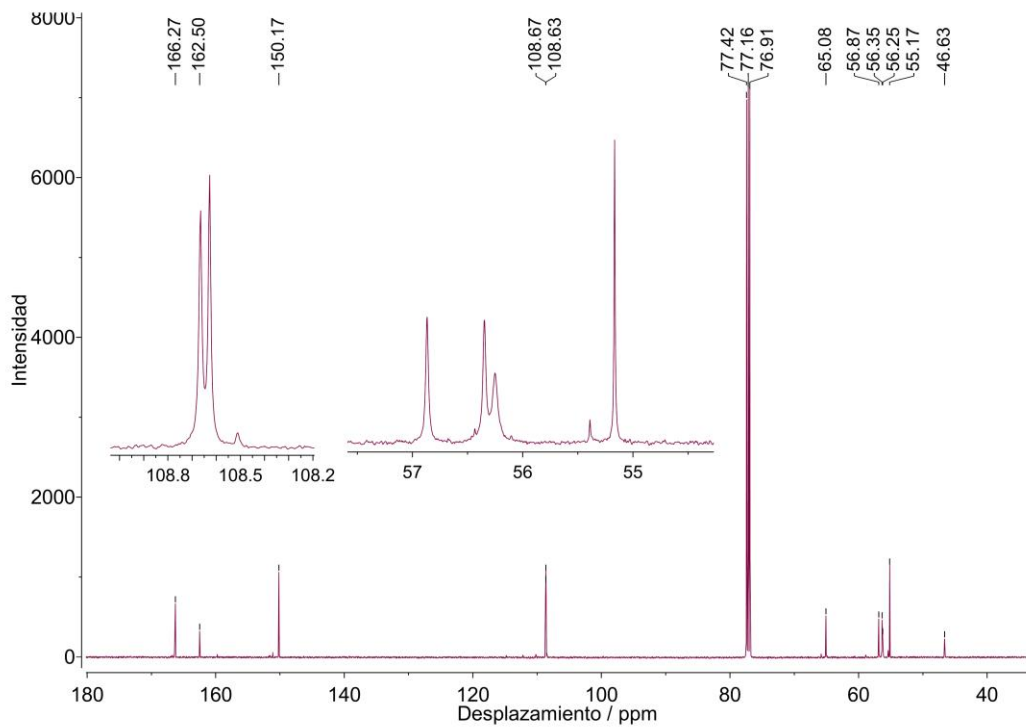


Figura 7.46. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) de la muestra de L^5MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl_3 .

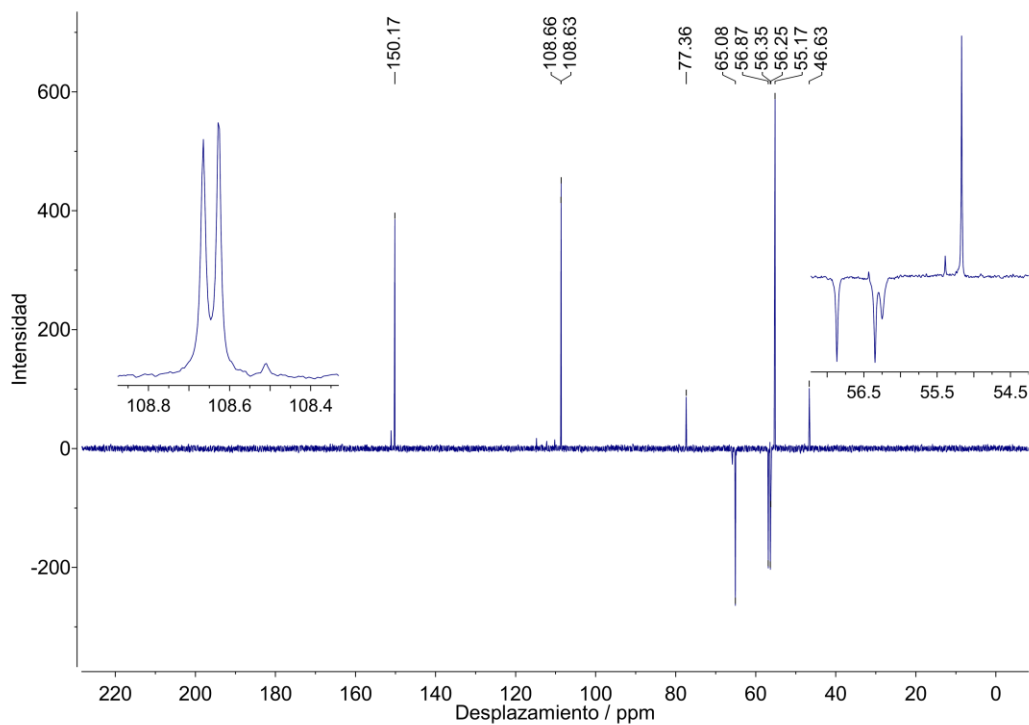


Figura 7.47. Espectro DEPT (126 MHz) de la muestra de L^5MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl_3 .

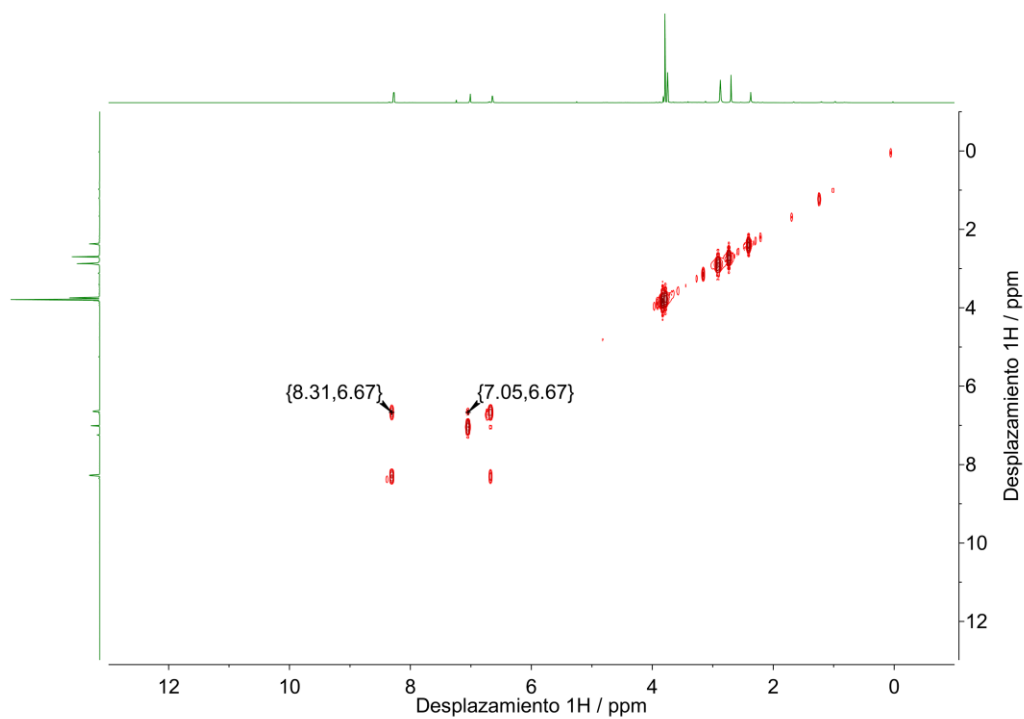


Figura 7.48. Espectro COSY (¹H,¹H) de la muestra de L⁵MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl₃.

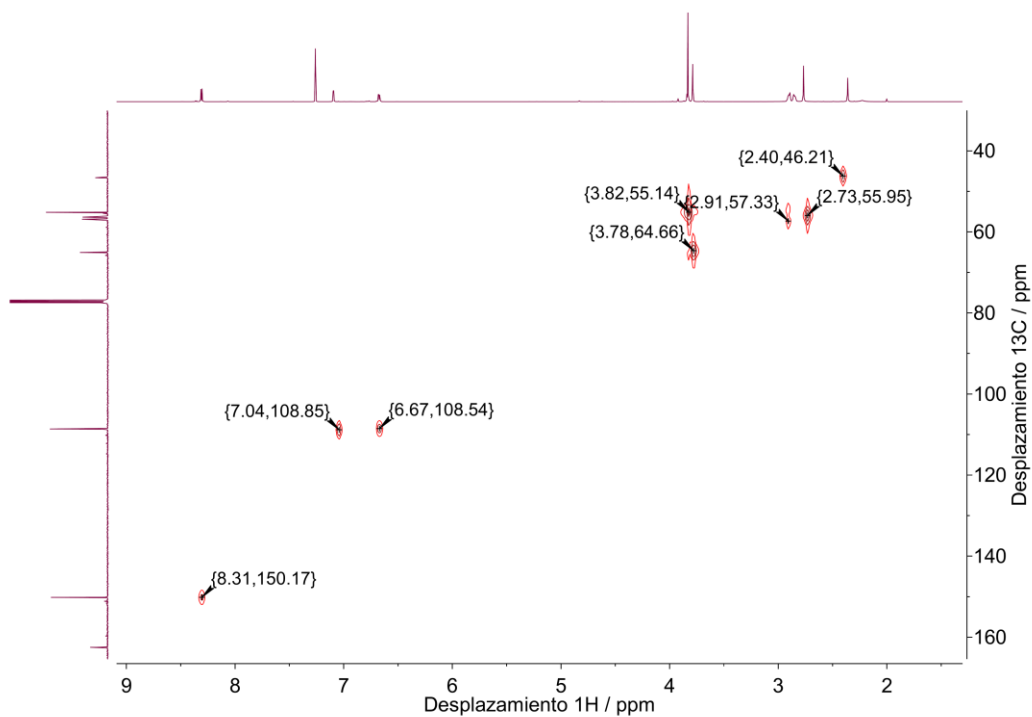


Figura 7.49. Espectro HMBC (¹H,¹³C) de la muestra de L⁵MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico, en CDCl₃.

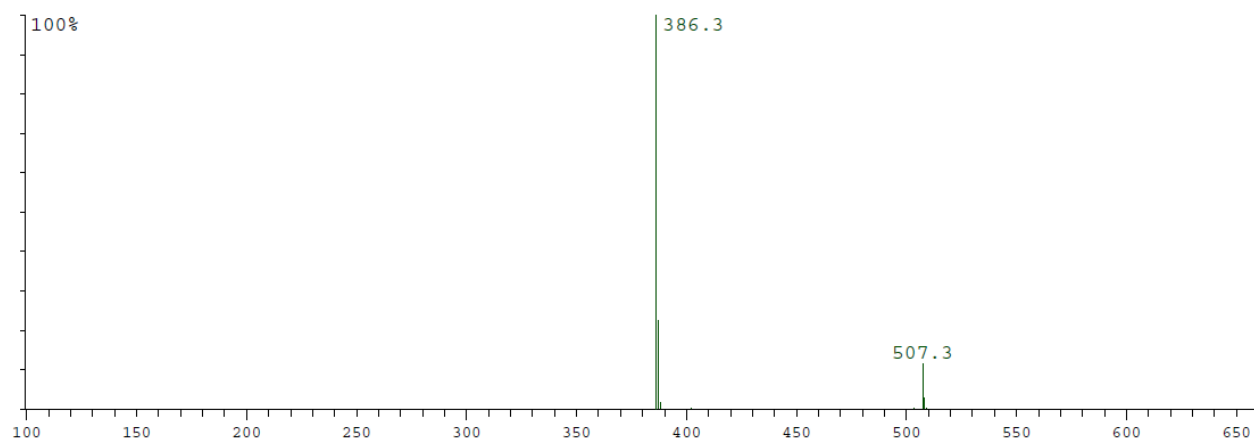
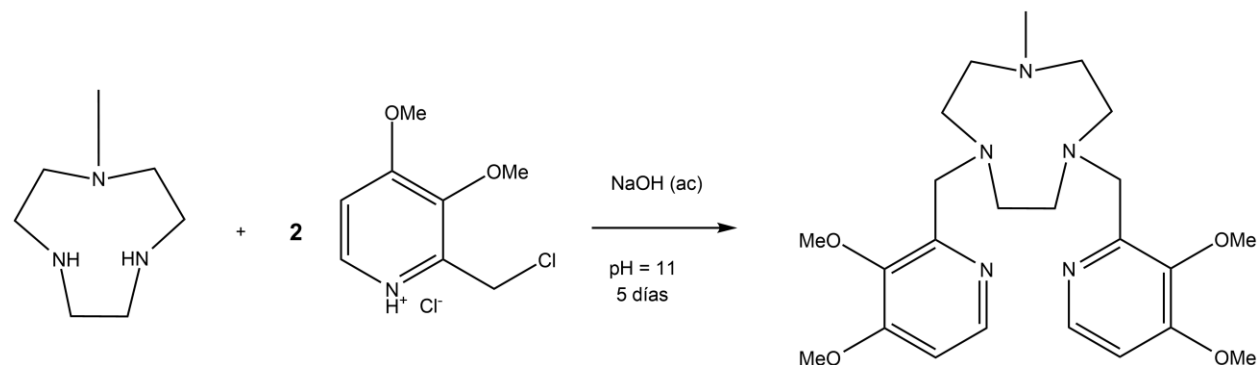


Figura 7.50. Espectro ESI-MS en MeOH+DCM (modo positivo) de la muestra de L⁵MeOpy obtenida directamente a partir de la síntesis en medio orgánico.

2.8. Síntesis de 1,4-bis((3,4-dimetoxipiridin-2-il)metil)-7-metil-1,4,7-triazaciclono-nano (L⁵dMeOpy)

La síntesis de este ligando se basó en procedimientos similares a los anteriores. El primer intento, al igual que en el caso de L⁵MeOpy, se llevó a cabo en medio acuoso. Para esto se partió directamente de Me[9]aneN₃ y el clorhidrato de 2-(clorometil)-3,4-dimetoxipiridina, realizando un procedimiento similar al de la síntesis del ligando L⁵MeOpy, descripto a continuación.



Esquema 7.22. Primer intento de obtención de L⁵dMeOpy, mediante sustitución en medio acuoso.

Se pesaron 1,28 g de Me[9]aneN₃ ca. 97 % (8,9 mmol), se disolvieron en 30 mL de agua desionizada de resistividad 18,2 MΩ cm⁻¹ y se transfirieron a un balón de 250 mL de dos bocas con buzo. Se pesaron 4,13 g de clorhidrato de 2-(clorometil)-3,4-dimetoxipiridina (97%, *abcr*, 17,9 mmol) y se disolvieron en otros 30 mL de agua en un recipiente separado, obteniendo una solución anaranjada de pH ≈ 3. La solución de la piridina sustituida se agregó gota a gota bajo agitación a la solución de Me[9]aneN₃, observándose la formación de un precipitado blanco. Se utilizaron 10 mL más de agua para llevar a cabo una transferencia cuantitativa. Se agregaron ~ 2 mL de NaOH 2 M gota a gota y manteniendo la agitación. El precipitado se redisolvió y el pH resultó 5. Luego se agregaron 7 mL más de a pequeñas porciones, controlando el pH constantemente. Finalmente se obtuvo una solución anaranjada de pH = 11.

Se acopló el balón a un refrigerante (tapando la segunda boca) y se dejó agitando por 5 días, monitoreando y ajustando el pH a 11, cada 1,5 a 2 h durante el día, en cada jornada. A medida que transcurrió el tiempo la solución se fue tornando amarilla. Finalmente se obtuvo una solución ámbar que se extrajo con 5 × 25 mL de CHCl₃ (99+%; 0,75% EtOH) luego de ajustar a pH = 13. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se llevó a seco, obteniendo un aceite anaranjado (**A**). Este residuo se ensayó en CCD, encontrando que se trataba de una mezcla con dos componentes principales que revelaban dando manchas azul oscuro (**1**) y turquesa (**2**) con CuSO₄. En alúmina la mezcla no pudo resolverse adecuadamente, pero en sílica sí (en la **Tabla 7.4** se detallan las condiciones de corrida y los resultados).

Tabla 7.4. Condiciones de corrida de CCDs de la muestra **A**.

Condiciones de la CCD	R _f (1 , azul con Cu ²⁺)	R _f (2 , turquesa con Cu ²⁺)
Alúmina (10% MeOH en DCM + Et ₃ N)	0,7	0,8
Alúmina (2% MeOH en DCM)	0,2	0,3
Sílica (DCM:MeOH 7:3)	0,05	0,67

Para identificar a estos dos componentes mayoritarios se analizó la muestra **A** por ESI-MS (**Figura 7.51**). Mediante este análisis se supo que se trataba de una mezcla del producto deseado ($m/z = 446,3$, [M+H]⁺) con el producto trisustituido ($m/z = 597,3$, M⁺), entre otras impurezas. No se hallaron señales correspondientes a 2-(clorometil)-3,4-dimetoxipiridina.

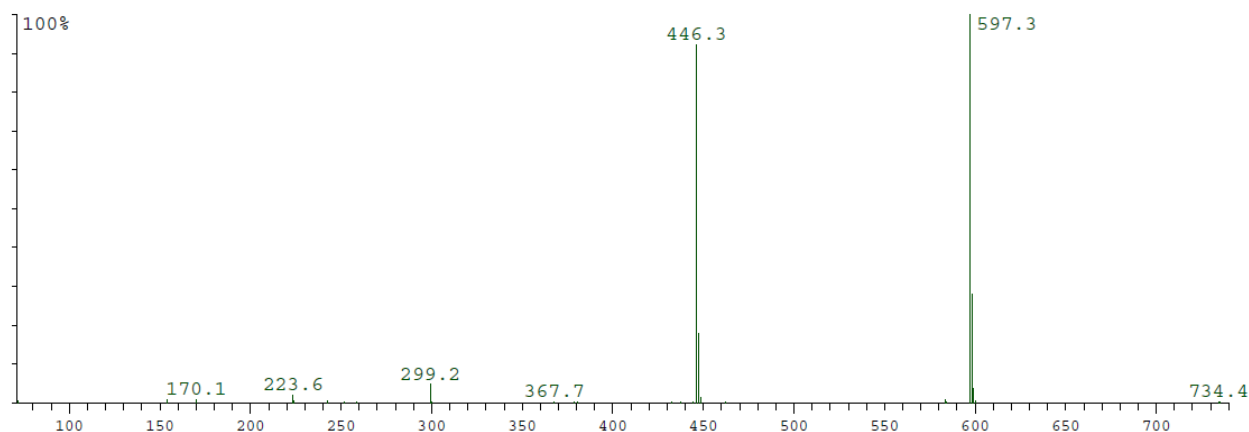


Figura 7.51. Espectro ESI-MS en DCM + MeOH (modo positivo) de la muestra **A**.

Para confirmar que **1** era el producto deseado, lo cual se sospechaba por la fuerte coloración azul en presencia de Cu²⁺, se llevó a cabo un experimento cualitativo de separación en microcolumna. Se sembró la muestra **A** en una columna de silicagel 60 G Merck (0,040 – 0,063 mm o malla ASTM 230-400) en pipeta Pasteur, eluyendo con DCM / EtOH 8:2. Únicamente eluyó el compuesto **2**, identificado mediante CCD. Para confirmar su identidad, se analizó mediante ESI-MS (**Figura 7.52**), encontrándolo prácticamente puro ($m/z = 597,3$).

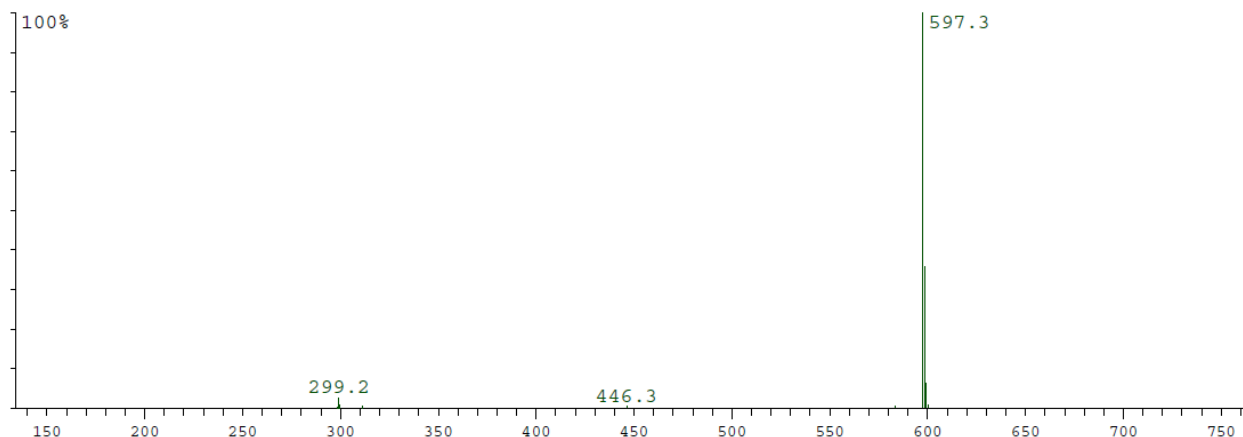


Figura 7.52. Espectro ESI-MS en MeOH (modo positivo) de **2**.

Como la mezcla **A** era mayoritariamente bicomponente, se confirmó indirectamente que el compuesto que da coloración azul oscuro con Cu^{2+} era efectivamente **1** (el ligando deseado), mientras que la mancha turquesa correspondía a **2** (el producto trisustituido). Resulta un caso análogo al presentado en los ensayos por CCD de la sección anterior (síntesis de L^5MeOpy), donde se había supuesto esta misma asociación de colores. Llamativamente, este resultado fue contrario a lo esperado para dos moléculas que presentan tipos de interacciones similares con la fase estacionaria a menos de la contribución electrostática en **2** (cargada positivamente), que en todo caso sería más retenida por la fase estacionaria considerando esta interacción adicional. Una posible explicación yace en la geometría molecular para estos compuestos; en **2** las interacciones netas por enlace de H con la fase estacionaria deben ser menos significativas que en **1** debido al impedimento estérico. Lamentablemente, no pudo eluirse **1** de la microcolumna para la confirmación directa de identidad, ni aun en condiciones drásticas usando MeOH puro o H_2O como eluyentes.

Habiendo resuelto la mezcla, se utilizó entonces una estrategia de purificación del *bulk* basada en el lavado con solución básica. Para ello se disolvió el residuo **A** en CHCl_3 obteniendo una solución ámbar, la cual se extrajo con 2×15 y 1×10 mL de NaOH 0,2 M. La fase orgánica amarillenta se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se llevó a seco, obteniéndose 4,42 g de un aceite anaranjado. Sin embargo, un ensayo por CCD en sílica mostró que este producto aún se encontraba impuro.

Se llevó a cabo un intento de purificación en columna de alúmina. Para ello se preparó una columna de $24 \times 2,5$ cm en alúmina B súper I y, una vez sembrada la muestra (en pastilla), se comenzó a eluir con DCM puro. Luego se fue aumentando la polaridad en intervalos de aproximadamente 0,5 % MeOH, colectando varias fracciones en cada nuevo aumento de polaridad, y controlando por CCD (revelados mediante UV y Cu^{2+}). Se colectaron las fracciones que únicamente contenían **1** bajo estos revelados (eluidas con MeOH 4 – 4,5 %) y se llevaron a seco. Se obtuvieron 194,8 mg de un residuo que se caracterizó por RMN (**Figura 7.54**) y ESI-MS (**Figura 7.53**), encontrando una mayor pureza, aunque la muestra aun presentaba producto trisustituido. Las señales de RMN indicadas más adelante son las que pertenecen al compuesto L^5dMeOpy . La mayor parte del *bulk* (el resto) se eluyó con un % apenas mayor de MeOH (aprox.

6 – 6,5 %) y se intentó su repurificación en una 2da columna, pero se observaron nuevas manchas en CCD, evidencias de degradación de la muestra.

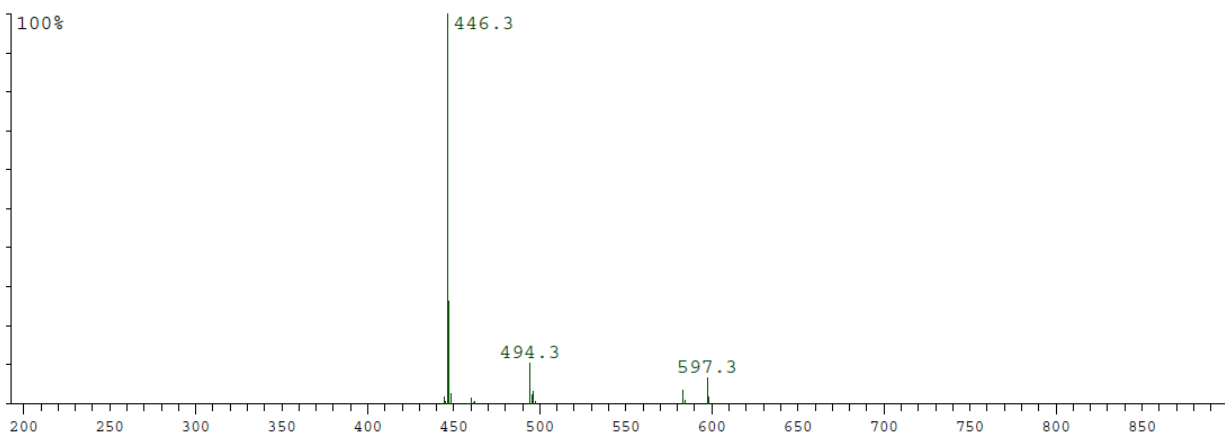
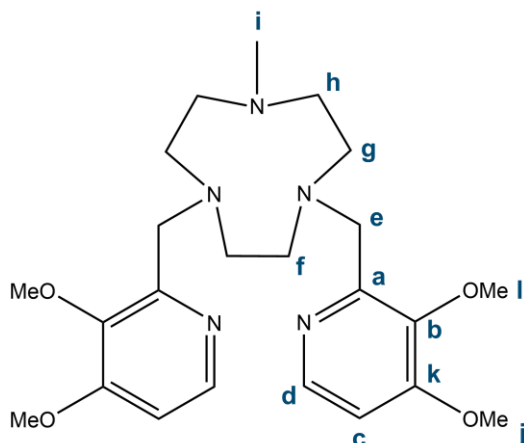


Figura 7.53. Espectro ESI-MS en DCM + MeOH (modo positivo) de la muestra de L⁵dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.



Esquema 7.23. Numeración para la asignación de señales de los espectros RMN de L⁵dMeOpy (1,4-bis((3,4-dimetoxipiridin-2-il)metil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano).

RMN. Señales ¹H (500 MHz, **Figura 7.54**): δ 8,19 (d, $J_{cd} = 5,6$ Hz, 2H, H_d), 6,73 (d, $J_{cd} = 5,6$ Hz, $J_{bc} = 2,6$ Hz, 2H, H_c), 3,88 (s, 6H, H_i), 3,83 (s, 6H, H_j), 3,79 (s, 4H, H_e), 2,90 – 2,85 (m, 4H, H_f), 2,74 (s, 8H, H_g + H_h), 2,30 (s, 3H, H_l). Señales ¹³C (126 MHz, **Figura 7.55**): δ 158,7 (C_k), 145,7 (C_a), 145,4 (C_d), 144,4 (C_b), 106,6 (C_c), 61,1 (C_j), 57,9 (C_e), 56,6 (C_{f/g/h}), 55,9 (C_{f/g/h}), 55,8 (C_{f/g/h}), 55,7 (C_i), 46,2 (C_l). Señales DEPT-135 (126 MHz, **Figura 7.56**): 145,4 (C_d), 106,6 (C_c), 61,1 (C_j), 57,9 (C_e), 56,6 (C_{f/g/h}), 55,9 (C_{f/g/h}), 55,8 (C_{f/g/h}), 55,7 (C_i), 46,2 (C_l). La señal a 5,29 ppm (¹H) / 53,6 ppm (¹³C) pertenece a DCM. Los espectros COSY (**Figura 7.57**) y HMQC (**Figura 7.58**) permitieron la asignación parcial de señales.

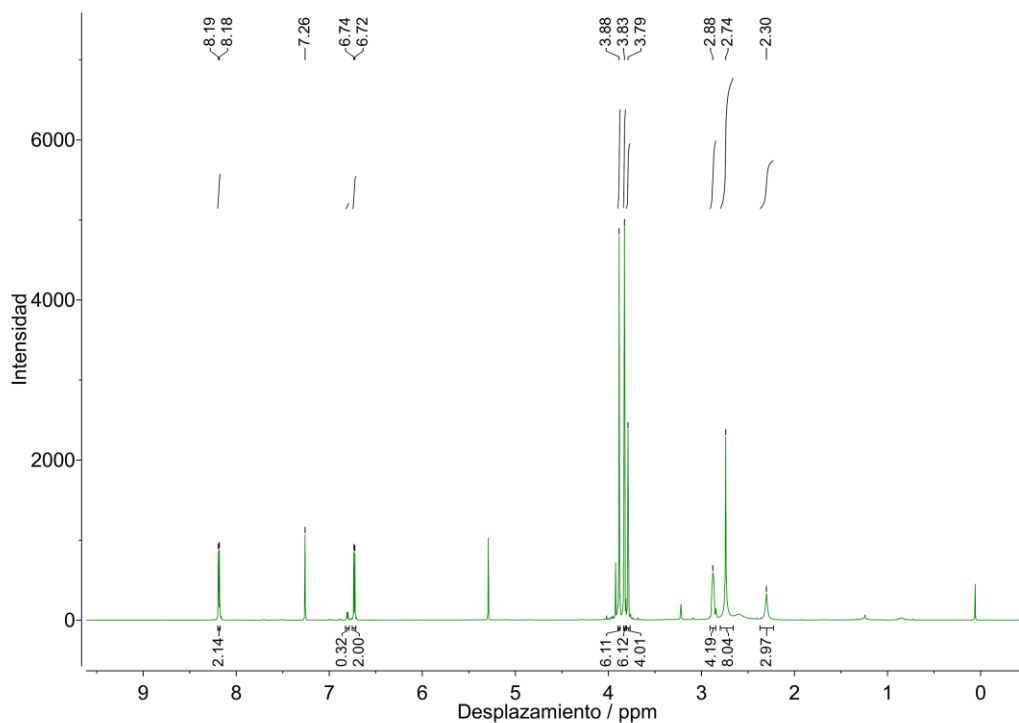


Figura 7.54. Espectro ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) de la muestra de L⁵dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.

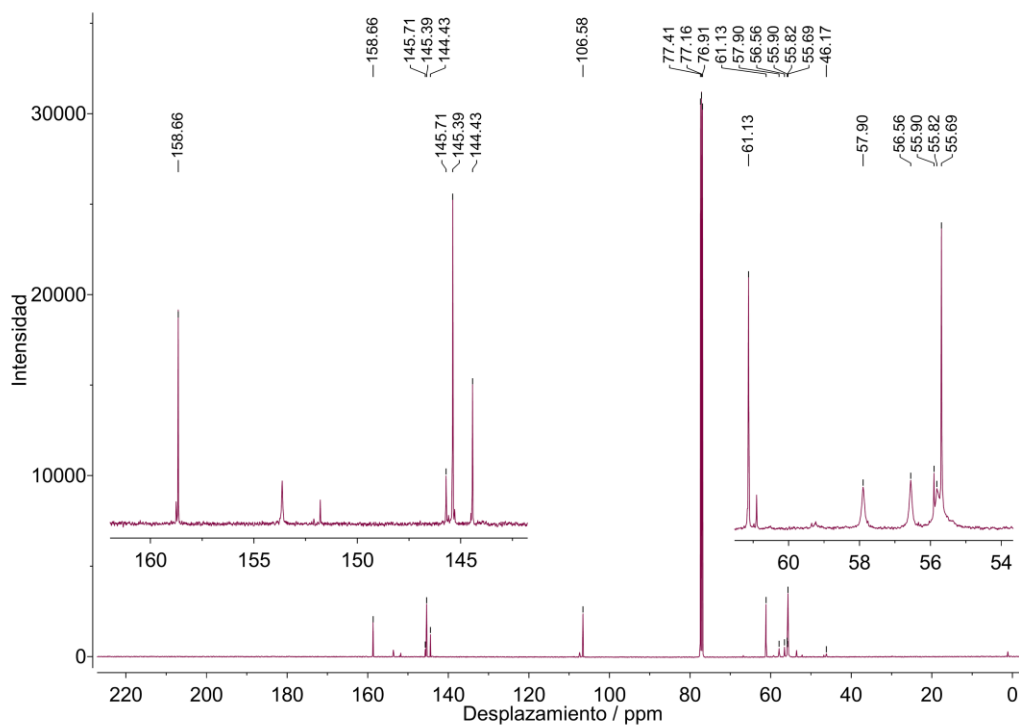


Figura 7.55. Espectro ¹³C-RMN (126 MHz, CDCl₃) de la muestra de L⁵dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.

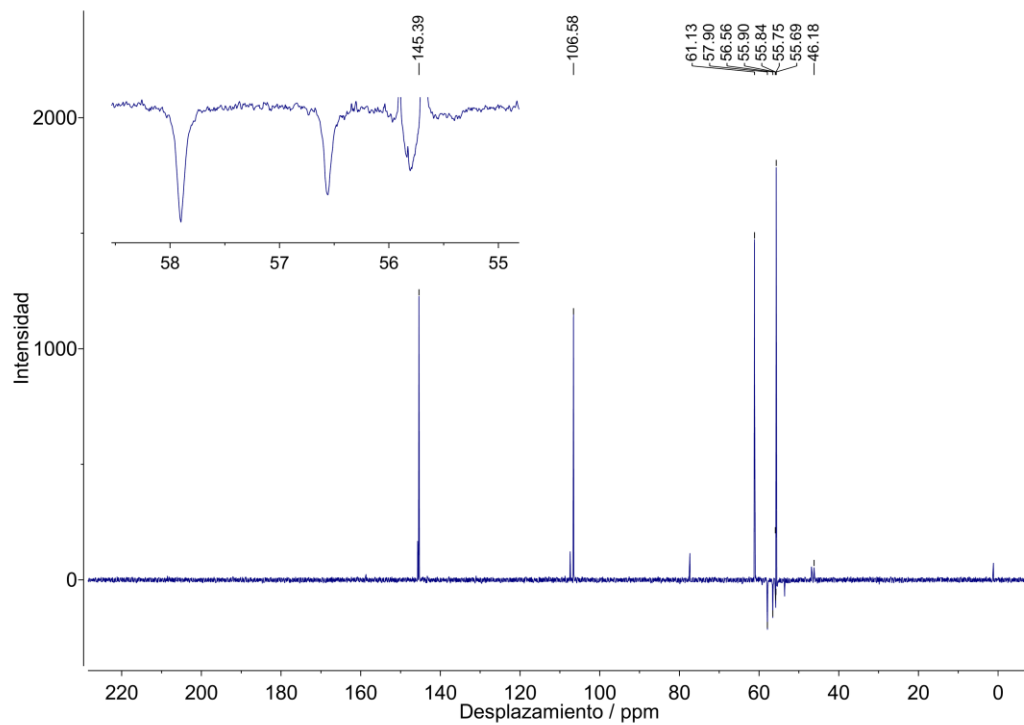


Figura 7.56. Espectro DEPT (126 MHz, CDCl₃) de la muestra de L⁵dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.

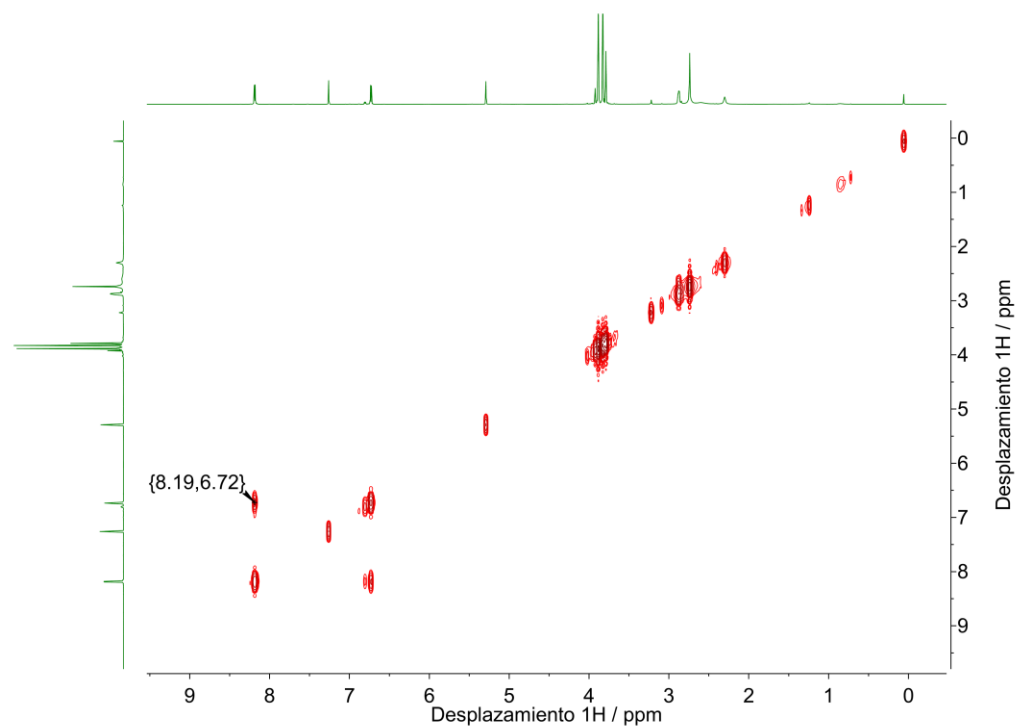


Figura 7.57. Espectro COSY (¹H, ¹H) en CDCl₃ de la muestra de L⁵dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.

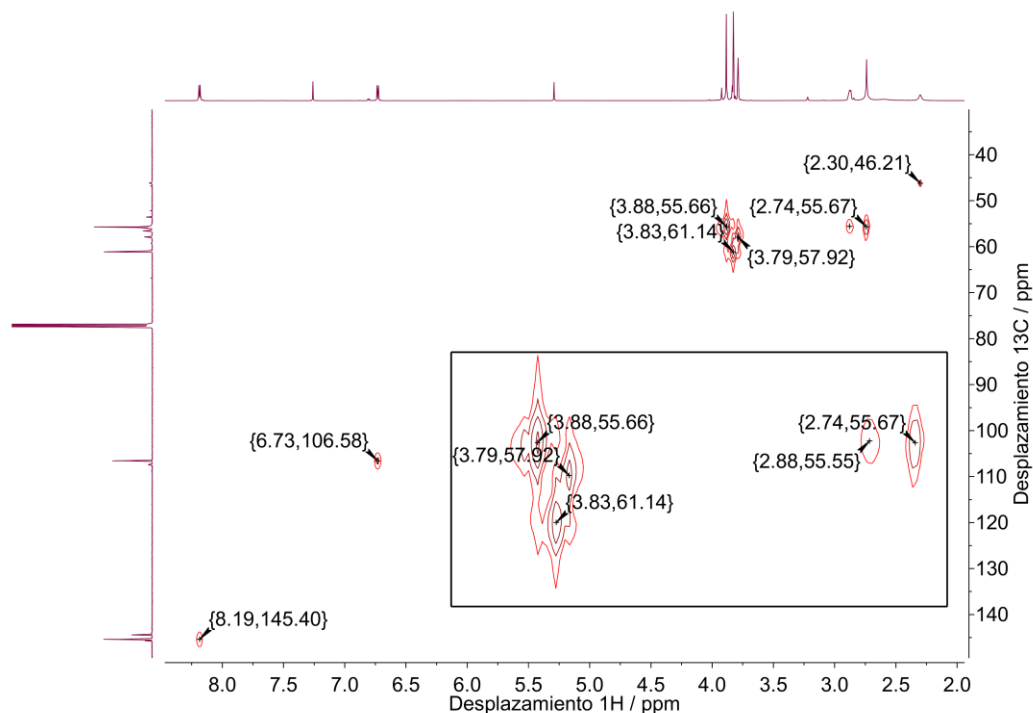


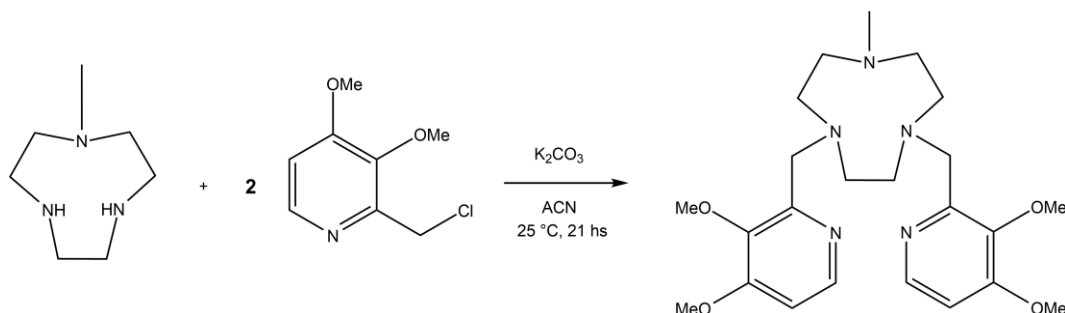
Figura 7.58. Espectro HMQC (^1H , ^{13}C) en CDCl_3 de la muestra de L^5dMeOpy cromatografiada en columna de alúmina.

Para explorar una vía de síntesis en medio orgánico, se intentó una estrategia similar a la utilizada en la síntesis de 1,4-bis(4-metoxipiridin-2-ilmetil)-7-metil-1,4,7-triazaciclononano, según se resume en el **Esquema 7.24**. Para esto fue necesario primero liberar la piridina sustituida a partir del clorhidrato. El procedimiento se describe a continuación.

En un Erlenmeyer de 300 mL se pesaron 5,5 g de clorhidrato de 2-(clorometil)-3,4-dimetoxipiridina (97 %, *abcr*) y se disolvieron en 25 mL de agua desionizada. Se obtuvo una solución anaranjada. Se preparó una solución de NaOH disolviendo 1,31 g en 15 mL de agua desionizada y se agregó gota a gota bajo agitación a la solución a neutralizar. Inicialmente se formó un precipitado blanco que se redisolvió rápidamente, luego se observó la separación de una fase anaranjada de la fase acuosa. La mezcla se extrajo con 5×25 mL CHCl_3 y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se llevó a seco evaporando a presión reducida. Se obtuvieron 4,63 g (99,5%) de un aceite anaranjado que se caracterizó por CCD mediante revelado UV 254 nm ($R_f = 0,48$ en hexano:AcOEt 1:1) y se almacenó en freezer a -30 °C. Luego de una semana se observó que el producto había cristalizado en grandes agujas incoloras.

Para sintetizar el ligando, se pesaron 486 mg de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ ca. 97% (3,3 mmol) y 1,03 g de 2-(clorometil)-3,4-dimetoxipiridina (5,5 mmol) en sendos viales, que se cerraron bajo atmósfera de Ar. En ambos se prepararon soluciones con ACN destilado y seco, obteniendo 10 mL de solución incolora de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ y 20 mL de solución anaranjada de 2-(clorometil)-3,4-dimetoxipiridina. Se pesaron 2,21 g de K_2CO_3 (16,0 mmol) en un balón de Schlenk de 100 mL junto a un agitador magnético. Bajo flujo de Ar se agregó la solución de $\text{Me}[9]\text{aneN}_3$ y se agitó la suspensión blanca por 10 minutos. Luego se agregó gota a gota la solución de piridina sustituida durante 20

minutos, también bajo un flujo suave de Ar. La mezcla anaranjada se dejó agitando a temperatura ambiente y se siguió la reacción por CCD en sílica. A las 5 h aún se observaba la presencia de 2-(clorometil)-4-metoxipiridina, por lo que se dejó agitando durante la noche. Por CCD también se evidenció la formación concomitante de **2**. Al día siguiente se evidenció la ausencia de la piridina sustituida, por lo que la reacción había finalizado. Se filtró la mezcla y se evaporó la fase orgánica. El residuo se redisolvió en 40 mL de CHCl_3 y se extrajo con 3×11 mL de $\text{NaOH}(\text{ac})$ 0,2 M. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida, obteniendo 1,35 g de un aceite ámbar, que se caracterizó mediante RMN (^1H , ^{13}C y DEPT-135) y ESI-MS, encontrando que se encontraba impurificado con el subproducto trisustituido.



Esquema 7.24. Síntesis de L^5dMeOpy en medio orgánico.

Análogamente a lo sucedido con L^5MeOpy , no se logró purificar de forma satisfactoria a L^5dMeOpy . Nuevamente se decidió continuar con la síntesis del nitrosilo de hierro, considerando que su posterior purificación del medio de reacción no revestiría mayores dificultades al hipotetizar que la impureza trisustituida probablemente no pueda coordinarse a Fe^{II} por impedimento estérico. Para la síntesis de complejo se utilizó la fracción de ligando que había sido obtenida mediante la reacción del **Esquema 7.22**. Para utilizarla, también debió estimarse la pureza de la muestra, ahora comparando el área absoluta de la señal correspondiente a H_c en L^5dMeOpy (a 6,73 ppm) con la de la análoga del producto trisustituido (a 6,80 ppm). Se estimó una pureza del 86,1 % en moles (82,2 % en masa).

3. Síntesis de complejos

3.1. *cis*- $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$

Se siguió un procedimiento de literatura³⁰⁴ para sintetizar este precursor, útil para la síntesis de $\text{Ru}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{Cl}_3$ y de los complejos de rutenio con ligandos pentadentados. Esta síntesis representa un procedimiento mejorado respecto de uno anterior,³⁰⁵ siendo menos tedioso y más conveniente y reproducible. El paso clave es el reflujo preliminar de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comercial en EtOH mediante el cual, por un lado, se evita el tener que usar grandes cantidades de dmsO para luego evaporarlo, y por otro, se realiza un tratamiento previo del reactivo crudo, purificándolo en algún grado. La experiencia se redacta a continuación.

Se reflujo una mezcla de 2,01 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (7,69 mmol con $x \sim 3$) y 50 mL de EtOH absoluto durante 3 h en un balón de 100 mL. Inicialmente marrón, la mezcla cambió a color verde oscuro. Se filtró la mezcla, descartando un sólido negro. El filtrado verde oscuro se evaporó a presión reducida en otro balón de 100 mL, obteniendo un residuo espeso verde oscuro, casi negro, el cual se disolvió en 8 mL de dmsO purificado a través del sistema *PureSolv™ Micro*. Se agregó un bazo

magnético y se calentó a 150 °C. Al cabo de un par de minutos, la mezcla ya era anaranjada, y al pasar 10 minutos, ya había comenzado a precipitar un sólido amarillo. A las 2 h se obtuvo una mezcla de sólido amarillo y solución anaranjada. Luego de dejar llegar a temperatura ambiente, se agregaron 60 mL de acetona, observando la precipitación masiva de producto. Se dejó a 20 °C por un día y se filtró a través de membrana de Nylon, lavando con acetona (3 × 5 mL) y posteriormente secando al vacío. Se obtuvieron 3,16 g (85,7 %) de un sólido microcristalino amarillo brillante que se utilizó directamente en las preparaciones subsiguientes.

3.2. Ru(tpm)Cl₃

En un balón de 500 mL se suspendieron 1,154 g (4,07 mmol) de RuCl₃·4,2H₂O y 0,882 g (4,12 mmol) de tpm en 180 mL de EtOH absoluto. La mezcla color pardo oscuro se aclaró durante 4 h de reflujo, obteniéndose un color marrón claro. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se almacenó en freezer por 2 noches. Se pasó a través de un filtro de vidrio fritado y membrana de Nylon, lavando el sólido con porciones sucesivas de EtOH absoluto, acetona y éter helados. El sólido marrón se secó al vacío, obteniéndose 1,223 g (67 %) de Ru₂tpmCl₃·1,5H₂O, que se utilizaron directamente en las preparaciones subsiguientes. Señales más intensas en IR (pastilla KBr): 772, 858, 991, 1060, 1093, 1227, 1243, 1272, 1407, 2968, 3120 cm⁻¹.

3.3. [Ru(tpm)(bpy)(NO₂)](ClO₄) {[6-NO₂](ClO₄)}

Se suspendieron 301 mg de Ru₂tpmCl₃·1,5H₂O (0,671 mmol) y 148,2 mg de 2,2'-bipiridina (0,949 mmol) en 30 mL de agua desionizada dentro de un balón de Schlenk de 50 mL, junto a 2,5 g de Zn(Hg) y un buzo magnético. La mezcla reflujo bajo Ar a lo largo de 2 h (T_{baño} = 105 °C) con agitación constante. Al cabo de pocos minutos la suspensión marrón se tornó verde oscura, para luego adquirir coloración rojiza oscura. Se filtró en caliente a través de un embudo fritado para luego agregar lentamente 1,33 g de NaClO₄ previamente disueltos en la mínima cantidad de agua desionizada, obteniéndose un precipitado rojo oscuro. La mezcla se enfrió en un baño de hielo y se filtró a través de una membrana de Nylon, se lavó el sólido con gotas de agua desionizada fría y se secó al vacío. Se obtuvieron en total 434,1 mg del precursor, que puede ser acuo o cloro complejo, o una mezcla de ambos (**Esquema 3.3**). 372,9 mg (0,542 mmol como acuo complejo) se suspendieron en 40 mL de agua desionizada y desoxigenada junto a 2 g de NaNO₂ (29,0 mmol), para luego reflujo la mezcla bajo Ar por 8 h manteniéndola protegida de la luz. A lo largo de este tiempo se evaluó el avance de la reacción por espectrofotometría UV-vis hasta espectro constante). Se obtuvo un precipitado marrón-rojizo. Se repitió la operación de filtrado en frío anterior y secado al vacío, obteniéndose 242,7 mg del producto (59 %). Análisis elemental para [Ru(tpm)(bpy)(NO₂)](ClO₄): C₂₀H₁₈N₉ClO₆Ru (616,94 g mol⁻¹); C, 38,9; H, 2,9; N, 20,4; valores encontrados: C, 39,4; H, 2,9; N, 20,4. IR (fragmento Ru-NO₂): ν_{as} = 1340 cm⁻¹; ν_s = 1305 cm⁻¹ (estiramientos); δ_s = 863 cm⁻¹; ω = 623 cm⁻¹ (pastilla de KBr). UV-vis: λ_{max}/nm [log (ε/M⁻¹cm⁻¹)], en ACN: 231 (sh) [4,12], 243 (sh) [4,07], 253 (sh) [4,00], 289 [4,39], 325 (sh) [3,95], 399 (sh) [3,47], 421 [3,54], 469 (sh) [3,34]; en H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ (ac) 0,1 M (I = 1,0 M, NaCl): 230 (sh) [4,25], 252 (sh) [4,12], 286 [4,39], 356 [3,89], 405 (sh) [3,66], 451 (sh) [3,41]. ¹H-RMN (500 MHz, CD₃CN) δ 8,93 (d, J_{ke} = 0,7 Hz, 1H, H_k), 8,68 (ddd, J_{ab} = 5,7 Hz, J_{ac} = 1,5 Hz, J_{ad} = 0,9 Hz, 2H, H_a), 8,48 (ddd, J_{cd} = 8,2 Hz, J_{bd} = 1,3 Hz, J_{ad} = 0,9 Hz, 2H, H_d), 8,41 (dt, J_{ef} = 2,1 Hz, J_{eg} = J_{ke} = 0,7 Hz, 2H, H_e), 8,39 (dd, J_{fg} = 2,9 Hz, J_{eg} = 0,7 Hz, 2H, H_g), 8,30 (dd, J_{ij} = 2,9 Hz, J_{hj} = 0,7 Hz, 1H, H_j), 8,08 (ddd, J_{cd} = 8,2 Hz, J_{bc} = 7,6 Hz, J_{ac} = 1,5 Hz, 2H, H_c), 7,51 (ddd, J_{bc} = 7,6 Hz, J_{ab} = 5,7 Hz, J_{bd} = 1,3 Hz, 2H, H_b), 6,68 (m, 3H incluyendo J_{fg} = 2,9 Hz, J_{ef} = 2,1 Hz, J_{hi} = 2,2 Hz, J_{hj} = 0,7 Hz, H_f, H_h), 6,28 (dd, J_{ij} = 2,9 Hz, J_{hi} = 2,2

Hz, 1H, H_i). ¹³C-RMN (126 MHz, CD₃CN) δ 159,6 (C_i), 153,6 (C_a), 148,5 (C_e), 145,6 (C_h), 138,1 (C_c), 135,9 (C_j), 135,8 (C_g), 126,8 (C_b), 124,0 (C_d), 109,8 (C_f), 109,4 (C_i), 77,1 (C_k). Se obtuvieron monocristales rojos aptos para análisis por DRX por difusión de Et₂O hacia una solución de [Ru(tpm)(bpy)(NO₂)](ClO₄) en ACN.

3.4. [Ru(tpm)(bpy)(NO)](ClO₄)₃ {[6-NO](ClO₄)₃}

Se colocaron en un balón de Schlenk de 50 mL 246,3 mg de Ru₂tpmCl₃·1,5H₂O (0,549 mmol) y 86,8 mg de 2,2'-bipiridina (0,556 mmol), junto a 30 mL de agua desionizada, 2,2 g de Zn(Hg) y un bazo magnético. La mezcla marrón se agitó y reflujo bajo Ar por 3,5 h en total (T_{baño} = 104 °C), durante las cuales su color viró de un verde oscuro durante los primeros minutos a un rojizo oscuro. La mezcla de reacción se filtró en caliente a través de un embudo fritado y se agregó 1,00 g de NaNO₂ (14,5 mmol) al filtrado, que se protegió de la luz y se reflujo bajo Ar por 2 h más, tornándose marrón (este paso se monitoreó mediante espectrofotometría UV-vis hasta espectro constante). La mezcla de reacción se filtró en caliente nuevamente y luego se acidificó gota a gota con HClO₄ 70-72% hasta pH ≈ 1 bajo agitación. Un precipitado marrón se empezó a separar inmediatamente. Una vez concluido el agregado de ácido, la agitación se continuó por 15'. Luego se enfrió en baño de hielo y se filtró a través de una membrana de PTFE, se lavó el precipitado con gotas de agua desionizada helada y EtOH helado, y se secó al vacío. Rendimiento: 238,7 mg (54 %). Análisis elemental para [Ru(tpm)(bpy)(NO)](ClO₄): C₂₀H₁₈N₉Cl₃O₁₃Ru (799,84 g mol⁻¹); C, 30,0; H, 2,3; N, 15,8; valores encontrados: C, 30,3; H, 2,5; N, 15,7. IR: ν_{NO} = 1959 cm⁻¹ (pastilla de KBr); 1962 cm⁻¹ (solución en ACN). UV-vis: λ_{max}/nm [log (ε/M⁻¹cm⁻¹)], en HCl (ac) 0,01 M (I = 1,0 M, NaCl): 218 (sh) [4,56], 302 [4,08], 340 (sh) [3,62], 447 (sh) [2,81]. ¹H-RMN (500 MHz, CD₃CN) δ 9,54 (d, J_{hk} = 0,7 Hz, 1H, H_k), 8,84 (dd, J_{ab} = 8,0 Hz, J_{ac} = 1,2 Hz, 2H, H_a), 8,74 (dd, J_{fg} = 2,9 Hz, J_{eg} = 0,7 Hz, 2H, H_g), 8,65 (m, incluyendo J_{ab} = 8,0 Hz, J_{bc} = 6,3 Hz, J_{bd} = 2,9 Hz, J_{ef} = 2,7 Hz, J_{eg} = 0,7 Hz, 4H, H_b, H_e), 8,60 (m, incluyendo J_{cd} = 7,5 Hz, J_{bd} = 2,9 Hz, J_{ij} = 2,6 Hz, J_{hj} = 0,7 Hz, 3H, H_d, H_j), 7,95 (ddd, J_{cd} = 7,5 Hz, J_{bc} = 6,3 Hz, J_{ac} = 1,2 Hz, 2H, H_c), 7,04 (dt, J_{hi} = 2,8 Hz, J_{hj} = J_{hk} = 0,7 Hz, 1H, H_h), 6,97 (t, J_{fg} = 2,9 Hz, J_{ef} = 2,7 Hz, 2H, H_f), 6,50 (t, J_{hi} = 2,8 Hz, J_{ij} = 2,6 Hz, 1H, H_i). ¹³C-RMN (126 MHz, CD₃CN) δ 156,3 (C_i), 154,0 (C_d), 148,9 (C_b), 145,9 (C_e), 145,6 (C_h), 139,3 (C_g), 139,2 (C_j), 130,3 (C_c), 127,6 (C_a), 112,3 (C_f), 110,8 (C_i), 76,8 (C_k). Se obtuvieron monocristales de [Ru(tpm)(bpy)(NO)](ClO₄)₃·CH₃CN en forma de bastones amarillos aptos para análisis por DRX mediante difusión de Et₂O hacia una solución del complejo en ACN.

3.5. [Ru(tpm)(MeObpy)(NO₂)](ClO₄) {[7-NO₂](ClO₄)₃}

Se colocaron 158,0 mg de Ru₂tpmCl₃·1,5H₂O (0,352 mmol), 85,1 mg de 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (0,394 mmol) y 223,2 mg de ácido ascórbico (1,267 mmol) en un balón de Schlenk de 100 mL junto a un bazo magnético. Se agregaron bajo atmósfera de Ar 55 mL de una mezcla de EtOH/H₂O 75:25 desoxigenada por burbujeo de Ar. La mezcla, inicialmente marrón, fue reflujo bajo Ar por 2 h (T_{baño} = 105 °C), tornándose rojiza oscura. Transcurrido ese lapso, la mezcla de reacción se filtró en caliente a través de un embudo fritado, observando ausencia de sólido sobre el filtro. Se agregaron 2,1 mL de solución acuosa de NaClO₄ 3,3 M y se dejó llegar a temperatura ambiente sin cambios aparentes. Al enfriar luego en baño de hielo por 90' precipitó un sólido rojizo. El mismo se recogió filtrando a través de una membrana de nylon y se secó al vacío, obteniendo 199,2 mg de una mezcla de los complejos acuo y cloro (**Esquema 3.3**). Se utilizaron 166,1 mg de este sólido para continuar la síntesis hacia el nitrocomplejo, agregando 651 mg de NaNO₂ (9,44 mmol), 20 mL de una mezcla EtOH/H₂O 75:25 desoxigenada mediante purga con Ar y un bazo

magnético, en un balón de Schlenk de 50 mL. La suspensión rojiza oscura se refluyó por 2 h ($T_{\text{baño}} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$), cambiando a un color anaranjado-marrón (este paso se siguió mediante espectrofotometría UV-vis hasta espectro constante). Se filtró en caliente a través de un embudo fritado y el filtrado se dejó llegar a temperatura ambiente. Se agregó 1,0 mL NaClO_4 3,3 M, se evaporó la mezcla a presión reducida hasta 10 mL y se enfrió en un baño de hielo durante 30', filtrando luego a través de una membrana de Nylon y lavando el sólido con gotas de agua desionizada, EtOH absoluto y Et_2O (helados). Se obtuvieron 120,7 mg (61 %) de un sólido marrón anaranjado luego de secarlo al vacío. Se obtuvieron monocristales anaranjados de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{MeObpy})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ aptos para análisis por DRX por difusión de Et_2O hacia una solución del producto en ACN. Análisis elemental para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{MeObpy})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{ClO}_9\text{Ru}$ (695,00 g mol^{-1}): C, 38,0; H, 3,5; N, 18,1; valores encontrados: C, 38,3; H, 3,5; N, 18,1. IR (fragmento Ru- NO_2): $\nu_{\text{as}} = 1419\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}} = 1385\text{ cm}^{-1}$ (estiramientos); $\delta_{\text{s}} = 860\text{ cm}^{-1}$; $\omega = 625\text{ cm}^{-1}$ (pastilla de KBr). UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$], en ACN: 203 [4,73], 219 [4,69], 273 [4,38], 284 (sh) [4,34], 324 [4,12], 415 [3,62], 467 (sh) [3,44]; en $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (ac) 0,1 M ($I = 1,0$ M, NaCl): 218 [4,73], 271 [4,38], 280 (sh) [4,37], 362 [3,95], 438 (sh) [3,47]. ^1H -RMN (500 MHz, CD_3CN) δ 9,05 (m no resuelto, $J_{\text{dj}} = J_{\text{gj}} = 0,6\text{ Hz}$, 1H, H_{j}), 8,43 (d, $J_{\text{ab}} = 6,5\text{ Hz}$, 2H, H_{a}), 8,40 (dt, $J_{\text{de}} = 2,2\text{ Hz}$, $J_{\text{df}} = 0,8\text{ Hz}$, $J_{\text{dj}} = 0,6\text{ Hz}$, 2H, H_{d}), 8,37 (dd, $J_{\text{ef}} = 3,0\text{ Hz}$, $J_{\text{df}} = 0,8\text{ Hz}$, 2H, H_{f}), 8,30 (dd, $J_{\text{hi}} = 2,9\text{ Hz}$, $J_{\text{gi}} = 0,8\text{ Hz}$, 1H, H_{i}), 8,02 (d, $J_{\text{bc}} = 2,8\text{ Hz}$, 2H, H_{c}), 7,09 (dd, $J_{\text{ab}} = 6,5\text{ Hz}$, $J_{\text{bc}} = 2,8\text{ Hz}$, 2H, H_{b}), 6,70 (dt, $J_{\text{gh}} = 2,2\text{ Hz}$, $J_{\text{gi}} = 0,8\text{ Hz}$, $J_{\text{gj}} = 0,6\text{ Hz}$, 1H, H_{g}), 6,64 (dd, $J_{\text{ef}} = 3,0\text{ Hz}$, $J_{\text{de}} = 2,2\text{ Hz}$, 2H, H_{e}), 6,29 (dd, $J_{\text{hi}} = 2,9\text{ Hz}$, $J_{\text{gh}} = 2,2\text{ Hz}$, 1H, H_{h}), 4,04 (s, 6H, H_{m}). ^{13}C -RMN (126 MHz, CD_3CN) δ 167,9 (C_{i}), 160,4 (C_{k}), 154,1 (C_{a}), 148,3 (C_{d}), 145,3 (C_{g}), 135,7 (C_{i}), 135,6 (C_{f}), 113,1 (C_{b}), 111,0 (C_{c}), 109,7 (C_{e}), 109,3 (C_{h}), 77,0 (C_{j}), 57,5 (C_{m}).

3.6. $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{MeObpy})(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3 \{[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3\}$

Se disolvieron 20 mg de $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ en ACN acidificado con HPF_6 . Se obtuvieron monocristales amarillos de $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ aptos para análisis por DRX mediante difusión de Et_2O hacia la solución del complejo. Análisis elemental para $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (el sólido obtenido luego de secado al vacío), $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_{10}\text{Cl}_3\text{O}_{15}\text{Ru}$ (900,94 g mol^{-1}): C, 32,0; H, 2,8; N, 15,5; valores encontrados: C, 31,9; H, 2,8; N, 15,1. IR: $\nu_{\text{NO}} = 1923\text{ cm}^{-1}$ (pastilla de KBr). UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$], en ACN: 215 (sh) [4,67], 231 [4,74], 289 [4,30], 296 (sh) [4,27], 320 (sh) [3,83]; en HCl 0,01 M ($I = 1$ M, NaCl): 231 [4,70], 288 [4,28], 301 (sh) [4,20], 326 (sh) [3,72]. ^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ 10,17 (s, 1H, H_{j}), 8,61 (d, $J_{\text{de}} = 2,7\text{ Hz}$, 2H, H_{d}), 8,52 (d, $J_{\text{ef}} = 2,9\text{ Hz}$, 2H, H_{f}), 8,38 (d, $J_{\text{hi}} = 2,9\text{ Hz}$, 1H, H_{i}), 8,16 (d, $J_{\text{ab}} = 7,0\text{ Hz}$, 2H, H_{a}), 8,07 (d, $J_{\text{bc}} = 2,9\text{ Hz}$, 2H, H_{c}), 7,12 (dd, $J_{\text{ab}} = 7,0\text{ Hz}$, $J_{\text{bc}} = 2,9\text{ Hz}$, 2H, H_{b}), 6,95 (d, $J_{\text{gh}} = 2,7\text{ Hz}$, 1H, H_{g}), 6,71 (t, $J_{\text{ef}} = 2,9\text{ Hz}$, $J_{\text{de}} = 2,7\text{ Hz}$, 2H, H_{e}), 6,28 (t, $J_{\text{hi}} = 2,9\text{ Hz}$, $J_{\text{gh}} = 2,8\text{ Hz}$, 1H, H_{h}), 3,90 (s, 6H, H_{m}). ^{13}C NMR (126 MHz, D_2O) δ 171,3 (C_{i}), 155,9 (C_{a}), 152,5 (C_{k}), 147,4 (C_{d}), 144,3 (C_{g}), 137,6 (C_{f}), 137,3 (C_{i}), 114,2 (C_{b}), 112,9 (C_{c}), 111,2 (C_{e}), 109,7 (C_{h}), 75,6 (C_{j}), 57,7 (C_{m}).

3.7. $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpym})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4) \{[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4)\}$

Se suspendieron 118,8 mg de $\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (0,265 mmol), 127,2 mg de 2,2'-bipirimidina (0,804 mmol) y 2 g de Zn(Hg) en 20 mL de agua desionizada junto a un bazo magnético en un balón de Schlenk de 50 mL (el exceso de ligando bidentado en esta mezcla de reacción, ~3,0x, apunta a desfavorecer la formación de potenciales subproductos binucleares puenteados por bpym). La mezcla se agitó y refluyó bajo Ar por 90', durante los cuales viró de marrón a verde oscuro y luego a rojo oscuro. Se filtró cuidadosamente con jeringa y membrana de Nylon y se

agregaron lentamente 367 mg de NaNO_2 (5,32 mmol), para luego cubrirla de la luz y reflujar durante 3 h, siguiendo la reacción a través del análisis de pequeñas alícuotas empleando espectrofotometría UV-vis, hasta espectro constante. Luego se repitió el paso de filtración y se agregaron lentamente 342 mg de NaClO_4 (2,79 mmol), predisoluertos en una mínima cantidad de agua desionizada. La solución se evaporó a presión reducida hasta un volumen final de aproximadamente 5 mL, obteniéndose un precipitado rojo oscuro. Luego de enfriar la mezcla en un baño de hielo por media hora, se filtró la mezcla y el sólido se lavó gota a gota con agua desionizada helada, luego con EtOH helado y finalmente con Et_2O . El producto rojo oscuro se secó al vacío y se obtuvieron 76,5 mg (47 %). Análisis elemental para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpym})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{11}\text{ClO}_8\text{Ru}$ (654,94 g mol⁻¹): C, 33,0; H, 3,1; N, 23,5; valores encontrados: C, 32,8; H, 3,2; N, 23,4. IR (fragmento Ru-NO₂): $\nu_{\text{as}} = 1404 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}} = 1330 \text{ cm}^{-1}$ (estiramientos); $\delta_{\text{s}} = 860 \text{ cm}^{-1}$; $\omega = 627 \text{ cm}^{-1}$ (pastilla de KBr). UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)], en ACN: 233 [4,33], 261 (sh) [4,21], 332 [3,92], 383 (sh) [3,77], 449 (sh) [3,48], 501 (sh) [3,33]; en $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (ac) 0,1 M ($I = 1,0 \text{ M}$, NaCl): 229 [4,48], 248 (sh) [4,41], 258 (sh) [4,39], 336 [4,14], 436 (sh) [3,56], 486 (sh) [3,41]. ¹H-RMN (500 MHz, CD_3CN) δ 9,18 (d, $J_{\text{dj}} = 0,7 \text{ Hz}$, 1H, H_i), 9,14 (dd, $J_{\text{bc}} = 4,7 \text{ Hz}$, $J_{\text{ac}} = 2,0 \text{ Hz}$, 2H, H_c), 8,85 (dd, $J_{\text{ab}} = 5,7 \text{ Hz}$, $J_{\text{ac}} = 2,0 \text{ Hz}$, 2H, H_a), 8,44 (dd, $J_{\text{ef}} = 2,9 \text{ Hz}$, $J_{\text{df}} = 0,7 \text{ Hz}$, 2H, H_f), 8,36 (dd, $J_{\text{gh}} = 2,2 \text{ Hz}$, $J_{\text{gi}} = 0,6 \text{ Hz}$, 1H, H_g), 8,15 (dt, $J_{\text{de}} = 2,3 \text{ Hz}$, $J_{\text{df}} = J_{\text{dj}} = 0,7 \text{ Hz}$, 2H, H_d), 7,58 (dd, $J_{\text{bc}} = 4,7 \text{ Hz}$, $J_{\text{ab}} = 5,7 \text{ Hz}$, 2H, H_b), 6,97 (dd, $J_{\text{hi}} = 3,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{gi}} = 0,6 \text{ Hz}$, 1H, H_i), 6,67 (dd, $J_{\text{de}} = 2,3 \text{ Hz}$, $J_{\text{ef}} = 2,9 \text{ Hz}$, 2H, H_e), 6,32 (dd, $J_{\text{gh}} = 2,2 \text{ Hz}$, $J_{\text{hi}} = 3,0 \text{ Hz}$, 1H, H_h). ¹³C-RMN (126 MHz, CD_3CN) δ 166,1 (C_k), 161,0 (C_a), 158,2 (C_c), 148,5 (C_d), 147,0 (C_g), 136,0 (C_i), 135,7 (C_f), 123,0 (C_b), 110,0 (C_e), 109,4 (C_h), 76,9 (C_j). Se obtuvieron monocristales rojos de $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpym})(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aptos para análisis por DRX disolviendo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpym})(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3$ (ver más abajo) en ACN —que no fue secado exhaustivamente— mediante difusión de Et_2O , lo que refleja el carácter altamente electrofílico del nitrosonio coordinado en $[\text{8-NO}]^{3+}$ —por su conversión al nitrocomplejo previo a la cristalización—.

3.8. $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpym})(\text{NO})](\text{ClO}_4)_3 \{[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3\}$

Se suspendieron 128,3 mg de $\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (0,286 mmol), 152,1 mg de 2,2'-bipirimidina (0,962 mmol) y 2 g de Zn(Hg) en 20 mL de agua desionizada junto a un bazo magnético en un balón de Schlenk de 50 mL. La mezcla se agitó y refluyó bajo Ar por 90', durante los cuales viró de marrón a verde oscuro y luego a rojo oscuro. Se filtró cuidadosamente con jeringa y membrana de Nylon y se agregaron lentamente 395 mg de NaNO_2 (5,73 mmol), para luego cubrirla de la luz y reflujar durante 2 h, siguiendo la reacción analizando pequeñas alícuotas por espectrofotometría UV-vis, hasta espectro constante (el color de la mezcla viró a marrón oscuro). Luego se repitió el paso de filtración y se evaporó a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 15 mL, para luego filtrar nuevamente con el mismo método. Se colocaron la solución y un bazo magnético en un Erlenmeyer de 50 mL cubierto con papel aluminio. Se agregaron 2 mL de HClO_4 70-72 % gota a gota y bajo agitación. Se observó la aparición inmediata de un precipitado marrón, al tiempo que ocurría la liberación de burbujas y la solución viraba de marrón a amarillo. Luego de enfriar la mezcla en un baño de hielo, se filtró el precipitado marrón con una membrana de PTFE y se lavó gota a gota con agua desionizada helada, luego con EtOH helado y finalmente con Et_2O . Se secó el producto al vacío, obteniéndose 132,6 mg (58 %). Análisis elemental para $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpym})\text{NO}](\text{ClO}_4)_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_{13}\text{Ru}$ (801,81 g mol⁻¹): C, 27,0; H, 2,0; N, 19,2; valores encontrados: C, 27,4; H, 2,2; N, 19,1. IR: $\nu_{\text{NO}} = 1959 \text{ cm}^{-1}$ (pastilla de KBr); 1969 cm^{-1} (solución en ACN). UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [log ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)], en ACN: 194 [4,64], 250 (sh)

[4,24], 358 (sh) [3,11]; en HCl (ac) 1,25 M: 216 (sh) [4,70], 279 (sh) [4,10], 363 (sh) [3,21]. ^1H -RMN (500 MHz, CD_3CN) δ 9.62 (dd, $J_{bc} = 4,9$ Hz, $J_{ac} = 1,8$ Hz, 2H, H_c), 9.49 (s ancho, 1H, H_j), 8.90 (dd, $J_{ab} = 5,8$ Hz, $J_{ac} = 1,8$ Hz, 2H, H_a), 8.76 (d, $J_{ef} = 2,9$ Hz, 2H, H_f), 8.65 (d, $J_{de} = 2,8$ Hz, 2H, H_d), 8.62 (d, $J_{hi} = 2,9$ Hz, 1H, H_i), 8.11 (dd, $J_{ab} = 5,8$ Hz, $J_{bc} = 4,9$ Hz, 2H, H_b), 7.18 (d, $J_{gh} = 2,8$ Hz, 1H, H_g), 6.98 (t, $J_{de} = 2,8$ Hz, $J_{ef} = 2,9$ Hz, 2H, H_e), 6.51 (t, $J_{hi} = 2,9$ Hz, $J_{gh} = 2,8$ Hz, 1H, H_h). ^{13}C -RMN (126 MHz, CD_3CN) δ 165,47 (C_c), 161,2 (C_a), 161,1 (C_k), 148,8 (C_d), 146,5 (C_g), 139,5 (C_f), 139,3 (C_i), 126,9 (C_b), 112,4 (C_e), 110,6 (C_h), 76,7 (C_j). La difusión de Et_2O hacia una solución en ACN seco de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3$ produjo monocristales amarillos de $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aptos para análisis por DRX.

3.9. $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2 \cdot \{[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2\}$

Se siguió un procedimiento adaptado de bibliografía^{220, 306} que ya había sido utilizado en la tesis anterior.⁸⁰ Dentro de una caja de atmósfera inerte se pesaron 0,760 g (2,35 mmol) del ligando L^5py y 0,782 g (2,32 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en diferentes viales. En el vial con la sal ferrosa se agregaron 6,4 mL de MeOH y 2,3 mL de ACN, mientras que en el vial con el ligando se colocaron 3,5 mL de MeOH y 1,0 mL de ACN. Se dejaron bajo agitación a temperatura ambiente durante 50', al cabo de los cuales se obtuvieron una suspensión fina de la sal ferrosa (cuya mayor parte se había disuelto) y una solución anaranjada-marrón del ligando. La solución del ligando se vertió gota a gota bajo agitación sobre la mezcla con Fe^{2+} , obteniéndose inmediatamente una coloración rojiza oscura. Se protegió de la luz, se tapó el vial y se dejó agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 3 h. Al finalizar este lapso, se filtró a través de jeringa y membrana de PTFE (0,45 μm), obteniendo una solución rojiza. El vial se selló bajo la atmósfera inerte y se extrajo de la caja, se enfrió en un baño de hielo a 0 °C y se conectó a un cilindro de $\text{NO}(\text{g})$, intercalando una trampa de $\text{KOH}(\text{s})$. Se burbujeó $\text{NO}(\text{g})$ a través de la solución por 15 min, para luego burbujear Ar por otros 15 min y remover el vial del baño de hielo. Durante el burbujeo de $\text{NO}(\text{g})$ la solución adquirió coloración púrpura oscura. Manteniendo el vial sellado, se sopló Ar con muy bajo flujo sobre la muestra durante toda la noche. Al día siguiente se observó la formación de cristales en forma de agujas. Luego de extraer una muestra para análisis por DRX, se llevó el vial nuevamente a la caja seca y se almacenó a -36 °C por 2 noches. Se dejó llegar a temperatura ambiente y se filtró en un embudo fritado, obteniéndose 210,1 mg (16 %) de un polvo púrpura luego del lavado exhaustivo con MeOH helado (7×1 mL) y el secado al vacío. Análisis elemental para $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{OFeB}_2\text{F}_8$ (584,91 g mol^{-1}): C, 39,0; H, 4,7; N, 14,4; valores encontrados: C, 38,7; H, 4,5; N, 14,3. IR: $\nu_{\text{NO}} = 1656$ cm^{-1} (ATR). MS: $\text{ESI}^+ m/z$ 205,6 $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$, 190,6 $[\text{M}-2\text{BF}_4-\text{NO}]^{2+}$; $\text{ESI}^- m/z$ 87,0 $[\text{BF}_4]^-$. UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$], en H_2O : 236 [4,27], 318 (sh) [3,41], 411 (sh) [2,74], 543 [2,26]; en ACN: 241 [4,31], 318 (sh) [3,56], 411 (sh) [3,05], 541 [2,62].

3.10. $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})](\text{BF}_4)_2$ (intento de síntesis de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$)

En la caja de atmósfera inerte, se pesaron 69,0 mg del ligando L^5pz (pureza $\sim 85\%$, 0,179 mmol) y 60,5 mg (0,179 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en diferentes viales. Sobre el vial con el ligando se agregaron 2,0 mL de ACN, 2,0 mL de MeOH y 1,0 mL de DCM, y sobre el vial con la sal ferrosa, 1,0 mL de ACN y 3,0 mL de MeOH, para luego agitar cada uno por 30'. Se obtuvieron una suspensión anaranjada del ligando y una suspensión fina de la sal ferrosa. La solución del ligando se vertió gota a gota bajo agitación sobre la mezcla con Fe^{2+} , obteniéndose inmediatamente una coloración rojiza oscura. Se protegió de la luz, se selló el vial y se dejó agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 2 h 20 min. Una vez fuera de la caja, se enfrió el vial con la solución

rojiza en baño de hielo a 0 °C y se burbujeó NO(g) a través de la mezcla durante 15', pero no se observó cambio de coloración: la solución se mantuvo rojiza. Al dejar con un flujo suave de Ar durante 22 h, se observó un precipitado rojizo oscuro. Se llevó el vial nuevamente a la caja seca y se guardó en el freezer a -36 °C. Se filtró la mezcla y se secó el sólido (rojizo oscuro) al vacío, obteniéndose 29,6 mg (28 %). MS (ver figuras a continuación): ESI⁺ *m/z* 212,1 [M-2BF₄]²⁺, 191,6 [M-2BF₄-ACN]²⁺; ESI⁻ *m/z* 87,0 [BF₄]⁻. RMN: ver figuras a continuación.

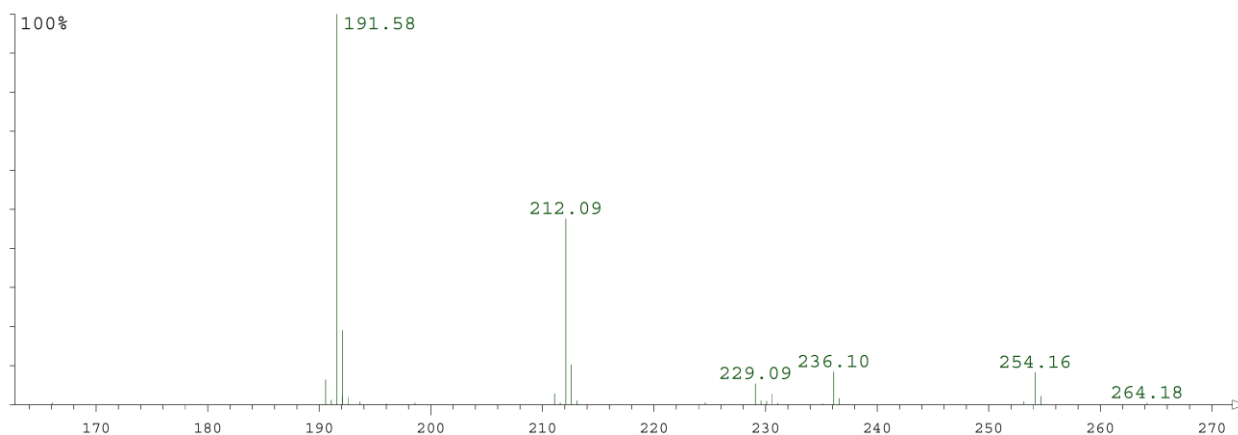


Figura 7.59. Espectro ESI-MS de la muestra de [Fe(L⁵pz)(ACN)](BF₄)₂ en solución de ACN, modo positivo.

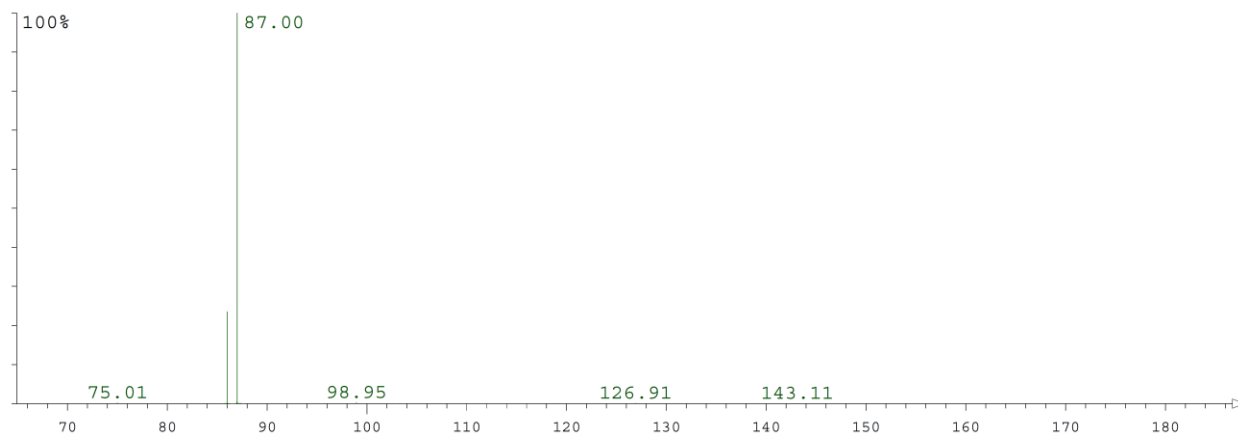


Figura 7.60. Espectro ESI-MS de la muestra de [Fe(L⁵pz)(ACN)](BF₄)₂ en solución de ACN, modo negativo.

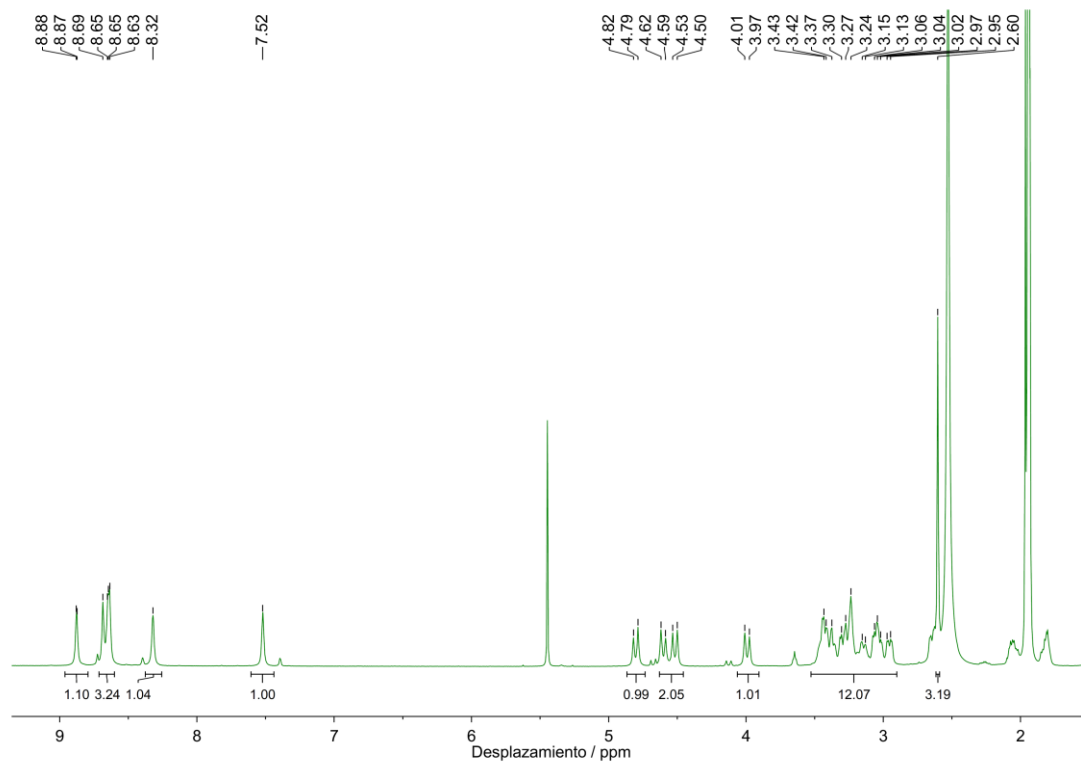


Figura 7.61. Espectro ^1H -RMN (500 MHz) en CD_3CN de la muestra de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})](\text{BF}_4)_2$ obtenida.

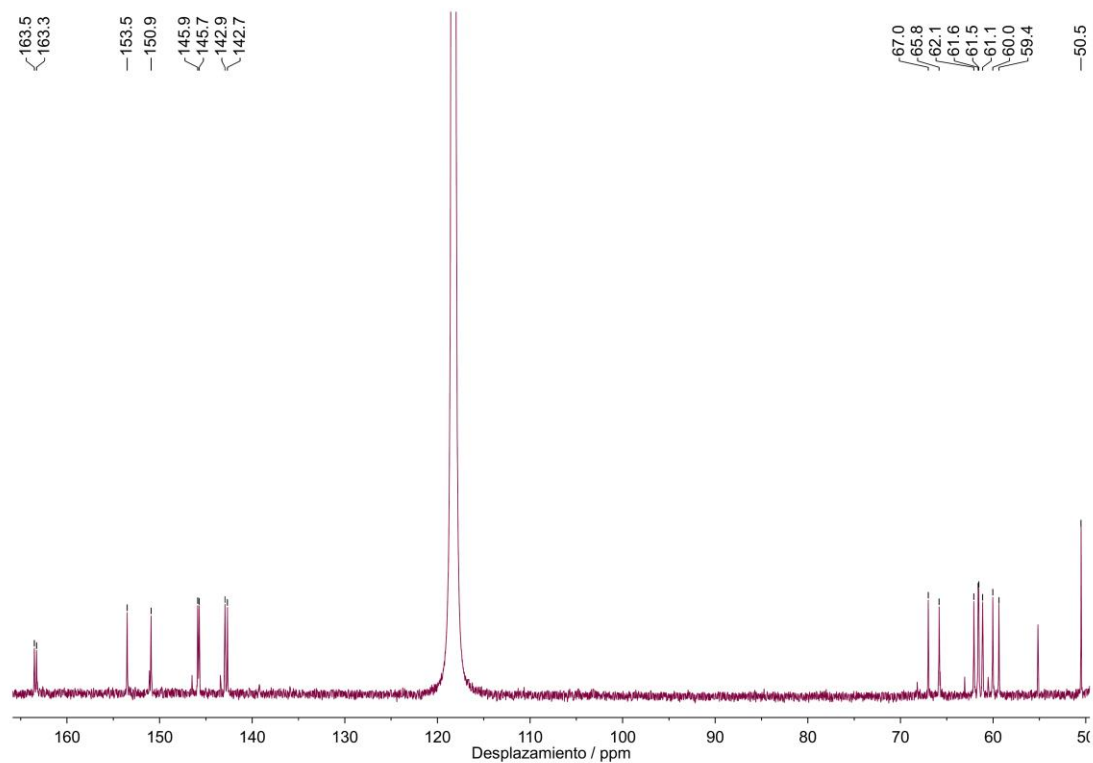


Figura 7.62. Espectro ^{13}C -RMN (126 MHz) en CD_3CN de la muestra de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})](\text{BF}_4)_2$ obtenida.

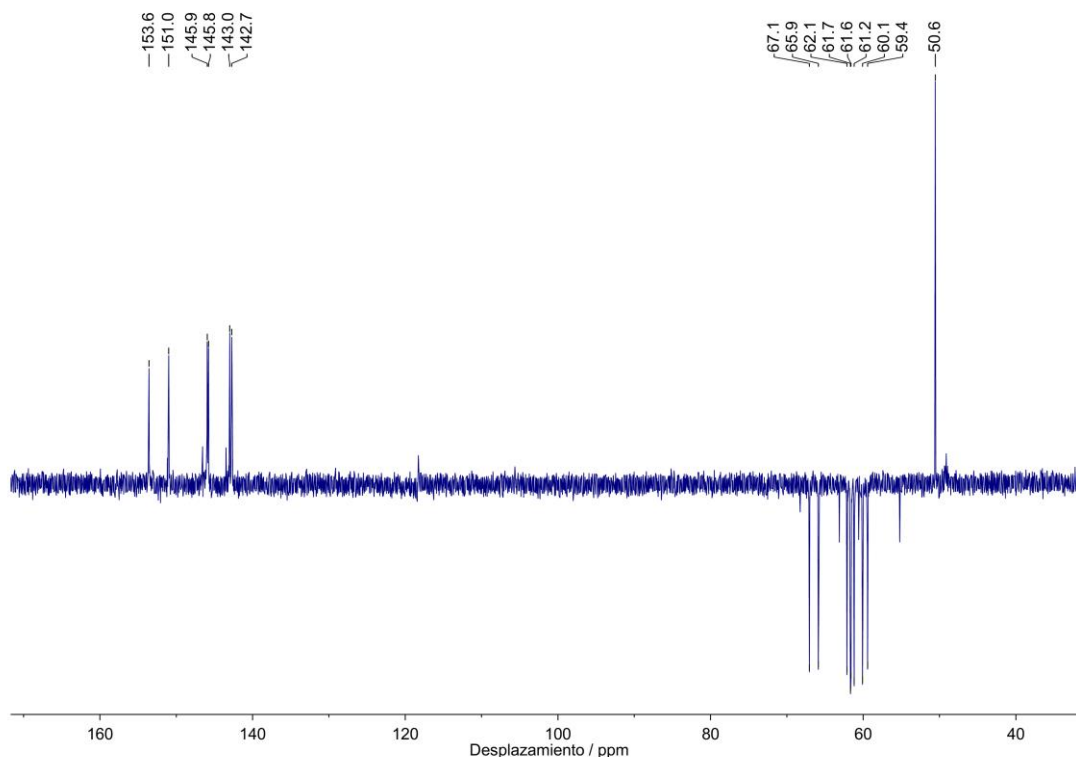


Figura 7.63. Espectro DEPT en CD_3CN de la muestra de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})](\text{BF}_4)_2$ obtenida.

En los espectros de masa se observan las señales correspondientes al complejo hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})]^{2+}$ y al pentacoordinado $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})]^{2+}$. De forma análoga a $[\text{9-NO}](\text{BF}_4)_2$, la señal a menor m/z (191,6) puede explicarse mediante la pérdida del sexto ligando (en este caso ACN). El resto de las señales tiene que ver con impurezas menores. La confirmación de la obtención del solvento complejo $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})]^{2+}$ (que puede intercambiar ACN por CD_3CN) en lugar del nitrosilo esperado se da con la determinación de los espectros ^1H , ^{13}C y DEPT. El hecho de haber podido medirlos con rutinas estándar de RMN manifiesta la presencia de un compuesto diamagnético, por lo que no puede tratarse de un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$. Además, para confirmar este hecho, se observó ausencia de señal paramagnética al intentar determinar el espectro de EPR en las mismas condiciones que para los complejos $\{\text{FeNO}\}^7$ sintetizados.

Si analizamos los espectros de RMN, pueden encontrarse todas las señales esperadas para el isómero asimétrico de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})]^{2+}$, aunque también se observan en mucha menor proporción las señales esperadas para el isómero simétrico, demostrando que el sólido obtenido es en realidad una mezcla de ambos isómeros, con mucha mayor proporción del asimétrico. En el espectro ^1H se observan las 6 señales aromáticas esperadas (3 de ellas superpuestas) para los anillos de pirazina con la integración adecuada (6 H), y, por otro lado, los grupos muy complejos de señales de la zona alifática, que corresponden a los 16 H de grupos metileno y 3 H del grupo metilo del ligando L^5pz . En el espectro ^{13}C se encuentran las 8 señales aromáticas y las 9 señales alifáticas esperadas, mientras que el espectro DEPT permite distinguir y asignar algunas de ellas (por ejemplo, las señales a 163,5 y 163,3 ppm corresponden a los C cuaternarios de los anillos de pirazina, que no figuran en el espectro DEPT; y la señal a 50,6 ppm, positiva en DEPT, pertenece al metilo de L^5pz). Las señales de menor intensidad vecinas al set de señales

descripto coinciden en número (y también en integración en el espectro ^1H) con lo esperado para el isómero *symm*. De la integración relativa entre ambos sets de señales en el espectro ^1H se puede estimar la composición relativa de los isómeros de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{pz})(\text{ACN})]^{2+}$ en la mezcla: 92 % de *asymm* y 8 % de *symm*. En el espectro ^1H también se evidencia la contaminación con DCM (singulete a 5,44 ppm) y en un espectro ESI^+ con intervalo ampliado se encontró también la señal $m/z = 110,0$ correspondiente a $[\text{Fe}(\text{ACN})_4]^{2+}$.

3.11. $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ $\{[\text{10-NO}](\text{BF}_4)_2\}$ / $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ $\{[\text{10-NO}](\text{PF}_6)_2\}$

Se pesaron en diferentes viales 732,8 mg de una muestra de L^5MeOpy impurificada con producto trisustituido (ver sección 2.7.2 de este capítulo, pureza: en moles 88,5%, en masa 85,4%, 1,62 mmol de L^5MeOpy) y 543,4 mg (1,61 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para disolver el ligando se utilizaron 1,0 mL de ACN y 3,5 mL de MeOH, mientras que, para suspender la sal ferrosa, 1,9 mL de ACN y 5,0 mL de MeOH. Se obtuvieron una solución amarilla y una suspensión fina de la sal ferrosa (cuya mayor parte se había disuelto) al cabo de 50 minutos de agitación, respectivamente. La solución del ligando se vertió gota a gota bajo agitación sobre la mezcla con Fe^{2+} , obteniéndose inmediatamente una coloración marrón violácea oscura. Se protegió de la luz, se tapó el vial y se dejó agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 3 h. Luego se filtró con jeringa a través una membrana de PTFE (0,45 μm), obteniendo una solución marrón-púrpura. El vial se selló bajo la atmósfera de la caja seca y se extrajo de la misma, se enfrió en un baño de hielo a 0 °C y se conectó a un cilindro de $\text{NO}(\text{g})$, intercalando una trampa de $\text{KOH}(\text{s})$. Se burbujearon $\text{NO}(\text{g})$ a través de la solución por 15 min, para luego burbujear Ar por otros 15 min y remover el vial del baño de hielo. A lo largo del burbujear de $\text{NO}(\text{g})$ la solución adquirió coloración púrpura oscura. Manteniendo el vial sellado, se sopló Ar con muy bajo flujo sobre la muestra durante toda la noche (el volumen de muestra se redujo de 11,4 a 9,9 mL). Al día siguiente se verificó la ausencia de precipitado y se almacenó en el freezer de la caja seca a -36 °C por una noche. A la mañana siguiente se observó el crecimiento de cristales que se redisuelven a temperatura ambiente, por lo que se continuó el almacenamiento en freezer durante 4 días más. Se decantó y lavó el sólido púrpura oscuro (pegado sobre las paredes del vial) rápidamente con 2×1 mL de MeOH helado (dentro de la caja seca). El sólido se secó al vacío por 4 h, obteniendo 375,7 mg (36 %) del producto deseado como sal de tetrafluoroborato. Análisis elemental para $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_3\text{FeB}_2\text{F}_8$ (644,96 g mol^{-1}): C, 39,1; H, 4,8; N, 13,0; valores encontrados: C, 37,8; H, 4,7; N, 12,9.¹³ IR: $\nu_{\text{NO}} = 1616 \text{ cm}^{-1}$ (ATR). MS: ESI^+ m/z 235,6 $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$, 220,6 $[\text{M}-2\text{BF}_4-\text{NO}]^{2+}$; ESI^- m/z 87,0 $[\text{BF}_4]^-$. UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$], en H_2O : 232 [4,32], 258 (sh) [4,10], 296 (sh) [3,64], 353 (sh) [3,16], 547 [2,03]; en ACN: 233 [4,35], 258 (sh) [4,13], 302 (sh) [3,60], 353 (sh) [3,28], 546 [1,88].

Posteriormente se filtró el sobrenadante, y se le agregó una solución de NaPF_6 (269 mg en 4,5 mL de MeOH + 1,0 mL de ACN) previamente filtrada a través de membrana de PTFE (0,45 μm). Se guardó en el freezer a -36 °C, donde al cabo de unos minutos ya se observó un precipitado púrpura, que no se redisolvió a temperatura ambiente, a diferencia de la sal de tetrafluoroborato. Se dejó llegar a temperatura ambiente previo a la filtración en un embudo fritado, obteniendo un polvo púrpura que se lavó con 2×1 mL de MeOH helado y 5 mL de Et_2O helado. Luego de secarlo

¹³ Se observó una señal en el cromatograma entre las correspondientes a CO_2 y H_2O debido a la presencia de alguna(s) especie(s) fluorada(s) no identificada(s).

al vacío, se pesó, obteniendo 246,2 mg (20 %) de la sal de hexafluorofosfato de $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})]^{2+}$. Del sobrenadante saturado se obtuvieron monocristales aguja púrpura aptos para análisis por DRX mediante difusión lenta de Et_2O a -36°C . Durante los intentos de cristalización se fueron obteniendo distintas fracciones del mismo producto, sumando un 5 % al rendimiento global (61 %). Análisis elemental para $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{MeOpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_3\text{FeP}_2\text{F}_{12}$ (761,28 g mol $^{-1}$): C, 33,1; H, 4,1; N, 11,0; valores encontrados: C, 33,0; H, 3,9; N, 10,9. IR: $\nu_{\text{NO}} = 1621\text{ cm}^{-1}$ (ATR). MS: ESI $^+$ m/z 235,6 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 220,6 $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{NO}]^{2+}$; ESI $^-$ m/z 145,0 $[\text{PF}_6]^-$. UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$], en H_2O : 232 [4,43], 260 (sh) [4,13], 306 (sh) [3,69], 350 (sh) [3,17], 546 [2,49]; en ACN: 231 [4,36], 260 (sh) [3,99], 307 (sh) [3,52], 350 (sh) [3,04], 547 [1,91].

3.12. $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{dMeOpy})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2 \{[\text{11-NO}](\text{BF}_4)_2\}$

Se pesaron en diferentes viales 194,8 mg de una muestra de L^5dMeOpy impurificada con producto trisustituido (pureza: en moles 86,1%, en masa 82,2%, 0,36 mmol de L^5dMeOpy) y 118,2 mg (0,35 mmol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para disolver el ligando se utilizaron 1,0 mL de ACN y 1,0 mL de MeOH, mientras que, para suspender la sal ferrosa, 1,5 mL de ACN y 4,5 mL de MeOH. Se obtuvieron una solución amarilla del ligando y una solución incolora de la sal ferrosa luego de media hora de agitación. Luego se vertió gota a gota bajo agitación la solución del ligando a la solución ferrosa, obteniendo inmediatamente una coloración rojiza. Se utilizaron 0,5 mL de MeOH adicionales para transferir totalmente la solución. Se tapó el vial y se dejó agitando a temperatura ambiente por 3,25 h, protegida de la luz. Luego se filtró con jeringa a través una membrana de PTFE (0,22 μm), obteniendo una solución rojiza. El nuevo vial se selló bajo la atmósfera de la caja seca y se extrajo de la misma, se enfrió en un baño de hielo a 0°C y se conectó a un cilindro de $\text{NO}(\text{g})$, intercalando una trampa de $\text{KOH}(\text{s})$. Se burbujeó $\text{NO}(\text{g})$ a través de la solución por 12 min, para luego burbujear Ar por otros 15 min y remover el vial del baño de hielo. A lo largo del burbujeo de $\text{NO}(\text{g})$ la solución adquirió coloración púrpura oscura. Manteniendo el vial sellado, se sopló Ar con muy bajo flujo sobre la muestra durante toda la noche (el volumen de muestra se redujo de 8,5 a 3,5 mL). Al día siguiente se verificó la ausencia de precipitado y se almacenó en el freezer de la caja seca a -36°C por tres noches. Luego de observar nuevamente la ausencia de precipitado, se evaporó otra vez fuera de la caja hasta obtener un residuo púrpura, el cual se redisolvió en 1,0 mL de MeOH y se llevó a -36°C nuevamente, por 3 h. Como resultado se obtuvo un precipitado púrpura sobre las paredes del recipiente y una solución oscura. La mezcla se decantó y el precipitado se redisolvió en ACN, descartando el sobrenadante. Mediante difusión de Et_2O sobre la solución en ACN a temperatura ambiente se obtuvo el producto sólido. La mezcla se decantó y el sólido se secó al vacío por 3h 30 min. Se obtuvieron 142,3 mg (57,7 %) de un sólido púrpura/rojizo caracterizado como $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{dMeOpy})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$. IR: $\nu_{\text{NO}} = 1605\text{ cm}^{-1}$ (ATR). MS: ESI $^+$ m/z 265,6 $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$, 250,6 $[\text{M}-2\text{BF}_4-\text{NO}]^{2+}$; ESI $^-$ m/z 87,0 $[\text{BF}_4]^-$. UV-vis: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log(\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$], en H_2O : 236 [4,36], 270 (sh) [4,01], 308 (sh) [3,65], 361 (sh) [3,14], 544 [2,17].

Se utilizaron 96,0 mg de este sólido para llevar a cabo una recristalización como sal de hexafluorofosfato, disolviéndolos en 10 mL de una solución concentrada de NaPF_6 en MeOH: ACN 3:2 (190 mg NaPF_6). Se obtuvo una solución púrpura oscura. Como no se observó cristalización en frío/mediante difusión de Et_2O luego de 3 noches, se redujo el volumen mediante flujo de Ar (hasta 4,0 mL) y se agregaron 15 mL de Et_2O con la técnica de *layering*. Luego de 2 h a -36°C , se observó la formación de un precipitado. Se homogeneizó y se filtró la mezcla para obtener el sólido púrpura, secándolo luego al vacío por 3 h (58,7 mg). Análisis elemental para

$[\text{Fe}(\text{L}^5\text{dMeOpy})(\text{NO})](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5 \text{ NaPF}_6$, $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_5\text{FeP}_{2,5}\text{F}_{15}\text{Na}_{0,5}$ (893,82 g mol⁻¹): C, 30,9; H, 3,9; N, 9,4; valores encontrados: C, 31,1; H, 3,7; N, 8,4.¹⁴

4. Instrumentación y métodos generales

4.1. Análisis elemental

Las determinaciones de análisis elemental (% C, % H y % N) por combustión de muestras a escala micro se llevaron a cabo en un analizador Carlo Erba EA 1108 en el INQUIMAE (Buenos Aires). En cada análisis se produjo la combustión de la muestra en un tubo reactor, siendo transformada a CO₂, H₂O y N₂. La separación de los gases se realizó por cromatografía gaseosa con columna *Porapak* de longitud variable y para la detección se utilizó un detector de conductividad térmica. Se utilizó sulfanilamida como sustancia patrón para la calibración (C, H y N) y ácido sulfanílico para el ensayo de control (C, H y N).

4.2. Espectroscopía de RMN

Los espectros de RMN fueron adquiridos en espectrómetros multinucleares de 500 MHz Bruker AM500 (MPI-CEC, Mülheim an der Ruhr), Bruker Avance NEO500 (UMYMFOR, Buenos Aires) o Bruker Avance II 500 (UMYMFOR, Buenos Aires). Los valores de desplazamiento químico (δ) se obtuvieron referenciando a la señal del solvente en cada caso y se expresan contra TMS.¹⁴⁹ Los espectros fueron procesados mediante el programa MestReNova versión 11.0.1-17801.

4.3. Espectroscopía vibracional (FT-IR, ATR)

Los espectros IR en matriz de KBr fueron adquiridos en un equipo Thermo Nicolet™ AVATAR 320 (INQUIMAE, Buenos Aires), mientras que las mediciones por ATR (reflectancia total atenuada) fueron realizadas en un equipo Thermo Nicolet™ iS50FT-IR (MPI-CEC, Mülheim an der Ruhr) equipado con cabezal de diamante, donde se coloca la muestra directamente. También se empleó el primero para medidas en solución (ACN), utilizando una celda con ventanas de CaF₂.

4.4. Espectroscopía electrónica (UV-vis)

Los espectros UV-vis fueron medidos en los espectrofotómetros de arreglo de diodos HP 8453 o HP 8452-A (INQUIMAE, Buenos Aires).

4.5. Espectroscopía EPR (banda X)

Para la preparación de muestras, se pesaron los compuestos a analizar junto a TBAPF₆ en distintos viales bajo Ar (en caja seca). Luego de protegerlos de la luz, se agregaron a cada uno 400 μL de ACN puro y seco, obteniendo soluciones ca. 2 mM en complejo y 0,2 M en TBAPF₆ en cada caso. Se colocaron 300 μL de las soluciones preparadas en cada tubo de EPR y se taparon dentro de la caja seca, bajo Ar. Se mantuvieron cubiertas de la luz y se extrajeron de la caja seca, congelándolas inmediatamente en un baño de nitrógeno líquido.

¹⁴ Se observaron varias señales en el cromatograma entre las correspondientes a N₂, CO₂ y H₂O; y otras señales montadas sobre estas, debido a la presencia de especies fluoradas no identificadas.

Los espectros de EPR de banda X fueron colectados a $30,0 \pm 0,1$ K en un espectrómetro Bruker ESP 300E equipado con un criostato de helio líquido Oxford ESR 910 y un controlador de temperatura Oxford (MPI-CEC, Mülheim an der Ruhr).

Para la simulación de los espectros se empleó el programa EasySpin 5.2.35.²⁵⁷ Se utilizaron en todos los casos las funciones *pepper* para análisis de espectros de estado sólido, aplicando algoritmos de optimización *Nelder/Mead simplex* y escalado simple al set de datos sin modificar (es decir, se optimizó una función objetivo SSD estándar —suma de diferencias al cuadrado—). En algunos ajustes se recurrió también a un esquema híbrido, utilizando el algoritmo *Levenberg/Marquardt*, que converge más rápido al mínimo, una vez hallado mediante *Nelder/Mead*.²⁶⁰ Los parámetros se optimizaron de a pasos, agrupando en cada etapa a los elementos de la matriz diagonal \mathbf{g} , \mathbf{A} o $\mathbf{\Gamma}$ (la última para modelar anchos de línea gaussianos). Una vez hallado el mínimo local correspondiente a la diagonalización de cada matriz, se permitió el ajuste fino simultáneo de todos los parámetros buscando la convergencia final hacia el mínimo de la superficie multidimensional.

4.6. Espectroscopía Mößbauer de campo nulo

Las muestras se introdujeron en contenedores *home-made* de PTFE y se congelaron bajo N_2 líquido. Los espectros Mößbauer de campo nulo fueron adquiridos a 80,0 K mediante un espectrómetro alternante de aceleración constante. La temperatura de la muestra se mantuvo constante mediante un equipo Oxford Variox (MPI-CEC, Mülheim an der Ruhr). Los desplazamientos isoméricos (δ) se informan referenciados vs. ^{57}Fe .

4.7. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (impacto electrónico), GC-MS (EI)

Las muestras se analizaron en un sistema GC-MS Thermo Scientific ISQ™ de cuadrupolo simple (MPI-KOFO, Mülheim an der Ruhr), utilizando He como gas *carrier*. Las condiciones particulares de cada análisis se especifican en los apartados correspondientes.

4.8. Espectrometría de masa por ionización por *electrospray* (ESI-MS)

Los espectros ESI-MS se adquirieron en un equipo Thermo Scientific Exactive™ (MPI-KOFO, Mülheim an der Ruhr), en modos positivo y negativo. Los espectros fueron procesados mediante el programa MassLib™.

4.9. Difracción de Rayos X de monocristal, resolución y refinamiento de estructuras

Los monocristales de $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$, $[\text{7-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{8-NO}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{6-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ y $[\text{8-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fueron medidos en el INQUIMAE (Buenos Aires). El difractómetro empleado fue de la marca Oxford Xcalibur, Eos, con un detector-área Gemini CCD y un monocromador de grafito y fuente de rayos-X de $\text{MoK } \alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Las mediciones fueron realizadas a 293 K, excepto para $[\text{6-NO}_2](\text{ClO}_4)$ (170 K) y $[\text{7-NO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (150 K). Los cristales se cubrieron con perfluoropoliéster y se montaron en el difractómetro utilizando un *loop* de nylon. Los parámetros de celda finales fueron obtenidos por ajuste de cuadrados mínimos a partir del orden de aproximadamente 4500 a 6000 reflexiones en cada caso. Los datos

fueron corregidos por absorción utilizando *CrysAlisPro* (versiones 1.171.33.55, 1.171.33.66, 1.171.36.28 o 1.171.38.46 dependiendo del caso)³⁰⁷ y aplicando una corrección de absorción *Multi-scan* empírica que utiliza armónicos esféricos, implementada en el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK (*Empirical Absorption Correction, CrysAlis*).³⁰⁸ Las estructuras fueron resueltas por diferentes métodos empleando los programas SIR97³⁰⁹ o ShelXS-1993³¹⁰. Para el refinamiento se utilizó ShelXL 2014/7 (excepto para [6-NO](ClO₄)₃·CH₃CN, ShelXL 2016/6) con una matriz de cuadrados mínimos completa en F₂, dentro de la plataforma WinGX.^{311, 312} Los átomos de H fueron resueltos utilizando argumentos geométricos para [6-NO₂](ClO₄), [6-NO](ClO₄)₃·CH₃CN y [7-NO](ClO₄)₃·3CH₃CN, y argumentos mixtos para el resto de las estructuras (es decir que en todos los casos se incluyeron restricciones, aunque en diferentes grados). Estos se refinaron en forma isotrópica.

Los monocristales de [10-NO](PF₆)₂ y Me[9]aneN₃·HCl fueron medidos en MPI-KOFO (Mülheim an der Ruhr). El difractor empleado fue Bruker-AXS Kappa Mach3/APEX-II, equipado con una fuente de rayos-X de MoK α con ánodo rotatorio y un arreglo óptico Incoatec Helios mirrors ($\lambda = 0,71073$ Å). Los cristales fueron cubiertos con perfluoropoliéter y se los manipuló con un *loop* de nylon bajo una corriente de N₂ (l) (100 K) para montarlos en el difractor. Los parámetros de celda finales fueron obtenidos por un ajuste de cuadrados mínimos de varios miles de reflexiones (del orden de 3300, para Me[9]aneN₃·HCl, y 7000, para [10-NO](PF₆)₂). Los datos fueron corregidos por absorción utilizando SADABS (Bruker AXS, 2012). Las estructuras fueron resueltas con método directo en ShelXS y refinadas mediante ShelXL 2018/3. Los átomos de H de [10-NO](PF₆)₂ fueron resueltos utilizando argumentos geométricos. En cambio, para Me[9]aneN₃·HCl, se agregaron utilizando argumentos mixtos. En ambos casos fueron refinados en forma isotrópica.

En todos los casos se utilizó el programa ORTEP³¹² para generar las figuras de la unidad asimétrica de la celda unidad que se muestran en los capítulos de desarrollo. Para visualizar la celda unidad y evaluar las interacciones intermoleculares en cada caso, se utilizó el programa Mercury, versión 2020.1.³¹³

4.10. Experimentos de electroquímica (CV/SWV) y espectroelectroquímica (EEQ)

En todos los experimentos de CV/SWV se utilizó una celda de tres electrodos conectada a un potencióstato TEQ-03 o TEQ-04 (INQUIMAE, Buenos Aires), o bien uno BioLogic SP300 (MPI-CEC). En el caso de las voltametrías en solvente orgánico, se utilizaron como electrodos un disco de carbono vítreo de 3 mm de diámetro (electrodo de trabajo), un alambre de Pt (contraelectrodo) y un alambre de Ag sumergido en una solución de AgNO₃ en ACN (electrodo de referencia). Para las voltametrías en solución acuosa, se reemplazó el electrodo de referencia por uno comercial estándar de Ag/AgCl/NaCl 3 M (BASi).

En todas las voltametrías cíclicas en solvente orgánico se utilizó ACN seco y desgasado, utilizando Bu₄NPF₆ 0,2 M como electrolito soporte. Como los potenciales se determinaron contra una pseudoreferencia,¹⁹⁷ se utilizaron referencias internas adecuadas según el caso: [Ru(bpy)₃]²⁺ para [7-NO]^{3+/2+} y [8-NO]^{3+/2+}, y Me₁₀Fc⁺⁰ para [10-NO]^{3+/2+/+} y [11-NO]^{3+/2+/+}.³¹⁴ Para las voltametrías en agua, se mantuvo la fuerza iónica de las soluciones en *I* = 1 M mediante el agregado de NaCl o NaOTf, dependiendo del caso.

Para llevar a cabo los experimentos de EEQ en la región UV-vis se utilizó una celda construida *ad hoc* que consiste esencialmente de una cubeta de cuarzo unida a una extensión de esta hacia arriba, hecha de vidrio, que además cuenta con una camisa externa para, mediante conexión a un termostato, mantener constante la temperatura del sistema. En la parte superior de la celda se sumergen los electrodos de trabajo y de referencia, que atraviesan un tapón de PTFE por distintos orificios. La longitud del electrodo de referencia se extiende mediante un puente salino hasta la altura de operación del electrodo de trabajo, donde también la celda cuenta con una salida lateral esmerilada para unir un contraelectrodo constituido por un compartimento (separado por una membrana de vidrio fritado de la celda principal) donde se aloja el alambre metálico sumergido en electrolito. También se utiliza una membrana de vidrio fritado para separar el compartimento donde se aloja el electrodo de referencia de la celda principal. De esta manera, los tres electrodos se encuentran alineados en la misma región de la celda. La solución se homogeneiza mediante un burbujeo constante de Ar introducido a través de una cánula de PTFE, que debe ser elevada al menos 2 cm para liberar el paso óptico cada vez que se registra un espectro. El flujo de Ar, además, mantiene desoxigenada la solución. El volumen mínimo de solución a electrolizar es de aproximadamente 8 mL, y el máximo, cercano a 9,5 mL, dependiendo del flujo de Ar (este debe ser relativamente bajo para evitar derrames por la parte superior).

En ACN el electrodo de trabajo fue una malla de Pt de aproximadamente 1 x 1 cm unida por presión a un alambre de Pt de 0,5 mm de diámetro, el contraelectrodo fue un compartimento como el descrito anteriormente con un alambre de Pt, y la pseudorreferencia fue de Ag/AgNO₃ 10 mM, utilizándose además un estándar interno (Fc^{+ / 0} o Me₁₀Fc^{+ / 0}) para medir su potencial real. En agua, se reemplazó el contraelectrodo por uno similar pero formado por un alambre de Ag de 1,5 mm de diámetro sumergido en electrolito soporte, y el electrodo de referencia por el de Ag/AgCl/NaCl 3 M. En ACN fue necesario conectar la celda al termostato posicionado en -20 °C para evitar la evaporación de la solución. Como esto produce condensación de humedad ambiente, el *holder* debió contenerse dentro de una cámara de acrílico por la que se hizo pasar una corriente de aire seco (para ello se utilizó una columna de tamices moleculares de 3-4 Å y silicagel). De esta manera, el camino óptico externo permanece libre de condensación y todos los cambios de absorbancia se deben a transformaciones químicas en la solución. En agua, la evaporación de la solución no es significativa en la duración típica del experimento, por lo que fue suficiente con la termostatación a 25 °C y pre-saturando la corriente de Ar con vapor de agua.

Existen dos métodos principales para llevar a cabo un experimento de EEQ según la información que desee obtenerse, descritos a continuación. Estos siempre se realizan luego de una exploración por CV/SWV del sistema, en la que primero se determinan los intervalos de potenciales en los que existen procesos redox activos para la especie o mezcla de especies en cuestión.

Método A. Este método consiste en, partiendo de una especie oxidada o reducida conocida, realizar una exploración de los cambios espectrales que ocurren al reducirla u oxidarla, respectivamente. Se requiere la determinación de al menos un potencial “espontáneo” o de circuito abierto (OCP) para luego aplicar un potencial inferior (en el caso de una reducción) o superior (en el caso de una oxidación) a este. En este método, la aplicación de potencial es continua y se va monitoreando el avance del proceso redox tomando espectros cada un intervalo

de tiempo Δt hasta obtener un espectro constante cuando se alcanza una conversión “completa” (recordando que, como en todo equilibrio, siempre existirá en la solución una pequeña fracción del compuesto predecesor, como lo indica la ecuación de Nernst). Así, la información que se obtiene es exclusivamente espectroscópica, siendo la CV o SWV del mismo proceso redox la única fuente de información electroquímica. Es particularmente útil cuando el producto redox es inestable frente a algún proceso de descomposición relativamente lento, permitiendo conocer sus características espectrales rápidamente, antes de transformarse.

El empleo de este método es particularmente importante contando con la celda *ad hoc* descrita arriba, ya que la homogeneización de la solución puede no siempre ser eficiente y esto define una limitante para la velocidad del proceso, con una cota mínima de duración del experimento. A baja temperatura (experimento en ACN) la viscosidad de la solución aumenta y la homogeneización es aún más lenta. En agua, típicamente, para una fuerza iónica 1 M y a 25 °C, una conversión redox de esfera externa por un electrón a una concentración del orden de 5×10^{-5} a 1×10^{-4} M se completa en el lapso de entre 1 y 2 hs.

Método B. A diferencia del anterior, este método consiste en la medición de espectros a potencial de circuito abierto constante, en lugar de hacerlo durante la electrólisis. En general, se realiza en segunda instancia, luego de haber utilizado el método A para una fase exploratoria. La idea es aplicar un potencial de forma tal que circule aproximadamente del 3 al 5 % de la carga necesaria para conversión completa, para luego detener la electrólisis y comenzar a medir el potencial de circuito abierto. Conforme la solución se homogeneiza, y típicamente en el lapso de algunos minutos, el potencial alcanza un valor constante: en este momento se registra su valor en simultáneo a un espectro de la mezcla. A continuación, se reanuda la electrólisis y se repiten estos pasos hasta conversión completa. De esta manera, se obtiene un conjunto de espectros mezcla asociados cada uno a un potencial, que pueden ajustarse mediante quimiometría y haciendo uso de la ecuación de Nernst, para obtenerse los espectros predichos para las especies oxidada y reducida puras y el valor de $E_{1/2}$ de la cupla. La rutina de cálculo para este análisis se implementó en Matlab R2013b. Esta requiere un valor semilla para $E_{1/2}$, para luego calcularlo iterativamente tal que se minimice la diferencia entre la matriz de espectros calculada y la matriz de espectros experimentales en cada paso. Cuando el sistema converge se obtienen los resultados mencionados.

En general, cuando se buscaron obtener especies $\{MNO\}^{7/8}$ en solución, se realizaron los experimentos en oscuridad debido a la reactividad fotoquímica (o potencial reactividad fotoquímica) que presentan los nitrosilos en estados reducidos, como se describe en el Capítulo 5 para las especies $[9-NO]^{2+}$ a $[11-NO]^{2+}$.

Para las electrólisis de los compuestos $[6-NO]^{3+}$ a $[8-NO]^{3+}$ se utilizó primero $I = 1,0$ M alcanzada con $NaClO_4$ (salvo $HClO_4$ 2 M en el caso de $[8-NO]^{3+}$) en una etapa exploratoria de experimentos de EEQ. Mientras que para $[6-NO]^{3+}$ y $[8-NO]^{3+}$ no se encontraron problemas de solubilidad (independientemente de la cinética lenta de disolución de cristales mencionada en la introducción del Capítulo 3), en el caso de $[7-NO]^{3+}$, al alcanzar un 44 % de conversión a $[7-NO]^{2+}$,¹⁵ se comenzó a observar una disminución en la concentración total (inicialmente $c_0 = 2,3 \times 10^{-5}$

¹⁵ Se encontró esta proporción ajustando mediante Nernst/análisis global los perfiles espectrales previos al comienzo de la disminución de absorbancia total

M), dado que la absorbancia disminuía manteniéndose el mismo perfil espectral. Se encontró un resultado similar al duplicar el experimento a una menor concentración (inicialmente $c_0 = 1,4 \times 10^{-5}$ M, 50 % de conversión al comenzar el descenso de la concentración total). Esto significa que sobre la malla de Pt utilizada como electrodo de trabajo -o bien sobre cualquier otra superficie interna fuera del camino óptico- estaba precipitándose $[7\text{-NO}](\text{ClO}_4)_2$. Como veremos a continuación, repitiendo el experimento con $I = 1,0$ M, pero utilizando NaCl, no se encontró este inconveniente. La comparación de ambos experimentos representa otra manifestación del efecto del ion común, según el cual el exceso de aniones ClO_4^- en la solución disminuye la solubilidad de, en este caso, la sal de ClO_4^- de $[7\text{-NO}]^{2+}$. Como en el experimento exploratorio de obtención de $[6\text{-NO}]^{2+}$ en presencia de $I = 1,0$ M con NaClO_4 tampoco se observó este problema, se concluyó que $[6\text{-NO}]^{2+}$ es más soluble en agua que $[7\text{-NO}]^{2+}$, de forma análoga a lo observado para las especies $\{\text{RuNO}\}^6$ en la etapa de síntesis y caracterización. Resulta relevante mencionar este tipo de discusiones empíricas dado que en ellas se presenta información útil para encarar posteriormente otros estudios con estas especies. La conclusión general a la que se puede llegar es que ante cambios sistemáticos de grupos sustituyentes y aun para compuestos estructuralmente similares, propiedades como la solubilidad pueden variar en gran medida, impactando en que un método de síntesis o de determinación de alguna propiedad termodinámica o espectroscópica no pueda aplicarse análogamente a uno u otro compuesto.

Por último, para la espectroelectroquímica en el NIR de $[8\text{-NO}]^{3+}$ (catódica) en ACN se utilizó una celda OTTLE (*Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical cell*) disponible comercialmente. Este tipo de celda no permite una homogeneización de la solución, que se encuentra en un compartimiento de muy bajo espesor, del orden de los cientos de micrones. Por esta razón, el método implementado fue el A.

4.11. Experimentos de determinación de constantes de equilibrio

Las determinaciones de K_{eq} de las reacciones de adición de OH^- a $[\text{M-NO}]^{3+}$ se llevaron a cabo espectrofotométricamente. Se prepararon soluciones de igual concentración de cada compuesto en diferentes buffers de pH realizando diluciones de una solución madre del pH adecuado. En el caso de $[8\text{-NO}]^{3+}$, se emplearon distintas diluciones de HCl para fijar el pH, mientras que para $[6\text{-NO}]^{3+}$ y $[7\text{-NO}]^{3+}$, se utilizaron buffers $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 M. Para $[5\text{-NO}]^{3+}$ se emplearon buffers $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0,1 M. En todos los casos se ajustó la fuerza iónica con NaCl a $I = 1,0$ M. La mayor parte de los buffers de pH elegidos fueron en el intervalo $\text{pH}_{50:50} \pm 1$.

Las soluciones se termostatizaron a 298 K por 24 h, protegidas de la luz, en un baño termostático Lauda RC 20 con controlador Lauda RCS. Se registraron sus espectros UV-vis también a 298 K, termostatizando el *holder* del espectrofotómetro y la cubeta (cuarzo, 1,00 cm de paso óptico) previo a la medida. La temperatura se controló con un termistor conectado a un multímetro. Se empleó un único blanco para toda la serie de soluciones en cada caso. Al finalizar cada medida espectrofotométrica se registró el pH con un pHmetro Hanna 211 equipado con un electrodo de vidrio de simple junta Hanna HI-1330B y una sonda ATC de corrección automática de temperatura. Para el procesamiento de datos se consideraron los valores de pH determinados experimentalmente en los casos de $[5\text{-NO}]^{3+}$ a $[7\text{-NO}]^{3+}$, mientras que para $[8\text{-NO}]^{3+}$ se estimaron los coeficientes de actividad de H^+ y se calcularon los pH teóricos de cada dilución.³¹⁵ Se evitaron

utilizar los valores de pH determinados experimentalmente en este caso debido al error de medición de pH en concentraciones cercanas a la molaridad de H^+ .

Para la obtención de K_{eq} y la estimación de la incerteza se empleó una rutina de Matlab (versión R2013b) que realiza un análisis factorial a múltiples longitudes de onda del set de espectros y valores de pH, considerando un modelo que contiene tanto la autoprotólisis del agua como la relación ácido base entre el nitrosonio y el nitrocomplejo en cada caso (2.2). En la rutina se propone un valor semilla para K_{eq} (cercano al real dentro del orden) y, mediante un algoritmo de optimización que recorre una serie de iteraciones, se busca el valor de K_{eq} tal que se minimice la diferencia entre la matriz de espectros calculada en cada paso y la matriz de espectros experimentales.

4.12. Experimentos de determinación de constantes cinéticas

El estudio cinético de las reacciones de adición de OH^- a $[M-NO]^{3+}$ se llevó a cabo espectrofotométricamente en condiciones de pseudo-primer orden fijando el pH mediante el empleo de los buffers adecuados.

Para estudiar la reacción de la 2.2 en el sentido directo, se partió de soluciones de los distintos complejos de nitrosonio estudiados. Se prepararon entonces soluciones madre del complejo $[M-NO]^{3+}$ en cada caso, del pH requerido ($I = 1,0$ M, NaCl / HCl). En el caso de $[5-NO]^{3+}$, $[6-NO]^{3+}$ y $[7-NO]^{3+}$ se fijó el pH mediante HCl diluido ($\sim 10^{-2}$ M), mientras que en el caso de $[8-NO]^{3+}$ fue necesario emplear una concentración mayor de HCl (1,0 M). Fijar este pH resultó importante para poder recorrer la mayor variación espectral posible al mezclar la solución madre con la solución buffer (de mayor pH) que aporte OH^- . Para que la variación de pH sea mínima con el mezclado, se utilizaron concentraciones relativamente altas de buffer, al tiempo que se mezclaron volúmenes mucho mayores de las soluciones buffer que los de solución madre. Por ejemplo, en el caso de $[8-NO]^{3+}$, para cada punto se emplearon 2600 μL de solución buffer y 90 μL de solución madre de complejo, mientras que para $[5-NO]^{3+}$, 2300 y 50, para $[6-NO]^{3+}$, 2400 y 200, y para $[7-NO]^{3+}$, 2300 y 200 μL , respectivamente. Para esto, fue necesario ajustar previamente la concentración de las soluciones madre de forma tal de tener valores de absorbancia menores que 1,0 en cada corrida. Los buffers utilizados incluyeron $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 0,2 M, CH_3COOH/CH_3COO^- 0,2 M y $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 0,2 M, todos fijados a $I = 1,0$ M (NaCl).

Para el estudio de la reacción de la 2.2 en el sentido inverso, se partió de soluciones madre de los nitrocomplejos. Para esto se prepararon directamente disolviendo $[6-NO_2]^+$, $[7-NO_2]^+$ u $[8-NO_2]^+$ en NaCl 1,0 M. Por otro lado, se prepararon buffers que incluyeron $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 0,2 M, CH_3COOH/CH_3COO^- 0,2 M y distintas concentraciones de HCl determinadas por titulación (para las corridas más ácidas de $[8-NO_2]^+$). El procedimiento fue similar al empleado para el estudio en sentido directo. En el caso de $[8-NO_2]^+$, las diferencias entre el pH calculado según el método descrito en el apartado anterior y el pH determinado experimentalmente fueron menores que 0,06 unidades de pH; en este caso se utilizaron las medidas experimentales para el procesamiento de datos.

En cada corrida, se termostató el *holder* del espectrofotómetro a la temperatura deseada junto a una cubeta de cuarzo de 1,00 cm de paso óptico conteniendo el buffer y cerrada con tapa a rosca. Habiendo termostatizado previamente la solución madre, se vertió el volumen establecido de solución madre de complejo en la cubeta y se dio inicio al monitoreo por espectrofotometría

UV-vis en función del tiempo. En todo momento posterior a la mezcla de soluciones se utilizó un mini agitador magnético para cubetas para mantener las soluciones homogeneizadas (para esto, fue necesario adaptar el *holder* de aluminio del espectrofotómetro, que se describirá en la siguiente sección). Se verificaron variaciones menores que 0,06 unidades de pH para todas las corridas entre el pH inicial del buffer y el pH final de la mezcla.

Las variaciones espectrales fueron luego analizadas mediante una rutina de Matlab (versión R2013b) que realiza un análisis factorial a múltiples longitudes de onda del set de espectros en función del tiempo, considerando un modelo $A \rightarrow B$ y bajo la hipótesis de pseudo-primer orden. La rutina devuelve un valor para la constante de pseudo-primer orden k_{obs} (s^{-1}), que se grafica vs. $[\text{OH}^-]$ en doble escala logarítmica para analizar la dependencia de la velocidad con la acidez del medio. Posteriormente se ajustó el modelo biparamétrico de la Ecuación 2.23 a los datos experimentales para obtener tanto k_{OH} como K_{eq} , junto con estimaciones de sus incertezas. En los casos en los que se encontraron diferencias significativas entre los valores de K_{eq} determinados según el apartado anterior (sección 4.11) y los últimos, se informaron aquellos provenientes directamente de las medidas de equilibrio, debido a la mayor incerteza asociada a los valores de K_{eq} provenientes de los modelos cinéticos. Para graficar las variaciones de concentración en función del tiempo, se descompusieron los espectros mezcla considerando los espectros conocidos de las dos especies involucradas, el nitrosonio y el nitrocomplejo en cada caso.

Para determinar los parámetros de activación, se llevaron a cabo medidas a diferente temperatura, pero empleando un mismo valor de pH (preparando cada corrida de forma idéntica dentro del experimento correspondiente a cada complejo). En todos los casos se verificaron variaciones menores que 0,02 unidades de pH. El pH se determinó utilizando la sonda ATC. La temperatura se controló en distintos momentos de cada corrida mediante un sistema previamente calibrado compuesto por un termistor conectado a un multímetro, verificando siempre variaciones menores a 0,1 °C en cada corrida. Posteriormente se realizaron los gráficos de Eyring correspondientes tanto a k_{OH} como a k_1 (una vez modeladas las K_{IP} a los valores de temperatura determinados experimentalmente) para obtener ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger .

4.13. Experimentos de fotólisis y determinación de rendimientos cuánticos de procesos fotoquímicos

Para poder realizar el seguimiento en el tiempo del espectro UV-vis de una muestra en irradiación continua se utilizó un dispositivo experimental diseñado anteriormente por la Dra. Natalia Levin Rojas y el Dr. Juan Pablo Marcolongo, y construido por Pedro Rascón en el INQUIMAE. Este consiste en un *holder* de aluminio para cubeta de fluorescencia con un agujero roscado en uno de los laterales, de forma tal que se pueda irradiar con un haz a 90° respecto de la dirección de medición del espectrofotómetro UV-vis, proveniente de un LED roscado. El ajuste de ambas piezas permite un arreglo geométrico reproducible. El *holder* está diseñado con una camisa que permite el intercambio de calor de manera tal que es posible termostatar el sistema (empleando un baño termostático externo Lauda RC 20 con controlador Lauda RCS) y medir la temperatura del bloque de aluminio en contacto directo con la cubeta empleando un termistor calibrado. Las soluciones dentro de las cubetas se agitaron con el mini agitador magnético mencionado anteriormente.

El LED de 450 nm empleado en las fotólisis tiene un ancho espectral de 15 nm, y su espectro (**Figura 7.64**) fue medido con un detector CCD con fibra óptica, diseñado por el Dr. José Hodak. La calibración final de todo el *setup* experimental implica no solamente la determinación de su espectro, sino también de la medición de su intensidad mediante un experimento de actinometría. Para esto, se emplearon soluciones estándar de ferrioxalato de potasio ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$), preparado y caracterizado según procedimientos establecidos en literatura.^{316,317}

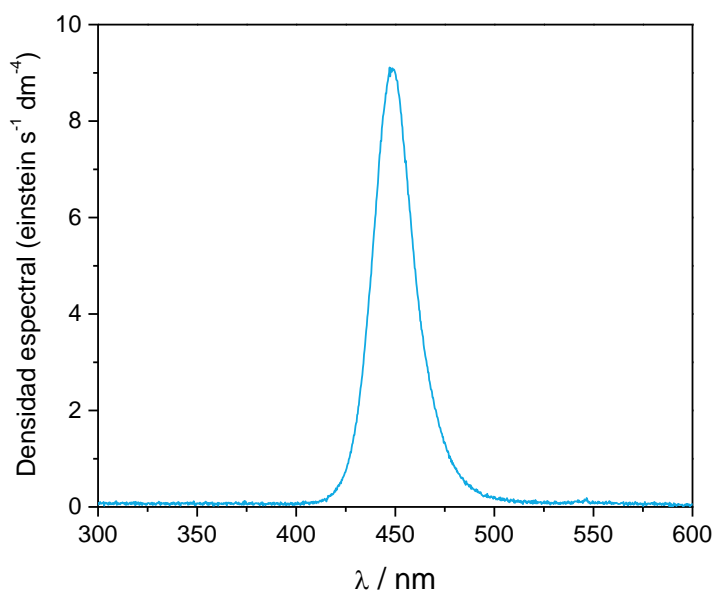


Figura 7.64. Espectro del LED de 450 nm empleado en las fotólisis de $[9\text{-NO}]^{2+}$, $[10\text{-NO}]^{2+}$ y $[11\text{-NO}]^{2+}$.

Para utilizar la información experimental, se empleó una metodología de análisis desarrollada en el grupo de investigación.^{287, 318} La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales que involucra una conversión de una especie A en otra B únicamente por vía fotoquímica (modelo que fue aplicado en el Capítulo 5) requiere algoritmos de resolución numérica, como el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Nuevamente, el tratamiento de datos se implementó en una rutina de Matlab R2013b, que resuelve iterativamente el sistema al minimizar por cuadrados mínimos la diferencia entre la matriz de absorbancia experimental vs. la calculada en cada paso de iteración.⁸⁰

4.14. Cálculos de simulación computacional

Para cálculos de DFT del estado fundamental de especies mononucleares del grupo 8 se han empleado con éxito varias combinaciones de funciones base que emplean pseudopotenciales y distintos funcionales de densidad. En esta tesis se exploraron tres de estos diferentes niveles de teoría, ya aplicados a complejos de diversas naturalezas: B3LYP/LanL2dz,^{79, 85, 86, 109, 138} una combinación de LanL2dz para Ru y el conjunto de bases 6-31G**³¹⁹ para el resto de los átomos, y B3LYP combinado con def2TZVP.³²⁰ Dependiendo del problema a resolver (geometría, predicción de características espectroscópicas, cálculos de energía libre, o una combinación de todos), del tamaño de la molécula y del metal central, se ha elegido alguno de ellos. A lo largo de

la tesis, en las instancias en las que se van presentando los resultados de simulación computacional, estos se reportan junto al nivel de teoría utilizado. Todos los cálculos se realizaron con Gaussian 09.³²¹

El nivel de teoría más utilizado en esta tesis (B3LYP/def2TZVP) emplea el funcional híbrido de Becke de tres parámetros junto al funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, formalizado como el funcional híbrido B3LYP,³²²⁻³²⁴ y el conjunto de bases def2TZVP³²⁰ obtenido del intercambio de conjuntos de bases,³²⁵ que es de calidad de valencia triple- ζ e incluye ECP para el átomo de Ru.³²⁶

Durante las optimizaciones de geometría, se utilizaron criterios de convergencia SCF estrictos y ninguna restricción de simetría. Cuando fue necesario considerar los efectos de solvatación en agua y acetonitrilo se empleó la aproximación del Modelo del Continuo Polarizable (PCM, *Polarizable Continuum Model*), que utiliza como dato la constante dieléctrica del solvente elegido. En el caso de especies {MNO}^{7,8}, dado que el grupo NO puede pivotar alrededor del eje Ru-N(O) dando lugar a varios mínimos locales separados por barreras de energía relativamente pequeñas (compatibles con la rotación libre a temperatura ambiente), la coordenada interna asociada a esta rotación se exploró preliminarmente en el nivel teórico de menor costo (B3LYP/LanL2DZ) para mayor eficiencia. A continuación, y en el caso de emplear un nivel de teoría más amplio, los puntos estacionarios a lo largo de esta coordenada se optimizaron completamente en el nivel B3LYP/def2TZVP (por ejemplo), y se tomó el mínimo local de menor energía como el mínimo global a utilizar. La naturaleza de todos los puntos estacionarios obtenidos en los procedimientos de optimización se comprobó mediante análisis vibracionales, en los que se verificó la ausencia de frecuencias negativas para descartar estados de transición. El cálculo del espectro vibracional también fue necesario para construir la función de partición vibracional, necesaria para la estimación de las energías libres empleadas en el método comparativo de estimación de parámetros termodinámicos en el Capítulo 4.

Los espectros electrónicos del confórmero de menor energía para las diferentes especies se calcularon mediante (TD)DFT, involucrando al menos 130 estados excitados al mismo nivel de teoría que el empleado en el paso de optimización. De estos cálculos se obtuvieron las energías de las transiciones electrónicas, la fuerza de oscilador de cada una, y el diagrama de OM de la especie bajo análisis. Los orbitales fueron visualizados con el programa GaussView 5.0.8 y las transiciones se analizaron en GaussSum 3.0.³²⁷ Las figuras de los OM se construyeron mediante el programa Molekel 4.3. Para las moléculas de capa abierta, se realizó la transformación de orbitales correspondientes (COT) que permite obtener los SOMOs de la molécula que alojan únicamente un electrón desapareado.^{268, 269} Esto habilitó calcular la composición de estos en términos de los orbitales atómicos de distintos fragmentos e interpretarla como una medida de la localización de la densidad de espín, a partir de una rutina que evalúa el SOMO en la base de los orbitales atómicos, implementada en Matlab R2013b.

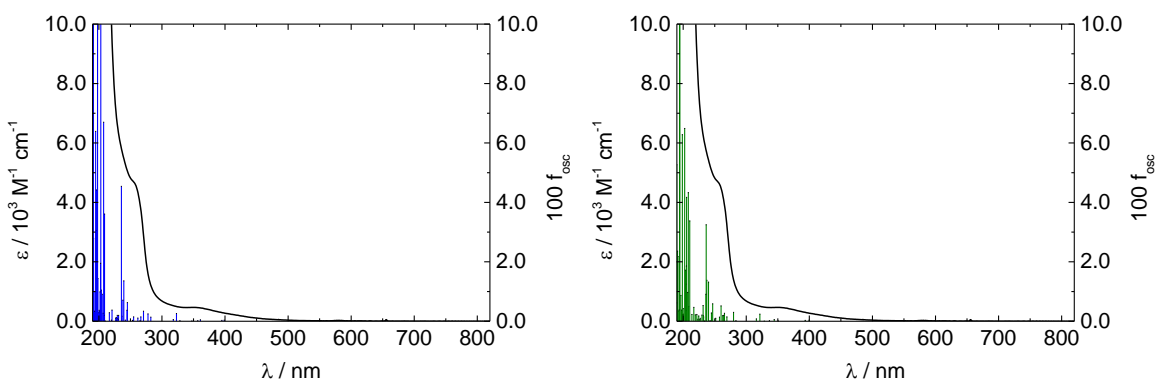
8. Apéndice 1

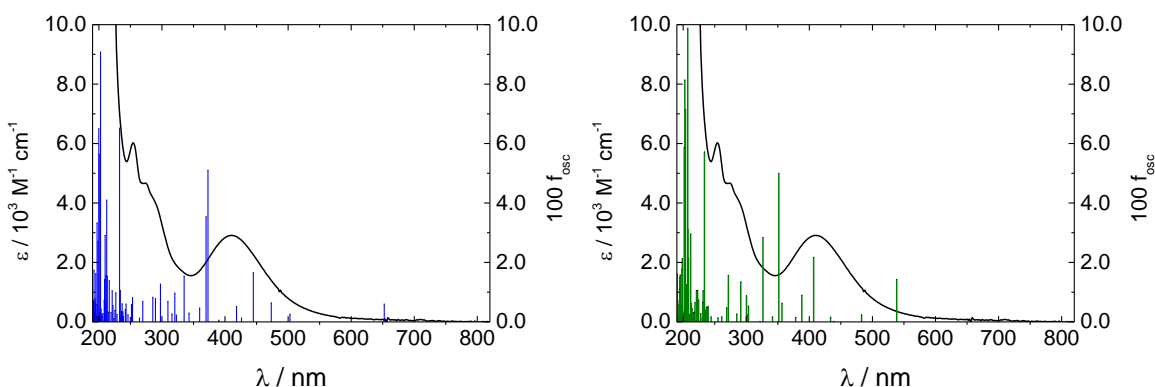
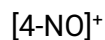
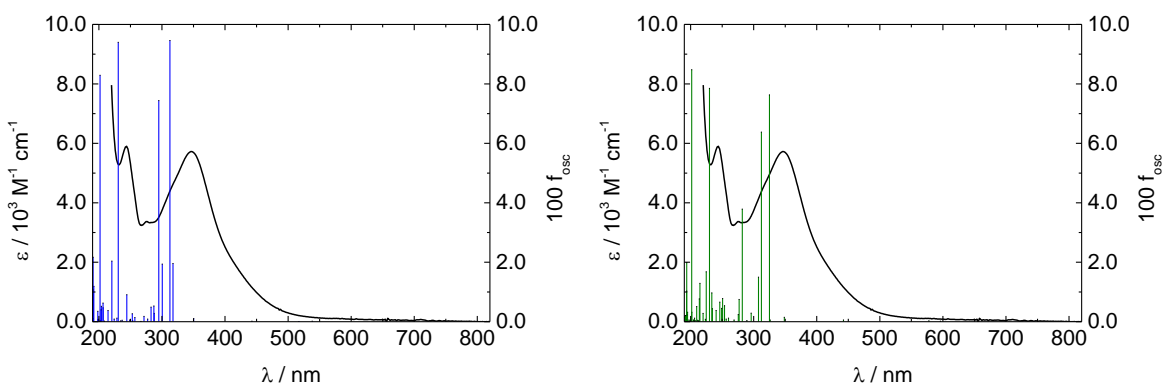
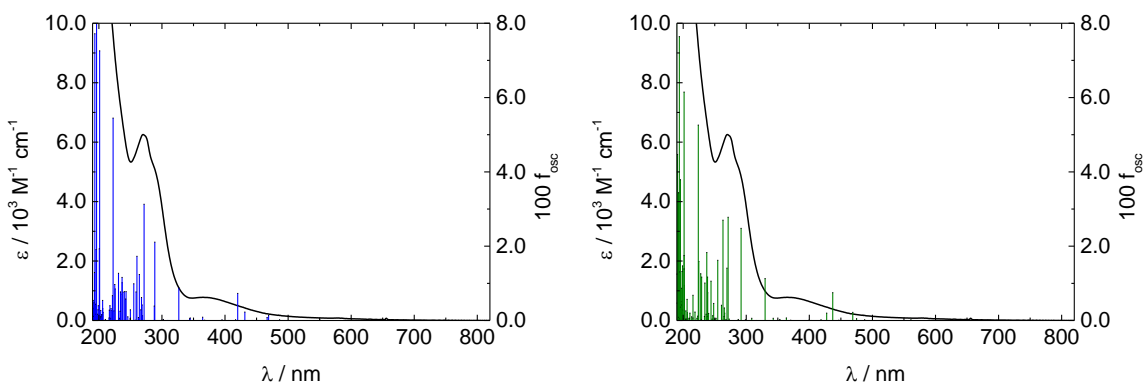
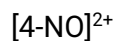
Incorporación de moléculas de agua explícitas en cálculos de DFT

En esta sección se tratará en detalle el uso de solvente explícito tanto en las optimizaciones de geometría como en los cálculos de espectroscopía electrónica para algunos de los compuestos estudiados en esta tesis.

Si se comparan estructuralmente las distintas especies analizadas, puede observarse que las basadas en el ligando cyclampy ($[4\text{-NO}]^{n+}$) presentan una diferencia importante respecto del resto: los grupos amino del ciclo nitrogenado no se encuentran metilados, es decir, se tienen enlaces N-H. Para estos compuestos es entonces esperable la interacción mediante enlace de H con moléculas del solvente. Por lo tanto, si estas interacciones no se consideraran de alguna manera en los cálculos, tanto las propiedades termodinámicas como las espectroscópicas podrían predecirse erróneamente. Por esta razón, se llevaron a cabo cálculos a distintos niveles de teoría, evaluando si la incorporación de solvente tenía algún efecto principalmente en los espectros UV-vis teóricos. Para ello fue necesario trabajar primero utilizando una combinación de base y funcional que ha predicho satisfactoriamente propiedades de estos compuestos y similares,^{85, 109, 278, 328, 329} a la vez que es computacionalmente económica (LanL2DZ/B3LYP). Realizando cálculos con y sin moléculas de agua explícita en las geometrías iniciales es posible evaluar el efecto de su incorporación. Posteriormente, se repitió este procedimiento utilizando la combinación de base y funcional más utilizada a lo largo de la tesis (def2TZVP/B3LYP) para que sea posible comparar resultados. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las especies con cyclampy, calculadas utilizando la combinación def2TZVP/B3LYP. En las figuras se muestran: en negro los espectros experimentales, en azul los espectros predichos sin el uso de solvente explícito y, en verde, incorporando solvente explícito. En el caso de las especies $[4\text{-NO}]^{3+}$ y $[4\text{-NO}]^{2+}$, se incorporaron dos moléculas de agua (**Figura 2.5**), mientras que para $[4\text{-HNO}]^{2+}$ y $[4\text{-NO}]^+$, tres (**Figura 2.14**), ubicadas siempre de forma tal de maximizar las interacciones por enlace de H.

$[4\text{-NO}]^{3+}$





En los casos de [4-NO]³⁺ y [4-NO]²⁺, los cambios en el espectro predicho para una y otra geometría en cada caso son mínimos, y cualquier representación se ajusta adecuadamente al espectro experimental. Dicho de otro modo, la interacción del ligando cyclampy con el solvente no modifica sustancialmente la estructura electrónica, en particular la correspondiente al fragmento {RuNO}. Para [4-HNO]²⁺ y [4-NO]⁺, en cambio, las transiciones predichas se acercan más en energía a los máximos de las bandas a asignar, demostrando un leve impacto del solvente en la

estructura electrónica de los complejos. En particular, una de las moléculas de agua introducidas mantiene interacciones de H directamente con la azanona o el nitroxilo coordinados (simulando en cierto modo las geometrías que dan lugar al intercambio ácido-base para su interconversión), por lo que no es extraño que existan modificaciones en la estructura electrónica del fragmento {RuNO}.

Concluyendo, la incorporación de moléculas de agua explícita en general modifica de forma muy sutil los espectros predichos, al tiempo que tampoco aumenta significativamente el costo computacional. Si bien los efectos son mínimos, se incorporan los cálculos con solvente explícito en la discusión del Capítulo 2 de forma tal de presentar el panorama más completo posible, considerando la leve mejora de las predicciones.

9. Referencias

1. E. Culotta y D. E. Koshland, *Science*, 1992, **258**, 1862.
2. D. D. Thomas, L. A. Ridnour, J. S. Isenberg, W. Flores-Santana, C. H. Switzer, S. Donzelli, P. Hussain, C. Vecoli, N. Paolocci, S. Ambs, C. A. Colton, C. C. Harris, D. D. Roberts y D. A. Wink, *Free Radic. Biol. Med.*, 2008, **45**, 18-31.
3. J. M. Fukuto, S. J. Carrington, D. J. Tantillo, J. G. Harrison, L. J. Ignarro, B. A. Freeman, A. Chen y D. A. Wink, *Chem. Res. Toxicol.*, 2012, **25**, 769-793.
4. G. Yang, A. Sener, Y. Ji, Y. Pei y M. D. Pluth, *Oxid. Med. Cell. Longev.*, 2016, **2016**, 4627308.
5. S. Jiang, H. Chen, P. Shen, Y. Zhou, Q. Li, J. Zhang y Y. Chen, *Antioxid Redox Signal*, 2023, **40**, 168-185.
6. L. J. Ignarro, G. M. Buga, K. S. Wood, R. E. Byrns y G. Chaudhuri, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1987, **84**, 9265-9269.
7. L. J. Ignarro, R. E. Byrns, G. M. Buga y K. S. Wood, *Circ. Res.*, 1987, **61**, 866-879.
8. J. Bradbury, *The Lancet*, 1998, **352**, 1287.
9. R. M. J. Palmer, A. G. Ferrige y S. Moncada, *Nature*, 1987, **327**, 524-526.
10. A. R. Butler y D. L. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **22**, 233-241.
11. J. L. E. Ignarro, *Nitric Oxide, Biology and Pathobiology*, Academic Press, San Diego, CA, 2000.
12. I. M. Wasser, S. de Vries, P. Moënne-Loccoz, I. Schröder y K. D. Karlin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1201-1234.
13. J. K. S. Møller y L. H. Skibsted, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1167-1178.
14. R. Bruckdorfer, *Mol. Asp. Med.*, 2005, **26**, 3-31.
15. S. Habib y A. Ali, *IJCB*, 2011, **26**, 3-17.
16. K. Ghimire, H. M. Altmann, A. C. Straub y J. S. Isenberg, *Am. J. Physiol. Cell Physiol.*, 2016, **312**, C254-C262.
17. L. J. Ignarro, *Br. J. Pharmacol.*, 2019, **176**, 131-134.
18. P. K. M. Kim, R. Zamora, P. Petrosko y T. R. Billiar, *Int. Immunopharmacol.*, 2001, **1**, 1421-1441.
19. V. Shah, G. Lyford, G. Gores y G. Farrugia, *Gastroenterol.*, 2004, **126**, 903-913.
20. M. K. Al-Ali y P. H. Howarth, *Respir. Med.*, 1998, **92**, 701-715.
21. O. Arancio, V. Lev-Ram, R. Y. Tsien, E. R. Kandel y R. D. Hawkins, *J. Physiol. Paris*, 1996, **90**, 321-322.
22. N. Hardingham, J. Dachtler y K. Fox, *Front. Cell. Neurosci.*, 2013, **7**.
23. S. Tamir y S. R. Tannenbaum, *BBA - Rev. Cancer.*, 1996, **1288**, F31-F36.
24. T. G. Traylor y V. S. Sharma, *Biochem.*, 1992, **31**, 2847-2849.
25. P. Atkins, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, OUP Oxford, 2010.
26. J. A. McCleverty, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 403-418.
27. M. D. Bartberger, W. Liu, E. Ford, K. M. Miranda, C. Switzer, J. M. Fukuto, P. J. Farmer, D. A. Wink y K. N. Houk, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, **99**, 10958-10963.
28. V. Shafirovich y S. V. Lyman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, **99**, 7340.
29. D. M. Stanbury, en *Advances in Inorganic Chemistry*, ed. A. G. Sykes, Academic Press, 1989, vol. 33, pp. 69-138.
30. P. C. Ford y K. M. Miranda, *Nitric Oxide*, 2020, **103**, 31-46.
31. G. da Silva, E. M. Kennedy y B. Z. Dlugogorski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 11371-11376.
32. M. H. V. Huynh y T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5004-5064.
33. A. J. Bard, R. Parsons y J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Taylor & Francis, 1985.

34. M. F. Venâncio, F. Doctorovich y W. R. Rocha, *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121**, 6618-6625.
35. R. H. Gillette y E. H. Eyster, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1113-1119.
36. D. Teillet-Billy y F. Fiquet-Fayard, *J. Phys. B*, 1977, **10**, L111.
37. P. J. Farmer y F. Sulc, *J. Inorg. Biochem.*, 2005, **99**, 166-184.
38. H. B. Ellis, Jr. y G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 6541-6558.
39. P. N. Clough, B. A. Thrush, D. A. Ramsay y J. G. Stamper, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **23**, 155-156.
40. J. G. M. Barten, L. N. Ganzeveld, A. J. Visser, R. Jiménez y M. C. Krol, *Atmos. Chem. Phys.*, 2020, **20**, 9441-9458.
41. B. J. Finlayson-Pitts y J. N. Pitts, en *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, eds. B. J. Finlayson-Pitts y J. N. Pitts, Academic Press, San Diego, 2000, pp. 86-129.
42. D. J. Luecken, G. S. Tonnesen y I. J. E. Sickles, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 1073-1084.
43. R. Wolke y O. Knuth, *Environ. Model. Softw.*, 2000, **15**, 711-719.
44. H. Tsukahara, T. Ishida y M. Mayumi, *Nitric Oxide*, 1999, **3**, 191-198.
45. E. Neyrolles, J. Lara Cruz, G. Bassil, F. Contamine, P. Cezac y P. Arpentinier, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2020, **52**, 329-340.
46. G. Bassil, E. Neyrolles, F. Contamine, P. Cezac y P. Arpentinier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 17796-17805.
47. en *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, ed. C. Intergovernmental Panel on Climate, Cambridge University Press, Cambridge, 2023, DOI: 10.1017/9781009157926.004, pp. 215-294.
48. M. G. Suryaraman y A. Viswanathan, *J. Chem. Educ.*, 1949, **26**, 594.
49. X. Chen, K. Okitsu, N. Takenaka y H. Bandow, *Anal. Sci.*, 2004, **20**, 1759-1762.
50. P. G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai y A. J. Janczuk, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1091-1134.
51. R. M. J. Palmer, D. D. Rees, D. S. Ashton y S. Moncada, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1988, **153**, 1251-1256.
52. A. J. Hobbs, J. M. Fukuto y L. J. Ignarro, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1994, **91**, 10992-10996.
53. D. Wendehenne, A. Pugin, D. F. Klessig y J. Durner, *Trends Plant Sci.*, 2001, **6**, 177-183.
54. N. Thengchaisri y L. Kuo, *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.*, 2003, **285**, H2255-H2263.
55. K. M. Naseem y K. R. Bruckdorfer, *Biochem. J.*, 1995, **310**, 149-153.
56. D. B. Kim-Shapiro, M. T. Gladwin, R. P. Patel y N. Hogg, *J. Inorg. Biochem.*, 2005, **99**, 237-246.
57. A. P. Hunt y N. Lehnert, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 2117-2125.
58. P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6226-6239.
59. G. M. Halpenny, B. Heilman y P. K. Mascharak, *Chem. Biodivers.*, 2012, **9**, 1829-1839.
60. L. Chen, Y. Kang, R. Liu y J.-X. Wu, 2019, DOI: <https://doi.org/10.2210/pdb6jt0/pdb>.
61. Y. Kang, R. Liu, J.-X. Wu y L. Chen, *Nature*, 2019, **574**, 206-210.
62. H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov y P. E. Bourne, *Nucleic Acids Res.*, 2000, **28**, 235-242.
63. H. Berman, K. Henrick y H. Nakamura, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 2003, **10**, 980-980.
64. S. K. Burley, C. Bhikadiya, C. Bi, S. Bittrich, H. Chao, L. Chen, P. A. Craig, G. V. Crichlow, K. Dalenberg, J. M. Duarte, S. Dutta, M. Fayazi, Z. Feng, J. W. Flatt, S. Ganesan, S. Ghosh, D. S. Goodsell, R. K. Green, V. Guranovic, J. Henry, B. P. Hudson, I. Khokhriakov, C. L. Lawson, Y. Liang, R. Lowe, E. Peisach, I. Persikova, D. W. Piehl, Y. Rose, A. Sali, J. Segura, M. Sekharan, C. Shao, B. Vallat, M. Voigt, B. Webb, J. D. Westbrook, S. Whetstone, J. Y. Young, A. Zalevsky y C. Zardecki, *Nucleic Acids Res.*, 2023, **51**, D488-D508.

65. C. L. Bianco, J. P. Toscano y J. M. Fukuto, en *Nitric Oxide (Third Edition)*, eds. L. J. Ignarro y B. A. Freeman, Academic Press, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804273-1.00002-8>, pp. 9-21.
66. A. L. Speelman y N. Lehnert, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1106-1116.
67. P. R. Gardner, A. M. Gardner, L. A. Martin y A. L. Salzman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1998, **95**, 10378-10383.
68. C. Sparacino-Watkins, J. F. Stolz y P. Basu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 676-706.
69. K. F. Ettwig, D. R. Speth, J. Reimann, M. L. Wu, M. S. M. Jetten y J. T. Keltjens, *Front. Microbiol.*, 2012, **3**.
70. R. Bai, Y.-T. Fang, L.-Y. Mo, J.-P. Shen, L.-L. Song, Y.-Q. Wang, L.-M. Zhang y J.-Z. He, *Soil Ecol. Lett.*, 2020, **2**, 255-267.
71. F. Roncaroli, M. Videla, L. D. Slep y J. A. Olabe, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1903-1930.
72. N. Lehnert, H. T. Dong, J. B. Harland, A. P. Hunt y C. J. White, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 278-289.
73. J. H. Enemark y R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **13**, 339-406.
74. M. Keilwerth, J. Hohenberger, F. W. Heinemann, J. Sutter, A. Scheurer, H. Fang, E. Bill, F. Neese, S. Ye y K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 17217-17235.
75. M. J. Chalkley y J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 11995-11998.
76. R. G. Serres, C. A. Grapperhaus, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, F. Neese y K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5138-5153.
77. C. Hauser, T. Glaser, E. Bill, T. Weyhermüller y K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4352-4365.
78. L. M. Carruthers, C. L. Closken, K. L. Link, S. N. Mahapatro, M. Bikram, J.-L. Du, S. S. Eaton y G. R. Eaton, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3529-3534.
79. N. Levin, N. O. Codesido, E. Bill, T. Weyhermüller, A. P. Segantin Gaspari, R. S. da Silva, J. A. Olabe y L. D. Slep, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7808-7810.
80. N. Levin, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2017.
81. L. K. Bell, J. Mason, D. M. P. Mingos y D. G. Tew, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3497-3502.
82. A. L. Speelman, C. J. White, B. Zhang, E. E. Alp, J. Zhao, M. Hu, C. Krebs, J. Penner-Hahn y N. Lehnert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 11341-11359.
83. A. K. Patra, J. M. Rowland, D. S. Marlin, E. Bill, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6812-6823.
84. D. Sellmann, N. Blum, F. W. Heinemann y B. A. Hess, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 1874-1880.
85. N. Levin, N. O. Codesido, J. P. Marcolongo, P. Alborés, T. Weyhermüller, J. A. Olabe y L. D. Slep, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 12270-12281.
86. N. Osa Codesido, T. Weyhermüller, J. A. Olabe y L. D. Slep, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 981-997.
87. J. M. Fukuto, C. J. Cisneros y R. L. Kinkade, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **118**, 201-208.
88. K. M. Miranda, N. Paolocci, T. Katori, D. D. Thomas, E. Ford, M. D. Bartberger, M. G. Espey, D. A. Kass, M. Feelisch, J. M. Fukuto y D. A. Wink, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2003, **100**, 9196-9201.
89. K. M. Miranda, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 433-455.
90. I. Ivanovic-Burmazovic y M. R. Filipovic, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 4039-4051.
91. J. M. Fukuto, A. J. Hobbs y L. J. Ignarro, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1993, **196**, 707-713.
92. K. M. Miranda, M. G. Espey, K. Yamada, M. Krishna, N. Ludwick, S. Kim, D. Jourdeuil, M. B. Grisham, M. Feelisch, J. M. Fukuto y D. A. Wink, *J. Biol. Chem.*, 2001, **276**, 1720-1727.

93. D. A. Wink, M. Feelisch, J. Fukuto, D. Chistodoulou, D. Jourdeuil, M. B. Grisham, Y. Vodovotz, J. A. Cook, M. Krishna, W. G. DeGraff, S. Kim, J. Gamson y J. B. Mitchell, *Arch Biochem Biophys.*, 1998, **351**, 66-74.
94. M. A. Marti, L. Álvarez, S. A. Suarez y F. Doctorovich, en *The Chemistry and Biology of Nitroxyl (HNO)*, eds. F. Doctorovich, P. J. Farmer y M. A. Marti, Elsevier, Boston, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800934-5.00018-9>, pp. 337-351.
95. H. H. H. W. Schmidt, H. Hofmann, U. Schindler, Z. S. Shutenko, D. D. Cunningham y M. Feelisch, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1996, **93**, 14492-14497.
96. S. Adak, Q. Wang y D. J. Stuehr, *J. Biol. Chem.*, 2000, **275**, 33554-33561.
97. S. Donzelli, M. G. Espey, W. Flores-Santana, C. H. Switzer, G. C. Yeh, J. Huang, D. J. Stuehr, S. B. King, K. M. Miranda y D. A. Wink, *Free Radic. Biol. Med.*, 2008, **45**, 578-584.
98. J. A. Reisz, E. Bechtold y S. B. King, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 5203-5212.
99. V. Niketić, S. Stojanović, A. Nikolić, M. Spasić y A. M. Michelson, *Free Radic. Biol. Med.*, 1999, **27**, 992-996.
100. M. Saleem y H. Ohshima, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2004, **315**, 455-462.
101. C. L. Bianco, J. P. Toscano, M. D. Bartberger y J. M. Fukuto, *Arch Biochem Biophys.*, 2017, **617**, 129-136.
102. T. W. Miller, M. M. Cherney, A. J. Lee, N. E. Francoleon, P. J. Farmer, S. B. King, A. J. Hobbs, K. M. Miranda, J. N. Burstyn y J. M. Fukuto, *J. Biol. Chem.*, 2009, **284**, 21788-21796.
103. A. Zeller, M. V. Wenzl, M. Beretta, H. Stessel, M. Russwurm, D. Koesling, K. Schmidt y B. Mayer, *Mol. Pharmacol.*, 2009, **76**, 1115.
104. L. E. Goodrich y N. Lehnert, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **118**, 179-186.
105. N. Osa Codesido, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2012.
106. A. G. De Candia, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2008.
107. J. Perdoménico, M. M. Ruiz, N. Osa Codesido, A. G. De Candia, J. P. Marcolongo y L. D. Slep, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 1641-1650.
108. M. M. Ruiz, Trabajo final de Laboratorio de Química, Universidad de Buenos Aires, 2010.
109. A. G. De Candia, J. P. Marcolongo y L. D. Slep, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4719-4730.
110. N. Levin, J. Perdoménico, E. Bill, T. Weyhermüller y L. D. Slep, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 16058-16064.
111. N. Lehnert, T. C. Berto, M. G. I. Galinato y L. E. Goodrich, en *Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific Publishing Company, 2011, vol. 14, pp. 1-247.
112. J. M. Fukuto, *Br. J. Pharmacol.*, 2019, **176**, 135-146.
113. M. R. Kumar, J. M. Fukuto, K. M. Miranda y P. J. Farmer, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6283-6292.
114. L. E. Goodrich, S. Roy, E. E. Alp, J. Zhao, M. Y. Hu y N. Lehnert, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 7766-7780.
115. A. J. Dickie, D. C. R. Hockless, A. C. Willis, J. A. McKeon y W. G. Jackson, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3822-3834.
116. A. Company, G. Sabenya, M. González-Béjar, L. Gómez, M. Clémancey, G. Blondin, A. J. Jasniowski, M. Puri, W. R. Browne, J.-M. Latour, L. Que, M. Costas, J. Pérez-Prieto y J. Lloret-Fillol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4624-4633.
117. G. Sabenya, L. Lázaro, I. Gamba, V. Martin-Diaconescu, E. Andris, T. Weyhermüller, F. Neese, J. Roithova, E. Bill, J. Lloret-Fillol y M. Costas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 9168-9177.
118. C. Casadevall, Z. Codolà, M. Costas y J. Lloret-Fillol, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 10111-10126.
119. G. D. Fallon, G. A. McLachlan, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. O'Brien y L. Spiccia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, DOI: 10.1039/A700756F, 2765-2770.

120. R. J. Parker, L. Spiccia, K. J. Berry, G. D. Fallon, B. Moubaraki y K. S. Murray, *Chem. Commun.*, 2001, DOI: 10.1039/B007113G, 333-334.
121. R. J. Parker, L. Spiccia, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. C. R. Hockless, A. D. Rae y A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2489-2495.
122. Y.-S. Yang, W. Gu, L.-Z. Zhang, F.-X. Gao y S.-P. Yan, *J. Coord. Chem.*, 2007, **60**, 1913-1921.
123. L. Spiccia, G. D. Fallon, M. J. Grannas, P. J. Nichols y E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **279**, 192-199.
124. N. W. Alcock, D. H. Busch y D. Zhang, *CCDC 219463*, 2005, DOI: 10.5517/cc7ccgd.
125. W. G. Jackson, A. J. Dickie, R. Bhula, J. A. McKeon, L. Spiccia, S. J. Brudenell, D. C. R. Hockless y A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6549-6556.
126. N. W. Alcock, D. H. Busch y S. Siltchenko, *CCDC 296913*, 2006, DOI: 10.5517/cc9yyv0.
127. N. W. Alcock, D. H. Busch y S. Siltchenko, *Experimental Crystal Structure Determination*, DOI: 10.5517/cc9yyx2, 2006, DOI: 10.5517/cc9yyx2.
128. F. Roncaroli, M. E. Ruggiero, D. W. Franco, G. L. Estiú y J. A. Olabe, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5760-5769.
129. P. C. Ford y I. M. Lorkovic, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 993-1018.
130. M. Videla, J. S. Jacinto, R. Baggio, M. T. Garland, P. Singh, W. Kaim, L. D. Slep y J. A. Olabe, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8608-8617.
131. P. De, B. Sarkar, S. Maji, A. K. Das, E. Bulak, S. M. Mobin, W. Kaim y G. K. Lahiri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 2702-2710.
132. N. Chanda, D. Paul, S. Kar, S. M. Mobin, A. Datta, V. G. Puranik, K. K. Rao y G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3499-3511.
133. F. Bottomley, W. V. F. Brooks, D. E. Paéz, P. S. White y M. Mukaida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, DOI: 10.1039/DT9830002465, 2465-2472.
134. L. M. Baraldo, M. S. Bessega, G. E. Rigotti y J. A. Olabe, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5890-5896.
135. R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5059-5061.
136. F. Roncaroli, L. M. Baraldo, L. D. Slep y J. A. Olabe, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1930-1939.
137. A. G. De Candia, P. Singh, W. Kaim y L. D. Slep, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 565-573.
138. M. Videla, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2005.
139. D. L. Reger, *Comment. Inorg. Chem.*, 1999, **21**, 1-28.
140. D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold y R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **607**, 120-128.
141. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5118-5126.
142. S. J. Grabowski, en *Understanding Hydrogen Bonds: Theoretical and Experimental Views*, The Royal Society of Chemistry, 2021, DOI: 10.1039/9781839160400-00001, pp. 1-40.
143. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci y D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1619-1636.
144. C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, DOI: 10.1039/B0030100, 3885-3896.
145. S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617-8636.
146. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot y S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, 2016, **72**, 171-179.
147. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson y R. Taylor, *Acta Cryst. B*, 2002, **58**, 389-397.
148. Base de datos del NIST, <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=B6000524&Mask=80>).
149. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar y A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7512-7515.
150. M. Barfield y B. Chakrabarti, *Chem. Rev.*, 1969, **69**, 757-778.
151. N. Xu, J. Lilly, D. R. Powell y G. B. Richter-Addo, *Organometallics*, 2012, **31**, 827-834.
152. G. B. Richter-Addo, R. A. Wheeler, C. A. Hixson, L. Chen, M. A. Khan, M. K. Ellison, C. E. Schulz y W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6314-6326.

153. A. Gavriluta, G. E. Büchel, L. Freitag, G. Novitchi, J. B. Tommasino, E. Jeanneau, P.-S. Kuhn, L. González, V. B. Arion y D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6260-6272.
154. H.-J. Xu, X.-Y. Lu, Y. Cheng, J.-F. Sun, X.-T. Chen y Z.-L. Xue, *Organometallics*, 2009, **28**, 6687-6694.
155. T. Gianferrara, B. Serli, E. Zangrando, E. Iengo y E. Alessio, *New. J. Chem.*, 2005, **29**, 895-903.
156. A. A. Batista, C. Pereira, K. Wohnrath, S. L. Queiroz, R. H. de A. Santos y M. T. do P. Gambardella, *Polyhedron*, 1999, **18**, 2079-2083.
157. J. P. da Silva, F. R. Caetano, D. A. Cavarzan, F. D. Fagundes, L. L. Romualdo, J. Ellena, M. Jaworska, P. Lodowski, A. Barison y M. P. de Araujo, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **373**, 8-18.
158. G. Von Poelhsitz, R. C. de Lima, R. M. Carlos, A. G. Ferreira, A. A. Batista, A. S. de Araujo, J. Ellena y E. E. Castellano, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2896-2909.
159. E. Fogler, M. A. Iron, J. Zhang, Y. Ben-David, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon y D. Milstein, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11469-11479.
160. M.-E. Sanchez, M.-L. Doublet, C. Faulmann, I. Malfant, P. Cassoux, Lyudmila A. Kushch y Eduard B. Yagubskii, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **2001**, 2797-2804.
161. T. A. Balakaeva, A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, V. S. Sergienko, I. A. Efimenko, M. G. Ezernitskaya y B. V. Lokshin, *Zh. Neorg. Khim.*, 2001, **46**, 751-756.
162. G. A. Kostin, A. A. Mikhailov, N. V. Kuratieva, D. P. Pischur, D. O. Zharkov y I. R. Grin, *New. J. Chem.*, 2017, **41**, 7758-7765.
163. E. Fogler, I. Efremenko, M. Gargir, G. Leituss, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, J. M. L. Martin y D. Milstein, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2253-2263.
164. Y. Arikawa, A. Ikeda, N. Matsumoto y K. Umakoshi, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11626-11631.
165. Y. Arikawa, J. Hiura, C. Tsuchii, M. Kodama, N. Matsumoto y K. Umakoshi, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 7399-7401.
166. Y. Arikawa, T. Asayama, Y. Moriguchi, S. Agari y M. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14160-14161.
167. J. L. Bear, J. Wellhoff, G. Royal, E. V. Caemelbecke, S. Eapen y K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 2282-2286.
168. D. V. Fomitchev, P. Coppens, T. Li, K. A. Bagley, L. Chen y G. B. Richter-Addo, *Chem. Commun.*, 1999, DOI: 10.1039/A905285B, 2013-2014.
169. M. Yamaguchi, Y. Arikawa, Y. Nishimura, K. Umakoshi y M. Onishi, *Chem. Commun.*, 2009, DOI: 10.1039/B821561H, 2911-2913.
170. H. Hadadzadeh, M. C. DeRosa, G. P. A. Yap, A. R. Rezvani y R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6521-6526.
171. H. Nagao, K. Ito, N. Tsuboya, D. Ooyama, N. Nagao, F. Scott Howell y M. Mukaida, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **290**, 113-119.
172. N. Chanda, S. M. Mobin, V. G. Puranik, A. Datta, M. Niemeyer y G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1056-1064.
173. M. Mukaida, Y. Sato, H. Kato, M. Mori, D. Ooyama, H. Nagao y F. S. Howell, *BCSJ*, 2000, **73**, 85-95.
174. S. Sarkar, B. Sarkar, N. Chanda, S. Kar, S. M. Mobin, J. Fiedler, W. Kaim y G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6092-6099.
175. H. Nagao, T. Hirano, N. Tsuboya, S. Shiota, M. Mukaida, T. Oi y M. Yamasaki, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6267-6273.
176. A. C. Merkle, A. B. McQuarters y N. Lehnert, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 8047-8059.
177. S. Maji, B. Sarkar, M. Patra, A. K. Das, S. M. Mobin, W. Kaim y G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3218-3227.

178. P. De, S. Maji, A. Dutta Chowdhury, S. M. Mobin, T. Kumar Mondal, A. Paretzki y G. K. Lahiri, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12527-12539.
179. H. Nagao, H. Nishimura, H. Funato, Y. Ichikawa, F. S. Howell, M. Mukaida y H. Kakihana, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3955-3959.
180. J. A. Olabe y L. D. Slep, en *Comprehensive Coordination Chemistry II*, eds. J. A. McCleverty y T. J. Meyer, Pergamon, Oxford, 2003, DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/01066-5>, pp. 603-623.
181. S. d. S. S. Borges, C. U. Davanzo, E. E. Castellano, J. Z-Schpector, S. C. Silva y D. W. Franco, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2670-2677.
182. S. I. Gorelsky y A. B. P. Lever, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **80**, 636-645.
183. T. Yanai, D. P. Tew y N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51-57.
184. F. Talotta, L. González y M. Boggio-Pasqua, *Molecules*, 2020, **25**.
185. E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer y L. Que Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3690-3694.
186. A. C. Montenegro, V. T. Amorebieta, L. D. Slep, D. F. Martin, F. Roncaroli, D. H. Murgida, S. E. Bari y J. A. Olabe, *Angew. Chem.*, 2009, **48**, 4213-4216.
187. R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 853-857.
188. A. R. Parise, L. M. Baraldo y J. A. Olabe, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 5080-5086.
189. B. J. Coe, T. J. Meyer y P. S. White, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 593-602.
190. R. W. Callahan y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 574-581.
191. F. Baumann, W. Kaim, L. M. Baraldo, L. D. Slep, J. A. Olabe y J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **285**, 129-133.
192. J. Perdoménico, N. Levin, A. C. Fierro, O. A. Cordero Chernel, T. Weyhermüller y L. D. Slep, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, 4842.
193. A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1271-1285.
194. L. G. F. Lopes, M. G. Gomes, S. S. S. Borges y D. W. Franco, *Aust. J. Chem.*, 1998, **51**, 865-866.
195. E. S. Dodsworth, A. A. Vlcek y A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1045-1049.
196. L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch y R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5806-5811.
197. V. V. Pavlishchuk y A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 97-102.
198. M. G. Gomes, C. U. Davanzo, S. C. Silva, L. G. F. Lopes, P. S. Santos y D. W. Franco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 601-608.
199. A. Llobet, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **221**, 125-131.
200. J. Li, C. L. Fisher, J. L. Chen, D. Bashford y L. Noodleman, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4694-4702.
201. I. Tavernelli, R. Vuilleumier y M. Sprik, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 213002.
202. L. E. Roy, E. R. Batista y P. J. Hay, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9228-9237.
203. M.-H. Baik y R. A. Friesner, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7407-7412.
204. J. Tomasi, B. Mennucci y R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999-3094.
205. A. Dovletoglou, S. A. Adeyemi y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4120-4127.
206. B. Giri, S. Kumbhakar, K. Selvan K, A. Muley y S. Maji, *New. J. Chem.*, 2020, **44**, 18732-18744.
207. D. W. Pipes y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2466-2472.
208. B. Giri, T. Saini, S. Kumbhakar, K. Selvan K, A. Muley, A. Misra y S. Maji, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 10772-10785.
209. B. Mondal, H. Paul, V. G. Puranik y G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, DOI: 10.1039/B007975H, 481-487.
210. M. H. Barley y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5876-5885.

211. L. W. Olson, D. Schaeper, D. Lancon y K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2042-2044.
212. D. Lancon y K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5610-5617.
213. Y. Liu, C. DeSilva y M. D. Ryan, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **258**, 247-255.
214. M. K. Ellison y W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5210-5219.
215. M. K. Ellison, C. E. Schulz y W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13833-13841.
216. J. Pellegrino, S. E. Bari, D. E. Bikiel y F. Doctorovich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 989-995.
217. Y.-M. Chiou y L. Que, Jr., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3270-3278.
218. M. Ray, A. P. Golombek, M. P. Hendrich, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold y A. S. Borovik, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3110-3115.
219. A. K. Patra, R. Afshar, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2512-2515.
220. A. C. McQuilken, Y. Ha, K. D. Sutherlin, M. A. Siegler, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, G. N. L. Jameson y D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14024-14027.
221. C. Kupper, J. A. Rees, S. Dechert, S. DeBeer y F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 7888-7898.
222. A. M. Confer, S. Sabuncu, M. A. Siegler, P. Moënné-Loccoz y D. P. Goldberg, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 9576-9580.
223. M. H. Rahman y M. D. Ryan, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 3302-3309.
224. A. Foi, F. Di Salvo, F. Doctorovich, T. G. Roy, K. Stirnat, C. Biewer y A. Klein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 1033-1040.
225. R. K. Afshar, A. K. Patra, E. Bill, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3774-3781.
226. A. Dey, A. M. Confer, A. C. Vilbert, P. Moënné-Loccoz, K. M. Lancaster y D. P. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 13465-13469.
227. R. Lin y P. J. Farmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2393-2394.
228. F. Sulc, C. E. Immoos, D. Pervitsky y P. J. Farmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1096-1101.
229. C. E. Immoos, F. Sulc, P. J. Farmer, K. Czarnecki, D. F. Bocian, A. Levina, J. B. Aitken, R. S. Armstrong y P. A. Lay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 814-815.
230. M. R. Kumar, D. Pervitsky, L. Chen, T. Poulos, S. Kundu, M. S. Hargrove, E. J. Rivera, A. Diaz, J. L. Colón y P. J. Farmer, *Biochem.*, 2009, **48**, 5018-5025.
231. S. E. Bari, J. A. Olabe y L. D. Slep, *Chapter Two - Three Redox States of Metallonitrosyls in Aqueous Solution*, Academic Press, 2015.
232. A. C. Montenegro, S. E. Bari y J. A. Olabe, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **118**, 108-114.
233. A. Mazzeo, J. Pellegrino y F. Doctorovich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18521-18530.
234. M. R. Kumar, J. M. Fukuto, K. M. Miranda y P. J. Farmer, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6283-6292.
235. S. Nagao, Y. Hirai, A. Suzuki y Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4146-4147.
236. Y. Gao, A. Toubaei, X. Kong y G. Wiu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 11547-11551.
237. C. Van Stappen, L. E. Goodrich y N. Lehnert, en *The Chemistry and Biology of Nitroxyl (HNO)*, eds. F. Doctorovich, P. J. Farmer y M. A. Marti, Elsevier, Boston, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800934-5.00008-6>, pp. 155-192.
238. J. A. Olabe, S. E. Bari y L. D. Slep, en *The Chemistry and Biology of Nitroxyl (HNO)*, eds. F. Doctorovich, P. J. Farmer y M. A. Marti, Elsevier, Boston, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800934-5.00007-4>, pp. 127-153.
239. T. J. Dougherty, C. J. Gomer, B. W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan y Q. Peng, *JNCI*, 1998, **90**, 889-905.

240. P. C. Ford, J. Bourassa, K. Miranda, B. Lee, I. Lorkovic, S. Boggs, S. Kudo y L. Laverman, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 185-202.
241. T. R. deBoer y P. K. Mascharak, en *Advances in Inorganic Chemistry*, eds. R. van Eldik y J. A. Olabe, Academic Press, 2015, vol. 67, pp. 145-170.
242. R. Colton, A. D'Agostino y J. C. Traeger, *Mass Spectrom. Rev.*, 1995, **14**, 79-106.
243. J. S. McIndoe y K. L. Vikse, *J. Mass Spectrom.*, 2019, **54**, 466-479.
244. P. G. Debrunner y H. Frauenfelder, en *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, ed. L. May, Springer US, Boston, MA, 1971, DOI: 10.1007/978-1-4684-8911-8_1, pp. 1-22.
245. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, en *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, eds. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6_2, pp. 7-24.
246. R. L. Mössbauer, *Z. Phys.*, 1958, **151**, 124-143.
247. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, en *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, eds. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6_1, pp. 1-5.
248. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, en *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, eds. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6_3, pp. 25-71.
249. D. R. Cooke, P. Hollings, J. J. Wilkinson y R. M. Tosdal, en *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, eds. H. D. Holland y K. K. Turekian, Elsevier, Oxford, 2014, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01116-5>, pp. 357-381.
250. C. Schröder, G. Klingelhofer, R. Morris, B. Bernhardt, M. Blumers, I. Fleischer, D. Rodionov, J. Gironés y P. De Souza, *GEOCHEM-EXPLOR ENV A.*, 2011, **11**, 129-143.
251. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, en *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, eds. P. Gülich, E. Bill y A. X. Trautwein, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6_4, pp. 73-135.
252. F. Neese, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **337**, 181-192.
253. S. Ye, E. Bill y F. Neese, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 3468-3474.
254. M. Li, D. Bonnet, E. Bill, F. Neese, T. Weyhermüller, N. Blum, D. Sellmann y K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3444-3456.
255. S. Sinnecker, L. D. Slep, E. Bill y F. Neese, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2245-2254.
256. J. Pitarch López, F. W. Heinemann, R. Prakash, B. A. Hess, O. Horner, C. Jeandey, J.-L. Oddou, J.-M. Latour y A. Grohmann, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5709-5722.
257. S. Stoll y A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 2006, **178**, 42-55.
258. S. Stoll, en *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance*, 2014, DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527672431.ch3>, pp. 69-138.
259. S. Frantz, B. Sarkar, M. Sieger, W. Kaim, F. Roncaroli, José A. Olabe y S. Zális, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **2004**, 2902-2907.
260. S. Stoll, en *Methods in Enzymology*, eds. P. Z. Qin y K. Warncke, Academic Press, 2015, vol. 563, pp. 121-142.
261. G. R. Eaton y S. S. Eaton, en *Comprehensive Coordination Chemistry II*, eds. J. A. McCleverty y T. J. Meyer, Pergamon, Oxford, 2003, DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/01105-1>, pp. 37-48.
262. W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 1987, **76**, 187-235.
263. S. Koseki, N. Matsunaga, T. Asada, M. W. Schmidt y M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 2325-2339.
264. B. A. Goodman y J. B. Raynor, en *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, eds. H. J. Emeléus y A. G. Sharpe, Academic Press, 1970, vol. 13, pp. 135-362.

265. Y. Chen, M. A. Sweetland y R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **260**, 163-172.
266. B. B. Wayland y L. W. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6037-6041.
267. A. T. Amos, G. G. Hall y H. Jones, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character*, 1997, **263**, 483-493.
268. H. F. King, R. E. Stanton, H. Kim, R. E. Wyatt y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 1936-1941.
269. F. Neese, *J. Phys. Chem. Solid*, 2004, **65**, 781-785.
270. A. E. Yu, S. Hu, T. G. Spiro y J. N. Burstyn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4117-4118.
271. Y. Zhao, P. E. Brandish, D. P. Ballou y M. A. Marletta, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1999, **96**, 14753-14758.
272. L. E. Goodrich, F. Paulat, V. K. K. Praneeth y N. Lehnert, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6293-6316.
273. D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer y D. Conrad, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1617-1622.
274. J. Hannonen, A. Kiesilä, U. Mattinen, P. M. Pihko y P. Peljo, *JEAC*, 2023, **950**, 117847.
275. A. Llobet, P. Doppelt y T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 514-520.
276. M. J. Rose y P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 2093-2114.
277. E. Tfouni, M. Krieger, B. R. McGarvey y D. W. Franco, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **236**, 57-69.
278. A. G. De Candia, J. P. Marcolongo, R. Etchenique y L. D. Slep, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6925-6930.
279. M. J. Rose, A. K. Patra, E. A. Alcid, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2328-2338.
280. M. J. Rose, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4713-4718.
281. M. J. Rose y P. K. Mascharak, *Chem. Commun.*, 2008, DOI: 10.1039/B805332D, 3933-3935.
282. G. M. Halpenny y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1490-1497.
283. M. J. Rose y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6904-6917.
284. A. A. Eroy-Reveles, Y. Leung, C. M. Beavers, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 4447-4458.
285. G. M. Halpenny, M. M. Olmstead y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6601-6606.
286. M. I. G. Sauaia, F. d. S. Oliveira, R. G. d. Lima, A. d. L. Cacciari, E. Tfouni y R. S. d. Silva, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 347-349.
287. J. P. Marcolongo, J. Schmidt, N. Levin y L. D. Slep, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 21373-21381.
288. W. L. F. Armarego y D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Reed Educational & Professional Publishing Ltd edn., 1996.
289. G. Vlád y I. T. Horváth, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 6550-6552.
290. T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6364-6365.
291. R. W. Alder, R. W. Mowlam, D. J. Vachon y G. R. Weisman, *Chem. Commun.*, 1992, DOI: 10.1039/C39920000507, 507-508.
292. D. Schulz, T. Weyhermüller, K. Wieghardt y B. Nuber, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **240**, 217-229.
293. C. A. Barta, S. R. Bayly, P. W. Read, B. O. Patrick, R. C. Thompson y C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2280-2293.
294. M. Mano, T. Seo y K. Imai, *Chem. Pharm. Bull.*, 1980, **28**, 2720-2733.
295. M. Dolezal, J. Jampílek, Z. Osicka, J. Kunes, V. Buchta y P. Víchová, *Farmaco*, 2003, **58**, 1105-1111.
296. J.-M. Chezal, J. Papon, P. Labarre, C. Lartigue, M.-J. Galmier, C. Decombat, O. Chavignon, J. Maublant, J.-C. Teulade, J.-C. Madelmont y N. Moins, *J. Med. Chem.*, 2008, **51**, 3133-3144.
297. J. Laborde, C. Deraeve, L. Lecoq, A. Sournia-Saquet, J.-L. Stigliani, B. S. Orena, G. Mori, G. Pratviel y V. Bernardes-Génisson, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 172-179.

298. J. Barluenga, F. J. Fañanás, R. Sanz, C. Marcos y M. Trabada, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1587-1590.
299. I. V. Seregin, A. W. Schammel y V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3433-3436.
300. X.-C. Cheng, X.-Y. Liu, W.-F. Xu, X.-L. Guo y Y. Ou, *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, **15**, 3315-3320.
301. C. X. Zhang, S. Kaderli, M. Costas, E.-i. Kim, Y.-M. Neuhold, K. D. Karlin y A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1807-1824.
302. S. D. Kettenmann, F. R. Louka, E. Marine, R. C. Fischer, F. A. Mautner, N. Kulak y S. S. Massoud, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 2322-2338.
303. T. M. Schwartz, M. E. Burnett y K. N. Green, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 2356-2363.
304. E. Alessio y I. Bratsos, en *Inorg. Synth.*, Wiley, 2010, vol. 35, ch. 8, pp. 148-163.
305. I. P. Evans, A. Spencer y G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, DOI: 10.1039/DT9730000204, 204-209.
306. M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa y L. Que Jr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1512-1514.
307. CrysAlisPRO, Oxford Diffraction/Agilent Technologies UK LTD.
308. SCALE3, Oxford Diffraction, 2006.
309. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori y R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115-119.
310. G. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2008, **64**, 112-122.
311. G. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, 2015, **71**, 3-8.
312. L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 2012, **45**, 849-854.
313. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler y P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 2020, **53**, 226-235.
314. I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters y L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6713-6722.
315. A. C. Schneider, C. Pasel, M. Luckas, K. G. Schmidt y J.-D. Herbell, *J. Solution Chem.*, 2004, **33**, 257-273.
316. C. G. Hatchard, C. A. Parker y E. J. Bowen, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character*, 1997, **235**, 518-536.
317. T. Lehóczki, É. Józsa y K. Ósz, *JPPA*, 2013, **251**, 63-68.
318. J. P. Marcolongo, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2015.
319. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern y L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 976-984.
320. F. Weigend y R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297-3305.
321. M. J. Frisch, Gaussian 09, Rev. A.02, Gaussian Inc., 2009.
322. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 4524-4529.
323. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
324. C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
325. B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson y T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, 2019, **59**, 4814-4820.
326. K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg y H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 124101.
327. N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt y K. M. Langner, *J. Comput. Chem.*, 2008, **29**, 839-845.
328. N. Levin, J. P. Marcolongo, A. Cadranel y L. D. Slep, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 12075-12085.
329. Y. Rojas Pérez, L. D. Slep y R. Etchenique, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 11606-11613.

10. Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Leo, por haberme recibido en su grupo de investigación hacia fines del 2012, ¡hace ya más de 12 años! Por haber confiado en mí y haberme permitido trabajar con mucha libertad para que pueda desarrollarme no solo como científico sino también como persona. Por estar dispuesto en todo momento a guiar, enseñar y explicar, y sobre todo por abrirme la cabeza en cuanto al diseño de experimentos. Por mostrarme que siempre existe la manera de adaptar y mejorar un dispositivo experimental hasta alcanzar un prototipo adecuado. Por las largas sesiones de discusión de resultados. Por enseñarme gran parte de lo que sé sobre química de coordinación. Por su gran optimismo, que fue más que necesario en muchas ocasiones para suplir un poco la falta de este lado. Por ayudar siempre a encontrarle la vuelta a los problemas que surgieron en este largo camino. Por las charlas motivacionales que me impulsaron a continuar cuando me falló el espíritu. Por la contención en momentos difíciles. Por su insistencia, su enorme generosidad y entusiasmo, y por haberle dedicado tanto tiempo a leer, comentar y corregir este manuscrito.

A los miembros del grupo con quienes compartí mis años en LSMIA, que me han enseñado tanto. Durante mis primeros pasos me acompañaron Juan, Nati, Dani y Fede, y posteriormente se sumaron Juancito, Anabella y Oswald. Quiero agradecer a Nati, por haber sido realmente un faro en la oscuridad, un pilar fundamental de apoyo en muchas instancias diferentes, incluso compartiendo espacio y tiempo en Mülheim. Por haberme recibido allá con tanta calidez como cuando entré al grupo en Buenos Aires, y ayudar a integrarme en el MPI-CEC. Gracias por enseñarme la virtud de la paciencia, la disciplina y la dedicación, por dejarme participar en varios proyectos y confiar en mí para continuarlos, por compartir tantos largos días de laboratorio conmigo. Por estar siempre dispuesta a dar una mano y atenta a compartir la mejor versión de toda su producción. Por ser tan paciente en mi etapa de aprendizaje. Por dejarnos su tesis doctoral, que tanto cita este manuscrito en todos sus capítulos. Quiero agradecer a Juan por haberme enseñado mucho, también afuera del laboratorio, y por estar siempre disponible para cualquier consulta o discusión. En particular, por mostrarme cómo armar de forma segura el generador de CO, una valiosa primera experiencia para luego lidiar con el de NO. A Dani y Fede por los intercambios y trabajos en conjunto durante mis inicios en el grupo. A Juancito, con quien di mis primeros pasos en docencia fuera de las aulas, y de quien aprendí una mirada diferente en todo lo que a medidas respecta. A Anabella y Oswald, que fueron un apoyo fundamental en mis etapas intermedia y final en el laboratorio, y con quienes compartí también tanto tiempo; gracias por ayudarme en muchos de los pasos de síntesis orgánica que se detallan en esta tesis, y en la larga síntesis de nuestro preciado *tmtacn* y precursores relacionados (también gracias a Juancito aquí). Juancito, Anabella y Oswald: realmente no podría haber terminado este trabajo de no haber sido por ustedes, así que les estaré eternamente agradecido.

A los miembros pasados del grupo: gracias a Nico por haber sido pionero en varios de los temas que se profundizan aquí. A Ariel y Mariano, cuyo trabajo reivindicamos en esta tesis, revisitando sus hallazgos. A los miembros actuales del grupo, Clemente, Daiana, Martín y Juan, a quienes apenas conozco, pero agradezco por contribuir a mantenerlo funcionando, especialmente en este tiempo tan difícil para la ciencia argentina.

A los miembros del jurado, Flor di Salvo, Mauricio y Ricardo, por destinar tiempo a evaluar mi tesis doctoral y por la flexibilidad y adaptabilidad al volver a aceptar ser miembros. También a los jurados suplentes, Flor Fagalde y Reinaldo, por su buena predisposición para ocupar estas posiciones.

A todos mis compañeros de LSMIA y T6: Juan, Nati, Juancito, Vero, Sil, Ale, Leo R., Pao, Pablo, Rolo, Ana, Nahir, Germán, Bruno, Agus, Ivi, Sofi, Chloë, Pedro, Juan, Dayu, Luciano, Oswald, Anabella, JC, Dani y Fede. A mis amigos del grupo “sodero” en especial, por haberme apoyado y ayudado tanto, y por aguantarme en todos y cada uno de mis picos (que no fueron pocos), realmente no habría llegado hasta acá de no ser por ustedes. Por levantarme del piso cuando todo salía mal y por todos esos ratos fuera de la facultad. A Vero y Nahir, por la invaluable ayuda discutiendo síntesis orgánica: a Vero, por seguir enseñándome química orgánica y por ser tan paciente conmigo cuando iba en búsqueda de ayuda (incluso en ocasión de algún accidente menor en el lab), y a Nahir, por compartir tantos días de mesada y en particular por nuestro trabajo en equipo para usar reactivos complicados como LiAlH_4 en THF. A Ale, por ayudarme a resolver y refinar más de una estructura (incluso algunas que no están en esta tesis), y por estar siempre a mano en el T6 para cualquier pedido de ayuda. A Sil, por enseñarme a usar el *stopped-flow* y por todas las risas y ayuda mutua. A Leo R. por esos ricos asados. A Pablo por su inquebrantable calma y serenidad ante mi poca paciencia cuando algo salía mal. A Bruno por indicarme que existía un mejor método para la síntesis de $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$. A los “Baraldos” en general por compartirnos siempre compuestos, equipos y conocimiento. A Sofi, JC, Agus, Luciano, Pedro e Ivi por la puesta en marcha del laboratorio y ayudar con tantas cosas cuando finalmente pudimos volver post-cuarentena.

A Pablo, Sara, Fabio y Luis, por administrar el LSMIA día a día para proveernos un espacio de trabajo completo y por su apoyo y calidez constantes. A Pablo por el curso de resolución y refinamiento de estructuras, por haber medido y refinado más de una estructura publicada en este trabajo, por haberme ayudado a revisar los seis archivos .cif de los complejos de tpm y por sus clases de magnetismo molecular. A Sara por prestarme sus libros de porfirinas y un poco de mioglobina cuando la necesité. A Fabio y Luis por su buena disposición y las grandes charlas de pasillo. A Rober y Yeral, por las colaboraciones para investigar los compuestos de Ru con PMe_3 .

A mis colegas de otros laboratorios del 3er piso. Especialmente a Agus, Ceci, Flor di Salvo, Juan Pellegrino, Seba, Ale C. y Meli. A Juan por los proyectos de organometálica, y a Agus y Ceci por enseñarme a usar la caja seca. A todos ellos por prestarme su TEQ cuando el nuestro estaba en reparación. A Flor y Seba por las charlas de pasillo sobre nitrosilos y por las enseñanzas de cristalografía. A Meli por todo el cariño y por ayudarme a conseguir alquiler cerca de la facu. A Ale por su gran ayuda para interpretar los espectros de RMN 2D, y por todos los “tips” de MestreNova para armar figuras lindas.

Al Vasco Olabe, por haber sido el comienzo de toda esta historia. Gracias por siempre estar interesado en cómo nos iba en el laboratorio y querer conocer los últimos resultados de lo que hacíamos.

A los profesores de las otras materias de posgrado: Pedro Aramendía (x2), Enrique San Román, Fabio D y Leo. Gracias por compartir siempre nuevas perspectivas y formas de ver las cosas. A

Matías Jobbágy y Pablo Alborés por ser mis consejeros de estudios. A Ernesto y Damián por su gran *feedback* cuando presenté el seminario de avance de tesis.

A los CPAs, por encargarse de que siempre tengamos todo lo necesario para llevar a cabo nuestro trabajo día a día, y por habernos capacitado en el uso de nitrógeno líquido. Especialmente a Vicente, por haberme enseñado tanto, incluso desde los cursos de entrenamiento de las olimpiadas. Gracias por enseñarme a usar la microbalanza prolijamente para medir las absortividades molares de todos los nuevos compuestos, por haber medido la mayoría de los análisis elementales de esta tesis, y por ayudarme a diseñar la cuantificación de nitrato por cromatografía iónica en los experimentos de estudio de las especies $\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}_2^-\}$. Nos faltará por siempre tu amabilidad y tu cariño. A Andrés por siempre reservarnos alguna botella de solvente. A Pedro Rascón por ayudarme a adaptar el *holder* de fotólisis al nuevo mini agitador que conseguimos comprar.

A las secretarias del DQIAyQF/INQUIMAE, Alejandra, Mariana, Liliana, Adriana y Cintia, por ayudarme siempre con todos los trámites (y especialmente a Alejandra por ser tan paciente conmigo en esta última etapa). Al resto del personal en general, y al DQIAyQF/INQUIMAE en sí por el espacio de trabajo. Al DQIAyQF por designarme como docente durante 8 años, aprendí muchísimo enseñando. Al MPI-CEC por aceptar mi estadía corta de investigación para mi proyecto de nitrosilos de hierro. Al UMYMFOR por las medidas de RMN.

Al CONICET por mi beca doctoral, y al DAAD por la beca para viajar a Alemania. A la UBA y al CIN, por las becas estímulo y EVC de 2014/5 respectivamente, cuando era estudiante de grado y pasante en el laboratorio. A todos los organismos que subsidiaron nuestro grupo de investigación.

Gracias a la FCEN por ser mi segunda casa durante tantos años, y por ofrecer siempre la máxima calidad en educación pública y gratuita. Realmente siento que viví una vida entera en el predio de Ciudad Universitaria, y esa sensación existe gracias a mis amigos de la facu, compañeros de cursada, docentes, colegas, profesores, y a todo el personal de la facultad.

A Thomas Weyhermüller, por recibirme tan cálidamente en su laboratorio y darme total libertad para desarrollar mi trabajo en el MPI-CEC. Por todo su apoyo a mis ideas y propuestas, y generosidad ante mis necesidades. Por medir y resolver los cristales de $[\text{10-NO}](\text{BF}_4)_2$ y $\text{Me}[9]\text{aneN}_3\cdot\text{HCl}$, y muchos de los espectros de RMN. A Bernd Mienert por medir todos los espectros Mössbauer, por enseñarme con tanta paciencia la intrincada preparación de las muestras sólidas, y por la ayuda en su interpretación y análisis. A Maurice van Gestel por las medidas de EPR y la discusión de los espectros. A los técnicos del laboratorio, especialmente a Fabian Otto, que me ayudó con realmente un montón de cosas. A Sergio Januzzi por formar equipo para sintetizar triflato de hierro enriquecido en ^{57}Fe , por las valiosas discusiones sobre espectroscopía y por su interpretación de mis resultados. A Dirk Kampen por todas las medidas de ESI-MS. A Christina Römel por ser tan amable e invitarme a dar una charla sobre mi proyecto en el simposio de otoño. A Shengfa Ye por las discusiones de espectroscopía, y a Marion, por las charlas de almuerzo. Al resto de los miembros del laboratorio en MPI-CEC, que siempre estuvieron para acompañar. A Serena DeBeer por aprobar mi visita al CEC. Al MPI-CEC por becarme para asistir a la escuela de verano 2019, en la que aprendí muchísimo, sobre todo de Mössbauer y EPR. A Paul y Christian, mis roommates en Mülheim, que me ayudaron mucho.

A mis *besties*, Belu y Mechi. No habría llegado hasta acá sin su enorme cariño, apoyo y contención. Gracias por estar siempre, *no matter what*. A Milu y Ra, por su hermosa amistad durante todos estos años y por siempre saber cómo sacarme una sonrisa. Gracias a todos ellos por confiar en mí durante tantos años.

A los *Todis* (Santi, Agos, Ale, Rodri, Gaby, Bren, Mauro y Pem), gracias por el infinito apoyo durante todos estos años de doctorado, pero sobre todo por los anteriores, en los que tuvieron que soportarme aún más. Especialmente gracias a Agos por el intercambio de ideas sobre nuestros temas de investigación durante el doctorado. A Agos y Mau por ser tan buen equipo docente en FQ II. A Santi por siempre ayudarme a estar informado sobre trámites y burocracia, concursos, cursos, etc. A Rodri por siempre confiar en mí, y por las risas usando el “agua libre de proteasas” en QB. A Gaby por las largas vueltas a casa en el 42 en las que nos organizábamos la carrera. Podría seguir recordando muchos momentos importantes durante un par de páginas probablemente. Gracias por estar siempre.

A Gabi, Mar, Pem y Pablito. Gracias por tantas escapadas, risas y locuras juntos, y por siempre ser un cable a Tierra fundamental. Gracias por todos los viajes, guardo hermosos recuerdos. Gracias a Ani también por sumarse y acompañarnos en aventuras como ir a Laguna de los Tres y volver en el día.

A Dami, Nico y Matt, por los increíbles días que pasamos juntos desde hace más de 3 años. Gracias por su amistad incondicional.

A Maru y Cyn, mi único grupo con el que la juntada es obligada, aunque toque en otro continente y haya que tomarse un avión para reunirnos.

A Lau S., Lau O., Jime, Danilo, Abril y Martín por tan lindos ratos.

A Flor Bertral, mi psicóloga, que me ha escuchado y guiado durante tantos años. Especialmente durante este último tirón, en el que ha soportado largos monólogos sobre la tesis. No habría podido terminarla sin su invaluable ayuda.

A mis compañeros de trabajo en Akapol, que me han apoyado desde hace más de 2 años, sobre todo en aquellos días en los que fui sin dormir por quedarme escribiendo. A Ana, que me ha brindado la flexibilidad necesaria para poder terminar este camino.

A mis *Sia/a*amigos: Daiu, Fiore, Camo, Mel, Marian, Cami, JC, Pocho, Nahui, Pami, Nati, con quienes extraño entrenar un montón. Gracias por aguantar siempre el “no puedo, me tengo que ir a escribir”. A Ger, Kevin, Ani, Nahui y Majo por enseñarme mis primeros pasos en funcional y cross, y por contagiarme la pasión por superarme día a día.

A Harry, Belu y Mai, por siempre hacerse un rato para vernos cada tanto. A Lucho, que lo extraño un montón. A Mara, Rodri y Fede por las tardes de fin de semana en Saavedra y Palermo. A Alexis, Lau, Nahue, Pau, Ari, y la Doc, gracias por bailar tanto conmigo y estar en esas noches de distensión tan necesarias. A Eze y Hernán por los matecitos en el parque. A Fer, Marito y Heugemónica por las salidas juntos. A July, Kevin, Sil, Juan Martín, Yani, Julieta y Feli por los reencuentros. A los *ranchers* (Civi, Maggie, Dayu, Agos, Pol, Oso, Duch, Mario, Paulita) por tantas horas de juegos de mesa y naturaleza. A Susanne, Courtney y Fenna. A Tincho, Juanma, Maru, Cami, Eve, Marian, Pab, Ari, Her, Bren, Lau y Agus por las noches de *Halloween* y los *Lollapalooza*.

A Oscar, Joselo, Vitto, Luis, Joa, Tincho y Tavo, que los conozco hace muy poco, pero a la vez se siente mucho tiempo.

A Seba, por su amor y compañía constante, por ayudarme y apoyarme siempre en todo, por soportarme (especialmente durante este último tiempo de escritura intensa), por saber comprenderme, y por lograr ponerme siempre de buen ánimo. Gracias por estar siempre a mi lado estos 9 años.

A mi familia, gracias por hacer que este camino sea posible. Gracias por todo el apoyo, el aliento y la ayuda. A mis papás por cuidar que nunca me faltara nada y ayudarme en realmente todas las formas posibles. A mis hermanos por todo el cariño y los consejos. A mis tíos y primos por interesarse siempre en lo que hacía. A mis abuelos, que fueron el comienzo de esta familia. A Nebbia, mi hermana de cuatro patas, que me acompañó hasta los primeros años del doctorado y que aún hoy extraño muchísimo.