

Tesis Doctoral

Complejos de metales de transición con el ligando rédox activo NO: estructura electrónica, interconversión y reactividad

Pellegrino, Juan

2012

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Pellegrino, Juan. (2012). Complejos de metales de transición con el ligando rédox activo NO: estructura electrónica, interconversión y reactividad. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Pellegrino, Juan. "Complejos de metales de transición con el ligando rédox activo NO: estructura electrónica, interconversión y reactividad". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA

Complejos de metales de transición
con el ligando rédox activo NO:
estructura electrónica,
interconversión, y reactividad

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

Juan Pellegrino

Director de Tesis: **Dr. Fabio A. Doctorovich**

Consejera de Estudios: **Dra. María dos Santos Afonso**

Lugar de trabajo: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. INQUIMAE- CONICET.

Buenos Aires, 2012

Complejos de metales de transición con el ligando rédox activo NO: estructura electrónica, interconversión, y reactividad

Resumen

El óxido nítrico (NO) puede unirse a los metales como NO^+ (nitrosonio), NO^\bullet o NO^-/HNO (nitroxilo), resultando ambiguos los estados de oxidación del metal y el ligando en los fragmentos M-NO. Por eso, Enemark y Feltham propusieron designar estos fragmentos como $\{\text{MNO}\}^n$, donde “ n ” es la suma de los electrones d del metal y los electrones π^* del NO. En esta tesis se trabajó con complejos $\{\text{MNO}\}^n$ con dos enfoques diferentes. El primero se enmarca en el área de química bioinorgánica y está relacionado con el estudio de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ biológicamente relevantes (porfirinatos de hierro). El otro enfoque involucra complejos $\{\text{MNO}\}^n$ organometálicos y el objetivo específico es estudiar la estructura electrónica y reactividad de complejos $\{\text{RhNO}\}^n$ con ligandos pinza tridentados y complejos $\{\text{ReNO}\}^n$ con un ligando derivado de ciclopentadienilo.

En la primera parte, nos enfocamos particularmente en complejos $\{\text{FeNO}\}^n$ ($n= 6, 7, 8$) con ligandos porfirinatos, dado que estas especies han sido postuladas como intermediarias en variedad de procesos catalíticos en sistemas biológicos. Nuestro modelo de nitrosilo hémico es el complejo $\{\text{FeNO}\}^7 \text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ (**1** $^\bullet$) ($\text{TFPPBr}_8 = \text{meso-}[\text{tetrakis}(\text{pentafluorofenil})\text{-octabromoporfirina}]$), cuyo voltograma presenta dos ondas de reducción reversibles y una onda de oxidación. Se presentan resultados del estudio de los tres procesos de transferencia electrónica observados para **1** $^\bullet$ por métodos químicos, espectroelectroquímicos y cálculos DFT. El producto de reducción por un electrón, $\{\text{FeNO}\}^8$, fue obtenido químicamente por reducción con cobaltoceno, pudiendo aislarse como $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$ (**1** $^-$) y caracterizarse completamente por espectroscopías UV-Vis, FTIR y RMN ^{15}N . Los datos experimentales junto con cálculos DFT sugieren una estructura electrónica intermedia entre $\text{Fe}^I\text{NO}^\bullet$ y $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$, a diferencia de complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ no hémicos, mejor descritos principalmente como $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$. También se estudió la reactividad de **1** $^-$ con ácidos; el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ protonado (HNO) no es estable, reoxidándose a la forma $\{\text{FeNO}\}^7$. Este resultado motivó la realización de cálculos DFT para dilucidar los factores determinantes de la estabilidad de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados, pudiéndose obtener una conclusión interesante a tal respecto, respaldada por evidencias experimentales de varios sistemas previamente reportados. Esperamos

que la estabilidad alcanzada para la especie $\{\text{FeNO}\}^8$ en un modelo hémico permita futuros estudios de reactividad de esta especie biológicamente relevante.

También se estudió la oxidación de $\mathbf{1}^\bullet$ al complejo $\{\text{FeNO}\}^6 \mathbf{1}^+$ y la reducción de $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^{2-}$. Como era de esperar, $\mathbf{1}^+$ resultó muy inestable a la labilización del ligando NO, mientras que $\mathbf{1}^{2-}$ mostró una estructura electrónica distinta a la esperada, con contribuciones importantes de estados de espín intermedio y alto. Dada la inestabilidad del complejo $\{\text{FeNO}\}^6 \mathbf{1}^+$, se preparó el complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ derivado de un porfirinato sin atractores de electrones, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^+$ (TPP = meso-[tetrakis(fenil)]-porfirina), el cual resultó sorprendentemente muy estable a la pérdida de NO y pudo estudiarse su reactividad con hidruro, reacción reportada para varios complejos $\{\text{MNO}\}^6$ pero no para derivados de porfirinatos de hierro.

En el marco del estudio de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ organometálicos, se trabajó con complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligandos pinza tipo PCP y PNP previamente sintetizados y caracterizados en nuestro laboratorio y con un complejo $\{\text{ReNO}\}^6$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{NO})\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})][\text{BF}_4]_2$. Se estudió el comportamiento redox de todos ellos por voltametría cíclica y se caracterizaron las especies oxidadas/reducidas por espectroelectroquímica FTIR. Además se realizaron cálculos DFT para elucidar la estructura electrónica de las distintas especies. El complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ presentó una reducción cuasirreversible de dos electrones, pero el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ diamagnético no fue estable, descomponiéndose en otros complejos diamagnéticos con y sin ligando NO. En cambio, los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP presentaron reducciones monoeléctricas para dar los complejos paramagnéticos $\{\text{RhNO}\}^9$, uno de los cuales fue suficientemente estable para caracterizarse espectroscópicamente por IR y EPR, mostrando una estructura predominante $\text{Rh}^I\text{NO}^\bullet$. Dichos complejos $\{\text{RhNO}\}^9$ presentaron una reactividad interesante, activando enlaces carbono-halógeno, similar a la reportada para otros complejos paramagnéticos no nitrosilados de otros metales. La reactividad con halogenuros de alquilo y arilo fue estudiada para uno de los complejos $\{\text{RhNO}\}^9$ a través de espectroscopías RMN ^{31}P , ^1H y ^{19}F , y cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masa, proponiéndose un mecanismo apoyado por cálculos DFT.

Palabras Claves: óxido nítrico, nitrosonio, nitroxilo, hierro, rodio, renio, porfirinas, ligandos pinza, ciclopentadienilo, activación de enlaces C-halógeno, complejos nitrosilados, química bioinorgánica, química organometálica, DFT

Transition metal complexes with the redox active ligand NO: electronic structure, interconversion, and reactivity

Abstract

Nitric oxide (NO) can bind to metals as NO^+ (nitrosonium), NO^\bullet or NO^-/HNO (nitroxyl). Consequently, the oxidation states of the metal and the ligand are found ambiguous in M-NO moieties. For this reason, Enemark and Feltham introduced the rationalized description of these fragments as $\{\text{MNO}\}^n$, where “ n ” stands for the number of electrons associated with the metal d and π^* NO orbitals. In the present thesis, $\{\text{MNO}\}^n$ complexes are studied from two different approaches. The first one is related to bioinorganic chemistry and presents the study of biorelevant $\{\text{MNO}\}^n$ complexes (iron porphyrinates). The other approach involves $\{\text{MNO}\}^n$ organometallic complexes and the specific goal is to study the structure and reactivity of $\{\text{RhNO}\}^n$ complexes with tridentate pincer ligands and $\{\text{ReNO}\}^n$ complexes with a cyclopentadienyl derivative ligand.

In the first part, $\{\text{FeNO}\}^n$ ($n=6, 7, 8$) porphyrinates are studied due to its implications as intermediates in different biological catalytic processes. The proposed nitrosyl hemic model is the complex $\{\text{FeNO}\}^7$ $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ ($\mathbf{1}^\bullet$) ($\text{TFPPBr}_8 = \text{meso-}[\text{tetrakis}(\text{pentafluorophenyl})]\text{-octabromoporphyrin}$), which voltammogram exhibits two reversible reduction waves and one oxidation process. This work presents the results obtained for the three electron transfer processes observed for $\mathbf{1}^\bullet$ by chemical methods, spectroelectrochemistry and DFT calculations. The one-electron reduced product, $\{\text{FeNO}\}^8$, was prepared by chemical reduction with cobaltocene, and it was isolated as $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$ ($\mathbf{1}^-$) and fully characterized by UV-Vis, FTIR and ^{15}N NMR spectroscopies. Both experimental results and DFT calculations suggests an intermediate electronic structure between $\text{Fe}^I\text{NO}^\bullet$ and $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$ species, in contrast with others non hemic $\{\text{FeNO}\}^8$ complexes, which are better described as $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$. Also, the reactivity of $\mathbf{1}^-$ with acids was studied; the protonated $\{\text{FeNO}\}^8$ complex (HNO) is not stable and reoxidizes to the $\{\text{FeNO}\}^7$ species. This result inspired us to do theoretical DFT calculations in order to study the relevant factors associated with the stabilization of protonated $\{\text{MNO}\}^8$ complexes. An interesting conclusion was obtained, in agreement with experimental evidences of several previously reported systems. We expect that the stability of the $\{\text{FeNO}\}^8$ species as an hemic model could inspire other future reactivity studies.

Also, the oxidation of $\mathbf{1}^\bullet$ to the $\{\text{FeNO}\}^6$ complex $\mathbf{1}^+$ and the reduction of $\mathbf{1}^-$ to $\mathbf{1}^{2-}$ were studied. $\mathbf{1}^+$ was very unstable as expected, readily losing NO, while $\mathbf{1}^{2-}$ shows a very different electronic structure from the one expected, with important contributions from higher spin states. Given the high instability of $\mathbf{1}^+$, the $\{\text{FeNO}\}^6$ complex derived from a porphyrinate without withdrawing substituents was prepared, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^+$ (TPP = meso-[tetrakis(phenyl)]-porphyrin), which was surprisingly stable towards NO loss. Its reactivity with hydride was studied, reaction that was reported for many $\{\text{MNO}\}^6$ complexes but not with iron porphyrinate derivatives.

The second part presents the study of $\{\text{MNO}\}^n$ organometallic complexes, the precursors used were $\{\text{RhNO}\}^8$ complexes with PCP and PNP pincer ligands, previously synthesized and characterized in our laboratory, and a $\{\text{ReNO}\}^6$ complex, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{NO})\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})][\text{BF}_4]_2$. The electrochemistry of all the organometallic complexes was studied by cyclic voltammetry and the oxidized or reduced species were characterized by FTIR spectroelectrochemistry. Also, DFT calculations were performed to get more insight into the electronic structure of the different species. The $\{\text{ReNO}\}^6$ complex exhibited a two electron quasi-reversible reduction, but the diamagnetic $\{\text{ReNO}\}^8$ complex was not stable, it decomposed to other diamagnetic complexes with and without NO ligand. In contrast, the PCP $\{\text{RhNO}\}^8$ complexes showed mono-electronic reductions to form the corresponding paramagnetic $\{\text{RhNO}\}^9$ complexes, one of which was stable enough to be well characterized by IR and EPR, showing a predominant $\text{Rh}^I\text{NO}^\bullet$ structure. These $\{\text{RhNO}\}^9$ complexes exhibited an interesting reactivity, activating carbon-halogen bonds, similar to the reactivity observed for other paramagnetic complexes, with different metals and without NO ligands. The reactivity with alkyl and aryl halides was studied for one of the $\{\text{RhNO}\}^9$ complexes by ^{31}P , ^1H and ^{19}F NMR spectroscopies and gas chromatography coupled to mass spectrometry, and a mechanism was proposed supported by DFT calculations.

Keywords: *nitric oxide, nitrosonium, nitroxyl, iron, rhodium, rhenium, porphyrins, pincer ligands, cyclopentadienyl, C-halide bond activation, nitrosyl complexes, bioinorganic chemistry, organometallic chemistry, DFT*

Agradecimientos

En primer lugar, a Fabio, por haberme ayudado en este camino, por brindarme las mejores condiciones para desarrollar este trabajo, por darme la posibilidad de realizar estadías en Alemania en dos oportunidades, muy valiosas!! Y por haberme dado la libertad necesaria, pudiendo así crecer profesionalmente.

A María dos Santos Afonso, mi consejera de estudios.

A CONICET, por la beca recibida que me permitió realizar este trabajo de tesis.

A la DAAD, por haberme permitido realizar parte de mi formación doctoral en Alemania.

Al Prof. Dr. Wolfgang Kaim y al Prof. Dr. Axel Klein por haberme recibido en sus laboratorios, y a los integrantes de los respectivos grupos por los aprendizajes compartidos, en especial a Markus por su explicación sintética y valiosa acerca del trabajo con material de Schlenk.

Al DQIAQF/INQUIMAE, por brindar un entorno más que adecuado para llevar a cabo el trabajo de esta tesis.

A todos los compañeros de mi labo, a los que ya no están (Laurita, Pablito, Yoshi, Colin, Antonella) y a los actuales (Cari, Eli, Seba, Dami, Miguel, Anup, Kate, Lucía, Mauricio, Florencia y Ana), algunos con mención especial.

A Laurita, por su ayuda desinteresada, por asistirme en mis primeros pasos con los cálculos, por las meriendas compartidas, por su amistad, por seguir ayudándome desde lejos, bajándome papers!!

A Pablito, también por toda su ayuda desinteresada, por los momentos divertidos compartidos en el labo.

A Cari, por su ayuda incansable, sus palabras de aliento cuando la química golpea, por su paciencia, por haber hecho especiales mis primeros comienzos en el T17.

A Eli, una ídola total!! por todo su apoyo y servicio, es la joyita del labo!!

A Dami, por su ayuda con temas computacionales, y especialmente por su gran aporte justo antes de la impresión!

A Seba, por darme siempre la solución práctica!

A Miguel, por su predisposición de servicio, por su ayuda desinteresada con las cosas del labo, con la caja seca, los tubos.

A Kate, por su buena predisposición, su gran ayuda durante la estadía en Köln, Alemania, por cuidar a Tomi mientras medíamos!!

A Lucía, que empezó hace poco, por sus palabras de aliento, su compañía en los almuerzos.

A Colin y Antonella, por haber trabajado conmigo.

A Sarita, por su gran aporte en mis inicios en la investigación en el T17. A Andrea, Nacho, y Diego por los momentos compartidos.

A Virginia Diz, que siempre me hace reír!

A los compañeros de oficina, en especial Lianju, Cristián y Diego Ona por la buena onda!!

A Gernot y José, por todas sus mediciones de RMN!!

A todos los compañeros de pasillo, tanto del 1ro como del 3ro; y también a aquellos con los que compartí turnos de docencia, a Nancy y Walter.

A Ale, por estar siempre disponible, con buena onda, por su ayuda! y también a todo el Personal del 1ro y 3ro.

A mis compañeros de cursada, especialmente a Meli, Lau, Estefi, Vero S. y Jori.

A Ale Funes por cubrirme en las tareas de docencia en el momento clave! Gracias!

A Carlos Brondino y Nico, por estar siempre dispuestos para ayudarnos con el EPR en Santa Fe.

A mis amigos de la vida, a Diego y Vale!!! por estar siempre!

A mis papás, gracias por su dedicación y haberme ayudado a crecer, por su ayuda, muy valiosa en esta etapa!

A mis hermanos Andrés y Ceci, por los momentos compartidos en la infancia.

A Mabel y Cristi, y a la Charo que ya no está, pero va a estar siempre!!! Gracias por todos los hermosos recuerdos que me dejó, por sus palabras de aliento durante la cursada y los buenos consejos!!!

A la Chicha, también gracias por toda su dedicación.

A mis suegros, Tere y Héctor, y a Juanma, gracias por los buenos momentos compartidos en la Cordial, por ayudarnos a que midamos en el EPR!

A CARI!!!, por ser el amor de mi vida, porque junto a ella todo es mejor, gracias Dios por haberla puesto en mi camino!!!

Y a Tomi!!!, por robarme una sonrisa todos los días, por enseñarme a ser feliz!!! Te quieeeeeeeero!!!

a mis padres
a Tomi
a Cari
a la memoria de Aurora

Índice general

1. Introducción General	1
1.1. El óxido nítrico	3
1.1.1. Distintos estados rédox de la molécula NO	4
1.1.2. Química de coordinación del NO. El enlace MNO	5
1.1.2.1. Notación de Enemark-Feltham	7
1.1.2.2. Diagramas de OM de complejos $\{MNO\}^n$	8
1.1.2.3. Técnicas de caracterización de complejos $\{MNO\}^n$	15
1.1.3. El óxido nítrico en sistemas biológicos	25
1.1.3.1. Biosíntesis de NO. Ciclo del nitrógeno	26
1.2. El nitroxilo, HNO	28
1.2.1. Algunas propiedades fisicoquímicas del HNO	29
1.2.2. Química de coordinación del HNO	30
1.2.3. Relevancia biológica del HNO	31
1.3. Estructura de la tesis	32
2. Metodología	35
2.1. Parte Experimental	37
2.1.1. Consideraciones generales	37
2.1.2. Instrumentación	39
2.1.3. Métodos de generación de NO	43
2.2. Metodología Computacional	46
3. Un Complejo $\{FeNO\}^8$ Porfirínico Estable	47
3.1. Introducción	49
3.1.1. Porphirinas, su importancia biológica	49
3.1.2. Oxido Nítrico (NO), su importancia biológica y su relación con las porfirinas	53
3.1.3. Complejos $\{FeNO\}^8$: antecedentes	60

3.1.4. Ideas y objetivos	62
3.2. Resultados y Discusión	65
3.2.1. Preparación del Precursor $\{\text{FeNO}\}^7$	65
3.2.2. Caracterización del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ (1^\bullet)	67
3.2.3. Reducción $\{\text{FeNO}\}^{7\rightarrow 8}$: obtención de 1^-	71
3.2.4. Caracterización espectroscópica de 1^-	72
3.2.5. Cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	76
3.2.5.1. Parámetros de enlace de 1^\bullet y 1^-	76
3.2.5.2. Estructura electrónica de 1^-	78
3.2.6. Reactividad de 1^- frente a ácidos: inestabilidad del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ protonado	82
3.3. Parte Experimental	89
3.4. Conclusiones y Perspectivas	95
4. Oxidación y Reducciones de $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$	97
4.1. Introducción	99
4.2. Resultados y Discusión	101
4.2.1. Electroquímica	101
4.2.2. Espectroelectroquímica	103
4.2.3. Cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	112
4.3. Parte Experimental	117
4.4. Conclusiones y Perspectivas	119
5. Comportamiento Rédox de Complejos Organometálicos $\{\text{ReNO}\}^6$	121
5.1. Introducción	123
5.1.1. Ideas y objetivos	124
5.2. Resultados y Discusión	125
5.2.1. Preparación del complejo $\{\text{ReNO}\}^6$	125
5.2.2. Caracterización espectroscópica de 5^{2+} y cálculos DFT	127
5.2.3. Electroquímica	130
5.2.4. Reducción química o electroquímica de 5^{2+}	130
5.3. Parte Experimental	137
5.4. Conclusiones y Perspectivas	139
6. Comportamiento Rédox de Complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con Ligandos Pin-	
za	141
6.1. Introducción	143

6.1.1. Complejos metálicos con ligandos pinza	143
6.1.2. Complejos $\{\text{RhNO}\}^n$ tetra y pentacoordinados	145
6.1.3. Antecedentes de reactividad de complejos paramagnéticos de 17 electrones	147
6.1.4. Ideas y objetivos	149
6.2. Resultados y Discusión	151
6.2.1. Experimentos con complejos $\{\text{Rh}(\text{PCP})\text{NO}\}^8$	151
6.2.1.1. Electroquímica	154
6.2.1.2. Experimentos de espectroelectroquímica y reducción química de 7^+ y 8^+	157
6.2.1.3. Caracterización espectroscópica y electroquímica de 10	160
6.2.1.4. Estructura cristalográfica de 10	164
6.2.1.5. Espectroscopía UV-Visible	166
6.2.1.6. Intentos de obtener el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ de 17 elec- trones 7^\bullet	167
6.2.1.7. Caracterización espectroscópica de 12 y cálculos DFT	179
6.2.1.8. Experimentos de reactividad de 7^\bullet con sustratos RX	185
6.2.1.9. Cálculos DFT: estructura de 7^\bullet y reactividad de 7^\bullet y 8^\bullet con sustratos halogenados	188
6.2.2. Experimentos con complejos $\{\text{Rh}(\text{PNP})\text{NO}\}^8$	192
6.2.2.1. Electroquímica	193
6.2.2.2. Experimentos de espectroelectroquímica y reducción química	195
6.3. Parte Experimental	197
6.4. Conclusiones y Perspectivas	207
7. Conclusiones Generales y Perspectivas	211
Bibliografía	223
Publicaciones Científicas	237
Capítulo de Libro	239

Índice de figuras

1.1. Estructuras de resonancia para la molécula de NO.	3
1.2. Diagrama de OM para la molécula de NO.	4
1.3. Esquema de los OM involucrados en la unión MNO.	7
1.4. Diagrama de OM para la entidad lineal MNO hipotética.	9
1.5. Diagrama de OM para un complejo $\{\text{MNO}\}^n$ hexacoordinado a) lineal ($n \leq 6$) y b) angular ($n > 6$).	12
1.6. Orbitales LUMO del complejo $\{\text{FeNO}\}^6 [\text{FeCN}_5\text{NO}]^{2-}$ y HOMO para la forma $\{\text{FeNO}\}^7 [\text{FeCN}_5\text{NO}]^{3-}$	13
1.7. Voltagrama de un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ en CH_3CN , en el que se observa la oxidación a $\{\text{FeNO}\}^6$ y la reducción a $\{\text{FeNO}\}^8$	16
1.8. Cambios observados en IR durante la oxidación (arriba) y la reducción (abajo) electroquímicas de un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$	18
1.9. Posibles tipos de desorden en complejos MNO.	20
1.10. Técnicas para caracterización de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ ($n = 6, 7$ y 8).	23
1.11. Ciclo biogeoquímico del nitrógeno.	26
1.12. Arreglo de enzimas involucradas en el proceso de denitrificación en una bacteria.	27
1.13. Datos estructurales y vibracionales de HNO.	29
1.14. Reacciones de HNO y NO^- con moléculas pequeñas.	30
1.15. Métodos de obtención de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ con HNO coordinado.	31
2.1. Línea de vacío y gas inerte (arriba) y caja de guantes (abajo) utiliza- das en este trabajo.	38
2.2. Celda OTTLE para medidas en UV, Vis, NIR e IR.	42
2.3. Dispositivo utilizado para generar y almacenar el gas NO.	43
3.1. Estructura de la porfina.	50
3.2. Estructuras de distintas porfirinas.	51

3.3. Esquema de la reacción irreversible entre O ₂ y modelos porfirínicos (arriba) y de un modelo que logra reproducir el comportamiento de la proteína (abajo).	52
3.4. Labilización del ligando His del sitio hemo de sGC, al coordinarse NO.	54
3.5. Distintos tipos de grupos hemo encontrados en enzimas con actividad nitrito-reductasa.	56
3.6. Ciclo catalítico propuesto para la enzima nitrito reductasa ccNIR.	57
3.7. Ciclo catalítico propuesto para la enzima P450 NOR en hongos.	58
3.8. Diagramas moleculares de los complejos {M(OEP)NO} ⁿ con n = 6, 7 (M = Fe) y 8 (M = Co).	59
3.9. Estructura del complejo {FeNO} ⁸ Fe(NO)(cyclam-ac).	61
3.10. [Fe ^{III} (TFPPBr ₈)] ⁺	63
3.11. Posibles vías de obtención de un complejo {Fe(Porf)NO} ⁸	63
3.12. Síntesis de Fe(TFPPBr ₈)NO (1 [•]).	65
3.13. Espectros FTIR en estado sólido del complejo 1 [•] (azul) y de 1 ^{•-15} NO (rojo).	67
3.14. Espectro de EPR de 1 [•] en CH ₂ Cl ₂ a temperatura ambiente (rojo) y 243 K (azul).	68
3.15. Espectros UV-Vis de Fe ^{III} (TFPPBr ₈)Cl (magenta) y 1 [•] (azul) en CH ₂ Cl ₂	69
3.16. Voltagrama de 1 [•] en CH ₂ Cl ₂ / 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ a 100 mV s ⁻¹ (ondas de reducción).	71
3.17. Espectro UV-Visible de 1 [•] (rojo) y 1 ⁻ (azul) en CH ₂ Cl ₂	72
3.18. Espectros FTIR de 1 [•] (rojo) y 1 ⁻ (azul) en CH ₂ Cl ₂ (A), y de un film de 1 ⁻ sólido (B) (negro:espectro inicial; aparte se muestra el espectro diferencia entre el espectro inicial y final).	74
3.19. Espectro RMN ¹⁵ N de [Co(Cp) ₂] ⁺ [Fe(TFPPBr ₈) ¹⁵ NO] ⁻ en CH ₂ Cl ₂	75
3.20. Complejo {FeNO} ⁸ no porfirínico para el que se reportó el espectro de RMN ¹⁵ N.	75
3.21. Estructura calculada de 1 ⁻	76
3.22. Orbitales moleculares frontera de [Fe(Porf)NO] ⁻ (arriba) y de 1 ⁻ (abajo), en los que se observa la interacción σ entre el Fe y el NO.	78
3.23. Orbitales moleculares frontera de [Fe(Porf)NO] ⁻ (izquierda) y de 1 ⁻ (derecha), en los que se observa la interacción π entre el Fe y el NO.	79
3.24. Cambios observados en UV-Visible e IR después del agregado de 1 eq. de ácido tríflico a 1 ⁻ en CH ₂ Cl ₂	83

3.25. Energías libres de formación (Kcal/mol) de complejos M(Porfina)(5-MeIm)HNO.	84
3.26. Espectro de RMN ^1H de $\mathbf{1}^-$	92
3.27. Cambios observados en el espectro UV-Visible al oxidar $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^\bullet$ con $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+[\text{PF}_6]^-$ en CH_2Cl_2	93
4.1. Voltagrama completo de $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1}	102
4.2. a) Cambios espectrales observados en UV-visible durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^\bullet$ a $\mathbf{1}^-$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 . b) Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^\bullet$ (abajo) y de $\mathbf{1}^\bullet\text{-}^{15}\text{NO}$ (arriba) en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6	104
4.3. a) Cambios espectrales observados en UV-visible durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^{2-}$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 . b) Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^-$ (abajo) y de $\mathbf{1}^-\text{-}^{15}\text{NO}$ (arriba) en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6	106
4.4. Cambios espectrales observados en FTIR durante la oxidación electroquímica de $\mathbf{1}^\bullet$ (abajo) y de $\mathbf{1}^\bullet\text{-}^{15}\text{NO}$ (arriba) en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6	107
4.5. Voltagrama completo de $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M NBu_4BARF a 100 mV s^{-1}	109
4.6. Espectros de IR de $\mathbf{2}^+$ (azul), $\mathbf{2}^+(1\text{-MeIm})$ (verde) y después del agregado de NaBH_4 a $\mathbf{2}^+(1\text{-MeIm})$ (rosa), en CH_2Cl_2	111
5.1. Esquema de síntesis del complejo $\{\text{ReNO}\}^6 \mathbf{5}^{2+}$	126
5.2. Diagrama ORTEP de $\mathbf{4}$, mostrando elipsoides con un nivel de probabilidad del 50 %. Se omiten los átomos de hidrógeno.	126
5.3. Espectros de IR de $\mathbf{4}$ (rojo), $\mathbf{5}^{2+}$ (azul) y $\mathbf{5}^{2+}\text{-}^{15}\text{NO}$ (verde) en estado sólido (film de solución de CH_3CN).	127
5.4. Estructura calculada de $\mathbf{5}^{2+}$	128
5.5. Espectro RMN ^1H de $[\mathbf{5}^{2+}][\text{BARF}]_2$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$	129
5.6. Voltagrama de $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1} , electrodo de trabajo de Pt.	130
5.7. Espectro de IR obtenido después del agregado de 1 equiv. de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ a $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN	131
5.8. Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6	132

5.9. Reacciones propuestas para explicar la presencia de los productos observados después de la reducción dielectrónica de $\mathbf{5}^{2+}$	133
5.10. Estructuras calculadas de $\mathbf{6}^+$ y los dos isómeros de $\mathbf{6}^-$	134
6.1. Ligandos pinza tipo PCP.	144
6.2. Liberación de H_2 y O_2 a partir de H_2O , promovida por un complejo de rutenio con un ligando pinza tipo PNN.	145
6.3. Parámetros característicos de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetra y pentacoordinados.	146
6.4. Ligando tridentado 2,6-bis(2,6-dimetilfeniliminoetil)piridina.	149
6.5. Ligandos pinza PCP y PNP presentes en los complejos de este capítulo.	150
6.6. Síntesis $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)\text{Cl}$, precursor de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP.	151
6.7. Síntesis de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP.	152
6.8. Mecanismo propuesto para la formación de $\mathbf{8}^+$	153
6.9. Voltagrama de $\mathbf{7}^+$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1}	154
6.10. Voltagrama de $\mathbf{8}^+$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1}	155
6.11. Voltagrama de $\mathbf{9}$ en CH_2Cl_2 (arriba) y THF (abajo) / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1}	156
6.12. Cambios espectrales observados en FTIR durante la oxidación electroquímica de $\mathbf{9}$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6	157
6.13. Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de $\mathbf{7}^+$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6	158
6.14. Formación de $\mathbf{9}$ y $\mathbf{10}$ por reducción de los complejos $\mathbf{7}^+$ y $\mathbf{8}^+$ en CH_2Cl_2	160
6.15. Espectro RMN ^{31}P de $\mathbf{10}$ en CH_2Cl_2	160
6.16. Espectro RMN ^1H de $\mathbf{10}$ en CH_2Cl_2	161
6.17. Espectro RMN ^{13}C de $\mathbf{10}$ en C_6D_6	162
6.18. Espectro RMN ^{15}N de $\mathbf{10}$ - ^{15}NO en CH_2Cl_2	163
6.19. Espectro de IR de $\mathbf{10}$ (azul) y $\mathbf{10}$ - ^{15}NO (rojo) en estado sólido.	163
6.20. Diagrama ORTEP de $\mathbf{10}$, mostrando elipsoides con un nivel de probabilidad del 50 %. Se omiten los átomos de hidrógeno.	165
6.21. Espectros UV-Vis de $\mathbf{7}^+$ (negro), $\mathbf{8}^+$ (rojo), $\mathbf{9}$ (azul) y $\mathbf{10}$ (rosa) en CH_2Cl_2	166
6.22. Monitoreo por IR de la reacción de $\mathbf{11}$ con NO (g) en THF. (Secuencia: naranja, azul, verde y rojo)	169

6.23. Espectro RMN ^{31}P obtenido al burbujear NO (g) a una solución de 11 en tolueno.	169
6.24. Diagrama molecular obtenido a partir de las coordenadas de la estructura cristalográfica del dímero $[\text{Rh}(\text{PCP}^i\text{Pr})]_2\text{N}_2$	170
6.25. Estructura calculada del dímero de 7\bullet	171
6.26. Espectro de RMN ^{31}P de la solución obtenida al reaccionar 7$^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en benceno bajo atmósfera de argón.	173
6.27. Equilibrio de sustitución del ligando N_2 por C_6D_6 en un complejo de Rh(I) con un ligando PCP alifático.	174
6.28. Esquema de síntesis modificado para obtener muestras del precursor 11 libres de cloruro.	175
6.29. Espectro de IR de la solución obtenida al reaccionar 7$^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en THF bajo atmósfera de argón.	176
6.30. Espectro de RMN ^1H de la solución obtenida al reaccionar 7$^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en THF bajo atmósfera de argón.	177
6.31. Obtención de 7\bullet por reducción de 7$^+$ con cobaltoceno, en THF.	178
6.32. Espectro de EPR de la solución obtenida al reaccionar 7$^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en ciclohexano bajo atmósfera de argón.	178
6.33. Espectro RMN ^1H de 12 en C_6D_6	180
6.34. Espectro RMN ^{13}C de 12 en C_6D_6	181
6.35. Estructura calculada de 12	182
6.36. Reacción de “atrapamiento” de complejos $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10}$ transientes con alquenos.	183
6.37. Estructura cristalográfica del complejo $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8 \text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})$	184
6.38. Haluros de arilo utilizados.	186
6.39. Espectro RMN ^{19}F de la reacción entre 7\bullet y 2-iodofluorobenceno en benceno.	186
6.40. Monitoreo por RMN ^{31}P de la reacción de 7\bullet con 4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno en THF (azul: 30 min; rojo: 1 h; verde: 4 h).	187
6.41. HOMO y LUMO de 7$^+$ y HOMO de 7\bullet	188
6.42. Estructura calculada de 7\bullet	189
6.43. Síntesis del complejo nitrosilado 14$^{2+}$	192
6.44. Intercambio del ligando CH_3CN por Cl^- en el complejo 14$^{2+}$	192
6.45. Voltagrama de 14$^{2+}$ en CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1}	193
6.46. Voltagrama de 15$^+$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1}	194
6.47. Espectro RMN ^{31}P de 13 en C_6D_6	201

6.48. Espectro RMN ^1H de 13 en C_6D_6	202
6.49. Espectro RMN ^{13}C de 13 en C_6D_6	203
7.1. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ con RCl en presencia de un reductor.	220

Índice de tablas

1.1. Propiedades de los tres estados rédox de molécula NO.	5
1.2. Ejemplos de complejos $\{M(NO)_x\}^n$	8
1.3. Valores de ν_{NO} (cm^{-1}) y δ en RMN ^{15}N (ppm) para complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ lineales y angulares.	22
3.1. Distancias (Å) y ángulos (grados) de enlace seleccionados para las es- tructuras calculadas de $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$ y complejos $\{\text{FeNO}\}^{7/8}$ relacionados.	77
3.2. Contribución porcentual de los orbitales de los fragmentos Fe(II), NO^- y $(\text{Porf})^{2-}$ en algunos orbitales moleculares relevantes de $\mathbf{1}^-$ y $[\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}]^-$	80
3.3. Algunos parámetros de $\mathbf{1}^-$, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ y $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ que revelan la diferencia de sus estructuras electrónicas.	81
3.4. Diferencias de energía calculadas (Kcal/mol) entre complejos $\{\text{MNO}\}^7$ hexa o pentacoordinados y los correspondientes complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados hexa o pentacoordinados	86
4.1. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) seleccionados para las estructuras calculadas de $\mathbf{1}^\bullet$, $\mathbf{1}^-$, $\mathbf{1}^{2-}$ y $\mathbf{1}^+$	112
4.2. Energías relativas y cargas naturales calculadas para $\mathbf{1}^{2-}$ en tres es- tados de espín diferentes.	113
4.3. Bandas correspondientes a ν_{NO} (cm^{-1}) experimentales y calculadas para $\mathbf{1}^\bullet$, $\mathbf{1}^-$, $\mathbf{1}^{2-}$ y $\mathbf{1}^+$	114
5.1. Parámetros de enlace de los grupos MNO y frecuencias ν_{NO} de $\mathbf{6}^+$ y los dos isómeros de $\mathbf{6}^-$	134
6.1. Potenciales formales y ν_{NO} de los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ en CH_2Cl_2	164
6.2. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) para $\mathbf{10}$	165
6.3. Bandas de UV-Visible de los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ en CH_2Cl_2	167

6.4. Parámetros de enlace de los grupos MNO y frecuencias ν_{NO} de 12 y otros complejos $\{M(NO)_2\}^n$ ($n = 8$ y 10).	184
6.5. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados para las estructuras calculadas de 7⁺ y 7[•]	189
6.6. Energías calculadas (Kcal/mol) para las reacciones propuestas para explicar la reactividad observada de 7[•] y 8[•] con CH_2Cl_2	190
6.7. Energías calculadas (Kcal/mol) para las reacciones propuestas para explicar la reactividad observada de 7[•] con haluros de arilo.	191

Capítulo 1

Introducción General

Introducción General

En este trabajo se consideraron distintos complejos de metales de transición, todos ellos con un común denominador: la presencia del ligando rédox activo NO. El objetivo principal fue estudiar el comportamiento rédox de los complejos, con el fin de caracterizar la estructura electrónica y reactividad de los distintos estados rédox accesibles. El tipo de coligandos presentes en los complejos estudiados permiten dividir esta tesis en dos grandes partes: una enmarcada en el área de química bioinorgánica y la otra en el área de química organometálica. La primera está enfocada al estudio de complejos nitrosilados relevantes en sistemas biológicos, en particular, porfirinatos de hierro (Capítulos 3 y 4) y la segunda al estudio de complejos organometálicos de renio y rodio (Capítulos 5 y 6). Veamos entonces algunas propiedades particulares de la molécula de NO y de los complejos de ella con metales de transición.

1.1. El óxido nítrico

El óxido nítrico (NO) es la molécula paramagnética térmicamente estable más simple conocida. Es un gas incoloro (p.e. $-151,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), termodinámicamente inestable con respecto a N_2 y O_2 ($\Delta H_f^0 = 90,2\text{ kJ mol}^{-1}$). En el marco del modelo de enlaces de valencia, la molécula de NO puede representarse por las dos estructuras resonantes de la Fig. 1.1. El diagrama de orbitales moleculares del NO se muestra en la Fig. 1.2; de acuerdo con este modelo de enlace, el electrón desapareado está alojado en un orbital de tipo antiligante π^* .

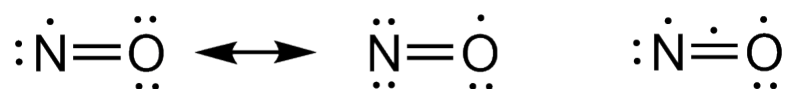


Figura 1.1: Estructuras de resonancia para la molécula de NO.

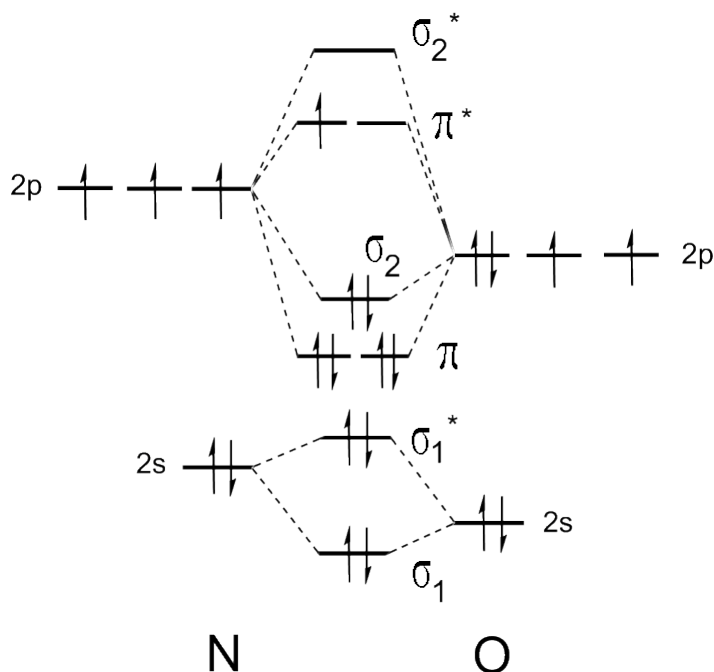
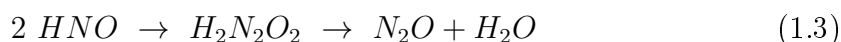
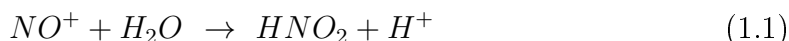


Figura 1.2: Diagrama de OM para la molécula de NO.

1.1.1. Distintos estados rédox de la molécula NO

La relativamente baja energía de ionización (9,26 eV) y la baja afinidad electrónica (0,024 eV) del NO muestran que la oxidación de la molécula para dar el catión NO^+ (catión nitrosonio) y su reducción para dar el anión NO^- (anión nitroxilo) son procesos altamente probables, aunque el catión y el anión correspondientes son especies altamente reactivas en forma libre. No obstante, el ion nitrosonio ha sido aislado como varias sales estables con diversos contraiones compatibles (muy débilmente nucleofílicos), que resultan reactivos útiles en síntesis como agentes oxidantes o nitrosantes. Interesantemente, sólo recientemente (2012) se ha reportado la preparación de una sal caracterizada como $[\text{Li}]^+[\text{NO}]^-$, una sal del anión nitroxilo. [1] La alta reactividad del catión NO^+ está dominada por su elevada electrofilicidad, reaccionando con muchas bases para dar aductos estables tanto en fase gaseosa como en solución, como por ejemplo, en la reacción representada por la ecuación 1.1. Por otra parte, el anión NO^- , o su ácido conjugado HNO, dimerizan dando hiponitrito ($\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$) o N_2O más H_2O respectivamente, ecuaciones 1.2 y 1.3. También es oportuno destacar que tanto NO^\bullet como NO^- no son estables en presencia de oxígeno, reaccionan con él dando el gas pardo NO_2 , o el radical peroxinitrito, respectivamente, ecuaciones 1.4 y 1.5.



Observando el diagrama de orbitales moleculares de la Fig. 1.2, puede verse que los electrones adicionales al pasar de NO^+ a NO^\bullet y NO^- se alojan en orbitales de tipo π^* , por lo que se espera un aumento progresivo en la distancia N-O y una consecuente disminución en la frecuencia de estiramiento del enlace N-O en el IR, como se muestra en la Tabla 1.1. [2]

Tabla 1.1: Propiedades de los tres estados rédox de molécula NO.

Especie	Nº de oxidación del N	Longitud de enlace (Å)	ν_{NO} (cm^{-1})
NO^+	+3	0,95	2300
NO^\bullet	+2	1,15	1840
NO^-	+1	1,26	1290

Todas las reacciones de las ecuaciones 1.1-1.5 son termodinámicamente favorables y ocurren a una velocidad apreciable, por lo que las formas libres NO^+ , NO^\bullet y NO^-/HNO no son estables en determinadas condiciones; sin embargo, interesantemente, la facilidad con la que ocurren esas reacciones (desde el punto de vista termodinámico y/o cinético) pueden cambiar considerablemente cuando la entidad NO se encuentra coordinada a un metal de transición.

1.1.2. Química de coordinación del NO. El enlace MNO

En principio, la molécula de NO puede unirse a un centro metálico por medio del átomo de nitrógeno, o el de oxígeno, siendo este último caso muy poco frecuente, en realidad observado sólo en estados metaestables. Históricamente, los complejos

de metales de transición con NO eran considerados como complejos de NO^+ o NO^- . En el primer caso, la molécula de NO cede un electrón al metal, uniéndose como NO^+ , isoelectrónico con CO o CN^- , ligandos cuya química de coordinación era bien conocida desde tiempo atrás. Esta situación implica una hibridización sp para el átomo de nitrógeno, obteniéndose una entidad MNO lineal. En el segundo caso, la molécula de NO acepta un electrón del metal, uniéndose entonces como NO^- (dando complejos con propiedades similares a la de complejos con otros ligandos aniónicos bien conocidos, como Cl^-), con una hibridización sp^2 para el átomo de nitrógeno, dando una entidad MNO angular. En estos términos, la formación del enlace M-NO involucra: i) donación de un electrón desde el NO al metal (resultando el ligando NO^+), o aceptación de un electrón del metal (resultando el ligando NO^-) y ii) donación de un par solitario desde un orbital de tipo σ del NO (Fig. 1.2) al metal. Es por ello que cuando el NO se considera coordinado como NO^+ actúa como un donador de 3 electrones, mientras que si lo consideramos coordinado como NO^- sería un donador de 1 electrón. [3] En 1938 se estableció la estructura del primer complejo MNO lineal, [4] mientras que recién en 1968 se obtuvo la primer evidencia definitiva de complejos MNO angulares. [5] Este descubrimiento, junto con la demostración de que tanto un grupo MNO angular como uno lineal pueden encontrarse simultáneamente en un mismo complejo metálico, [6] ayudó a estimular la investigación acerca de la estructura de complejos nitrosilados.

En términos de orbitales moleculares, el enlace entre el NO y un centro metálico puede considerarse constituido por dos componentes: a) donación de densidad electrónica desde un orbital σ del NO (orbital σ_2 en la Fig. 1.2) al metal, y b) donación de densidad electrónica desde los orbitales d ocupados del metal a los orbitales π^* antiligantes del NO (Fig. 1.3). Esta última donación de densidad electrónica desde el metal al NO es comúnmente llamada “retrodonación”, término que implica erróneamente que ocurre como consecuencia de la donación del NO al metal. Esta descripción del enlace MNO es muy similar a la del CO y los metales. Sin embargo, como la molécula de NO es más electronegativa que la de CO, tiene mayor tendencia a aceptar densidad electrónica, por lo que el ligando NO resulta ser un donador σ más débil pero un mejor aceptor π que el ligando CO. De esto también resulta una diferencia importante entre el enlace MNO y el MCO y es que el enlace M-NO es bastante más fuerte que el enlace M-CO, mientras que el enlace N-O en MNO es relativamente débil, comparado con el enlace C-O en MCO. Una importante manifestación química de esta tendencia se encuentra en las reactividades de estos grupos: mientras que algunos nitrosilos metálicos sufren pérdida del átomo de oxígeno para

dar nitruros metálicos, la pérdida de todo el grupo CO es lo que comúnmente se observa para los carbonilos metálicos. [3]

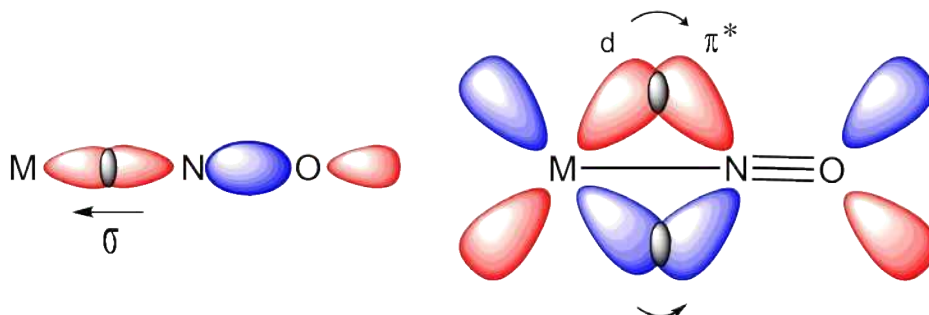


Figura 1.3: Esquema de los OM involucrados en la unión MNO.

1.1.2.1. Notación de Enemark-Feltham

La química de carbonilos metálicos y de organometálica en general se desarrollaron en paralelo con la química de los nitrosilos metálicos, es por eso que las ideas de enlace empleadas en esos sistemas se utilizaron de igual forma para interpretar el enlace MNO. La aplicación de estas ideas implicó considerar que el ligando NO podía encontrarse, como se mencionó anteriormente, coordinado como NO^+ o NO^- , asignando de esta forma un estado de oxidación definido al metal. Aunque esta forma simplista de pensar la entidad MNO es todavía frecuente y útil para racionalizar aspectos de estructura y reactividad de la entidad MNO, la misma ignora la naturaleza fuertemente covalente del enlace MNO y no puede contribuir a la interpretación de las sutilezas de la interacción entre el metal y el ligando NO. De hecho, la riqueza de la química de coordinación del NO se basa su actividad rédox, que da lugar a tres descripciones límites ($\text{M}^{z-1}\text{NO}^+$, $\text{M}^z\text{NO}^\bullet$, o $\text{M}^{z+1}\text{NO}^-$) para nitrosilos metálicos, más incontables estados intermedios. Una vez aceptada la naturaleza covalente de la entidad MNO y la consecuente insensata asignación de estados de oxidación formales al metal y NO en complejos nitrosilados, Enemark y Feltham propusieron un formalismo que trata al grupo MNO como una entidad única. [7] La notación usada es $\{\text{M}(\text{NO})_x\}^n$, donde n es el número total de electrones asociados a los orbitales d del metal y/o de los orbitales π^* del NO, que tienen energías muy similares, lo que conduce a la fuerte interacción entre M y NO, resultando una entidad con alto grado de enlace covalente. El valor de n corresponde al número de electrones d del metal si consideramos que el ligando NO se encuentra coordinado como NO^+ . Sin embargo, la notación $\{\text{M}(\text{NO})_x\}^n$ no asume ninguna distribución de electrones entre

el metal y NO. Para poder asignar la estructura electrónica de un complejo metálico con NO, es decir, determinar cuál o cuáles de las descripciones límites ($M^{z-1}NO^+$, M^zNO^\bullet , $M^{z+1}NO^-$) se ajusta mejor a la distribución de densidad electrónica en la entidad MNO, se requiere del uso de diversas técnicas espectroscópicas (IR, Raman Resonante, EPR, RMN, UV-Vis, Mössbauer, dicroísmo circular magnético) complementadas con cálculos computacionales. En la Tabla 1.2, se muestran algunos ejemplos de complejos nitrosilados y su clasificación de acuerdo a esta notación. Este nomenclatura de nitrosilos metálicos está ampliamente difundida y es la que usaremos a lo largo del texto.

Tabla 1.2: Ejemplos de complejos $\{M(NO)_x\}^n$.

Complejo	Número de electrones d + π^* ^a	Notación Enemark-Feltham
$[Mn(CN)_5(NO)]^{3-}$	$5e^- d + 1 e^- \pi^* NO$	$\{MnNO\}^6$
$[Fe(TPP)(NO)]^b$	$6e^- d + 1 e^- \pi^* NO$	$\{FeNO\}^7$
$[Co(NH_3)_5(NO)]^{2+}$	$7e^- d + 1 e^- \pi^* NO$	$\{CoNO\}^8$
$[Fe(SR)_2(NO)_2]^{-c}$	$7e^- d + (1 e^- \pi^* NO) \times 2$	$\{Fe(NO)_2\}^9$

^aEl número de electrones d del metal se calcula considerando que el NO es neutro, y por tanto, se cuenta 1 solo electrón π^* por cada NO.

^bTPP: tetrafenilporfirinato

^cSR⁻: tiolato

1.1.2.2. Diagramas de orbitales moleculares de complejos $\{MNO\}^n$

Como mencionamos anteriormente, la entidad MNO puede adoptar una geometría lineal o fuertemente angular (el ángulo MNO puede variar desde 180° hasta menos de 120°), lo que puede interpretarse asignando un esquema distinto de hibridización para el átomo central N: sp para las estructuras lineales, o sp² para las estructuras angulares. Sin embargo, a pesar de ser conveniente principalmente por su simplicidad, este enfoque de enlaces de valencia, no permite profundizar el origen de las geometrías tan distintas de la entidad MNO, ni predecir en qué caso prevalecerá una u otra. La notación $\{M(NO)_x\}^n$ presentada en la sección anterior tuvo su origen a partir del descubrimiento de que las geometrías MNO pueden predecirse teniendo en cuenta únicamente el número total de electrones d del metal y π^* del NO (n) y el número de coordinación del metal (independientemente de la naturaleza de los coligandos). [7] Por ejemplo, el relevamiento de todas las estructuras reportadas para mononitrosilos hexacoordinados muestra que la entidad MNO es lineal cuando $n \leq 6$ (con algunas excepciones, en las que la naturaleza de los coligandos no es despreciable) o angular para $n > 6$ (alrededor de 150° para $n = 7$ y 120° para

$n = 8$). [8, 9] Esta variación del ángulo M-N-O en función del número total de electrones, n , es reminiscente de la variación del ángulo O-N-O observado para NO_2^+ (180°), NO_2^\bullet (134°) y NO_2^- (119°), que fue interpretado en términos de orbitales moleculares, por Walsh. Aunque los estudios de Walsh fueron aplicados a especies triatómicas que involucraban sólo orbitales del tipo s y p, él sugirió que los conceptos deberían ser extrapolables a otros sistemas, y de hecho distintos autores han adoptado esos principios para interpretar las geometrías de complejos MNO en distintos entornos de coordinación, obteniendo resultados exitosos. [7]

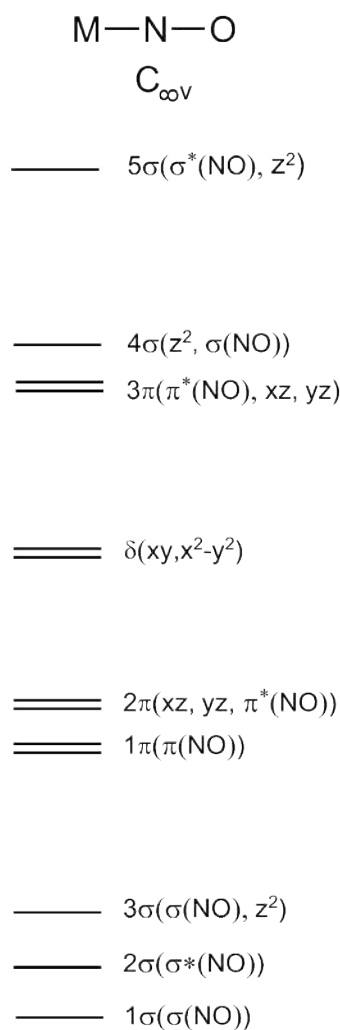


Figura 1.4: Diagrama de OM para la entidad lineal MNO hipotética.

Teniendo en cuenta lo expresado en el párrafo anterior, consideramos primero la entidad triatómica hipotética MNO, lineal (simetría $\text{C}_{\infty v}$), como punto de partida para desarrollar un diagrama de OM para complejos MNO, y así luego pensar cómo

se modificará ese diagrama, al perturbar la simetría por un campo de ligandos determinado. Tomemos el eje z sobre el eje M-N-O de la molécula lineal. En la Fig. 1.4 se presenta el diagrama de OM, [7] construido a partir de los orbitales moleculares de la molécula NO (Fig. 1.2) y los 5 orbitales d del metal, teniendo en cuenta que tal como se ha predicho por cálculos teóricos, las energías relativas de los orbitales d del metal y los orbitales π^* del NO son similares, por lo que se espera que se combinen para dar orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes (con respecto al enlace M-NO). También el orbital σ de más alta energía del NO (orbital σ_2 en la Fig. 1.2) puede tener energía comparable a los orbitales d del metal y se espera que pueda combinarse con ellos. Estos orbitales de NO (π^* y σ) considerados como candidatos a combinarse con los orbitales d del metal a la hora de esbozar un diagrama de OM para la entidad MNO, son los involucrados en la descripción cualitativa de las interacciones de donación σ y retrodonación π , comentadas al comienzo de esta sección (Fig. 1.3). La idea ahora es pasar de un enfoque puramente cualitativo, a uno semi-cuantitativo con el fin de encontrar una relación entre la estructura electrónica de los complejos MNO y sus propiedades estructurales, espectroscópicas y de reactividad.

Antes de extrapolar este diagrama al correspondiente a una esfera de coordinación determinada, es necesario hacer algunos comentarios del mismo. En primer lugar, en cuanto a la notación utilizada, primero se indica el nombre del OM, y entre paréntesis se indican los orbitales de M y NO que participan del mismo, poniendo en primer lugar a los que contribuyen en mayor grado al OM. Los 5 orbitales de más baja energía en la Fig 1.4 (1σ , 2σ , 3σ y 1π) y el orbital de más alta energía (5σ) no jugarán un rol preponderante en la determinación de la estructura del complejo MNO, dado que al ser de energías muy bajas o altas, estarán en todos los casos totalmente ocupados o vacíos, respectivamente. Es por eso que en las discusiones que siguen, y en la extrapolación del diagrama a una geometría de coordinación determinada, sólo consideraremos los orbitales restantes, a fin de simplificar el diagrama resultante y enfocarnos en la parte principal del mismo. De los orbitales restantes, el orbital $2\pi(xz,yz,\pi^*(NO))$, que es antienlazante con respecto a N-O pero enlazante con respecto a M-N, resulta el orbital de más baja energía, lo cual es esperable teniendo en cuenta que el ligando NO es uno de los ligandos aceptores π más fuertes. Por otro lado, los orbitales $\delta(xy,x^2-y^2)$ son no enlazantes en la simetría $C_{\infty v}$ de la molécula MNO lineal hipotética, mientras que el orbital $4\sigma(z^2,\sigma(NO))$ es antienlazante con respecto a M-N (dado que es la combinación de más alta energía del orbital d_{z^2} con el orbital σ_2 de la Fig 1.2). Finalmente, el orbital $3\pi(\pi^*(NO),xz,yz)$

es antienlazante con respecto a M, N y O. Para moléculas triatómicas de elementos representativos, la ocupación de este tipo de orbital es el origen del torcimiento de la entidad triatómica, como mencionamos para la serie $\text{NO}_2^{+/\bullet/-}$, según demostró Walsh. Si los conceptos desarrollados por Walsh son aplicables a la entidad triatómica $\{\text{M}(\text{NO})\}^n$, entonces sólo la energía relativa del orbital 3π con respecto a los otros orbitales es lo que debe considerarse para predecir si un dado valor de n producirá una entidad MNO lineal o angular. Vemos que en el caso de la entidad MNO triatómica aislada, según el diagrama de OM de la Fig. 1.4, pueden ubicarse hasta 8 electrones (provenientes de orbitales d del metal y π^* del NO) sin llegar a poblar el orbital 3π , antienlazante con respecto a M, N y O, lo que conduciría a una entidad MNO angular. Sin embargo, al comienzo de esta sección, mencionamos que el valor de n “de corte” para pasar de una entidad MNO lineal a una angular, en complejos *hexacoordinados*, es 6 y no 8. Para poder ver si los conceptos de Walsh predicen este comportamiento, debemos primero ver cómo se modifica el diagrama de OM de la Fig. 1.4 para un entorno octaédrico (complejo hexacoordinado).

Consideremos entonces un complejo mononitrosilado hexacoordinado, tomando nuevamente el eje z sobre la dirección del enlace M-N, por lo que los otros ligandos se ubicarán en posición trans al NO o en los otros 2 ejes cartesianos, x e y. En un complejo hexacoordinado del grupo MNO lineal, la máxima simetría posible es C_{4v} , y los orbitales moleculares de la Fig. 1.4 sufrirán algunas modificaciones debido al cambio de simetría. En este esquema, los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se combinarán con los orbitales σ de los ligandos, incluyendo el del NO, y los orbitales d_{xz} y d_{yz} se combinarán con los orbitales π^* del NO. Finalmente, el orbital d_{xy} se verá poco afectado por este nuevo entorno, y seguirá siendo esencialmente un orbital no enlazante. Por lo tanto, el cambio más importante con respecto a la especie hipotética MNO con simetría $C_{\infty v}$ es la pérdida de degeneración de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ - d_{xy} , incrementándose la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ que ahora es fuertemente antienlazante con respecto a los cuatro ligandos ecuatoriales, llegando a un valor de energía comparable al del orbital d_{z^2} . La Fig. 1.5 a) muestra el diagrama de OM resultante, [10] para mononitrosilos lineales hexacoordinados (C_{4v}); la nomenclatura de los orbitales difiere de la de la Fig. 1.4 dado que se han usado los términos correspondientes al grupo de simetría C_{4v} . El mismo diagrama es también aplicable a complejos pentacoordinados con geometría piramidal cuadrada, dado que la simetría es la misma, con la única salvedad de que al perder el ligando trans al NO, la energía del orbital d_{z^2} será un poco menor, pudiendo llegar a ser menor a la del orbital $d_{x^2-y^2}$. Sin embargo, este cambio no altera la posición relativa del orbital antienlazante ($\pi^*(\text{NO}),xz,yz$), que como ya

mencionamos es lo que determina la dependencia del ángulo MNO con n , por lo que los resultados obtenidos para los complejos hexacoordinados serán también válidos para los pentacoordinados (con geometría piramidal cuadrada).

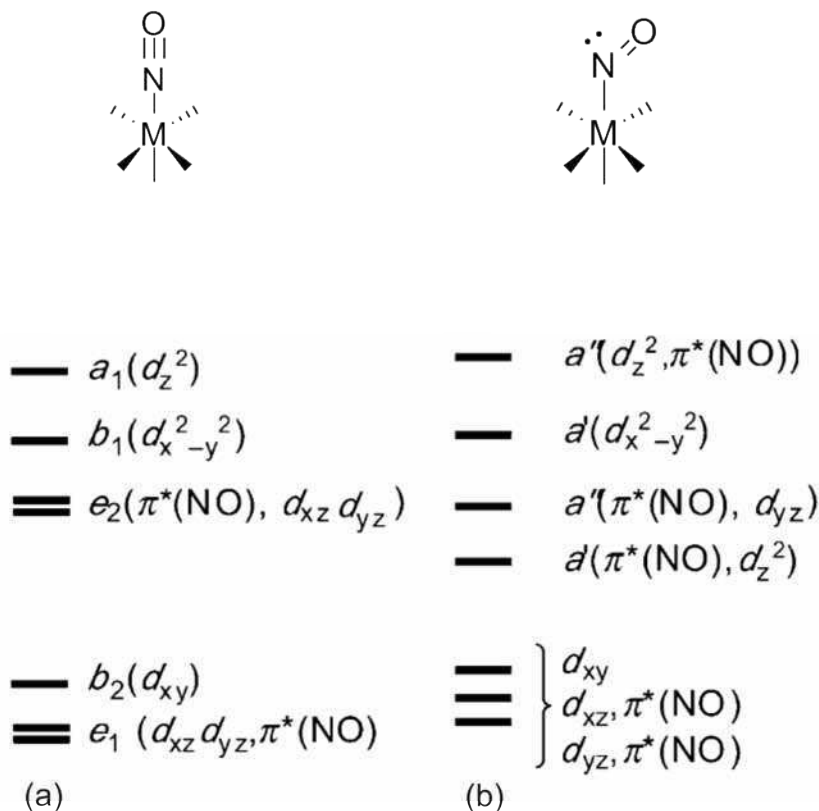


Figura 1.5: Diagrama de OM para un complejo $\{\text{MNO}\}^n$ hexacoordinado a) lineal ($n \leq 6$) y b) angular ($n > 6$).

Teniendo en cuenta el diagrama de la Fig. 1.5 (a), para $\{\text{MNO}\}^6$ la configuración electrónica será $(e_1)^4(b_2)^2(e_2)^0$. En tal arreglo, o en cualquier otro con menos electrones d (siempre y cuando se mantenga la coordinación 6, ó 5 con geometría piramidal cuadrada), la entidad MNO no debería sufrir un torcimiento significativo. Sin embargo, para $\{\text{MNO}\}^7$, la configuración sería $(e_1)^4(b_2)^2(e_2)^1$, lo que resulta en la ocupación del orbital totalmente antienlazante π , con la consecuente flexión del ángulo M-N-O, según las reglas de Walsh. El torcimiento del ángulo M-N-O conlleva a un cambio de simetría C_{4v} a C_s lo que resulta en la mezcla del orbital a_1 con la componente x del orbital e_2 . Estos cambios son ilustrados en la Fig. 1.5 (b), [10] que corresponde al diagrama de OM para complejos MNO angulares hexacoordinados (C_s). Este cambio produce un orbital a' con mayor grado enlazante, principalmente $\pi^*(\text{NO})$ mezclado con d_{z^2} , y un correspondiente orbital antienlazante, principalmente

con carácter d_{z^2} . También hay otras alteraciones menores en las energías y las simetrías de los orbitales b_1 y e_2 , pero éstas no son relevantes con respecto a los orbitales frontera. En este nuevo diagrama de orbitales moleculares, la configuración electrónica para $\{\text{MNO}\}^7$ será, descontando los seis primeros electrones, $\dots(a')^1(a'')^0$, lo que es equivalente a describir al ligando NO coordinado como NO^\bullet . Para $\{\text{MNO}\}^8$, la configuración electrónica será $\dots(a')^2(a'')^0$, equivalente a considerar al ligando NO coordinado como NO^- singulete. A modo de ejemplo, la Fig. 1.6 muestra el orbital LUMO para el complejo $\{\text{FeNO}\}^6 [\text{FeCN}_5\text{NO}]^{2-}$ y el orbital HOMO para la forma $\{\text{FeNO}\}^7$ del complejo, $[\text{FeCN}_5\text{NO}]^{3-}$, obtenidos a partir de cálculos DFT.

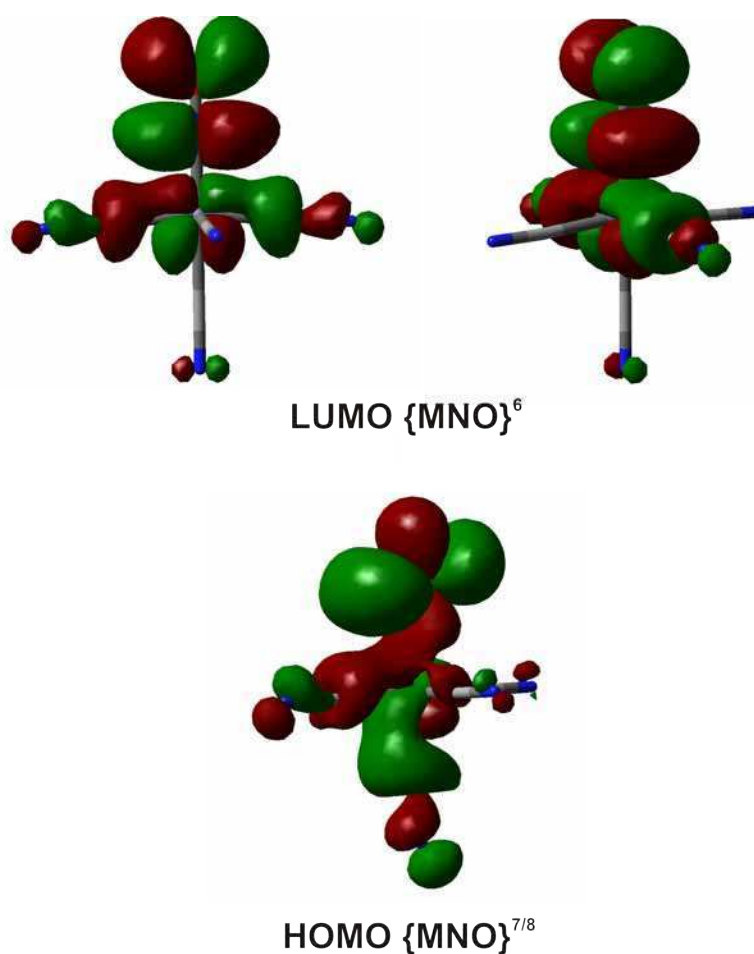


Figura 1.6: Orbitales LUMO del complejo $\{\text{FeNO}\}^6 [\text{FeCN}_5\text{NO}]^{2-}$ y HOMO para la forma $\{\text{FeNO}\}^7 [\text{FeCN}_5\text{NO}]^{3-}$.

Como se observa, y tal como hemos discutido a lo largo de esta sección, los orbitales tienen una importante contribución de orbitales d del metal, lo que indica que la consideración de los complejos $\{\text{MNO}\}^{6/7/8}$ como complejos de NO^+ , NO^\bullet

y NO^- respectivamente es siempre una aproximación, ya que los orbitales involucrados no serán nunca 100 % de NO. La naturaleza del metal y de los coligandos determinará el porcentaje de contribución de los orbitales de NO, y en algunos casos las contribuciones del metal y/o otros coligandos en los orbitales frontera puede ser suficientemente importante como para que estas descripciones límites sean bastante alejadas de la distribución electrónica real, como veremos en el Capítulo 3 para el caso de complejos $\{\text{FeNO}\}^n$ con porfirinatos.

Una aclaración importante es que el diagrama de OM de la Fig. 1.5 asume un campo de ligandos relativamente fuerte, por lo que la separación de los niveles “ t_{2g} ” y “ e_g ” es importante. Para metales de la primera serie de transición, esta separación podría ser mucho menor, dependiendo de los coligandos. Esto podría dar origen a una situación en la que el NO esté coordinado como NO^- triplete a un metal en estado de espín intermedio o alto, siendo el espín total resultante dependiente del tipo de acoplamiento entre los espines del metal y NO.

Finalmente, es necesario recordar que los diagramas de OM presentados son cualitativos y no tienen en cuenta la naturaleza de los coligandos, que dependiendo de las características de éstos, puede influir marcadamente en las energías relativas de los OM involucrados, produciendo efectos que no pueden interpretarse a partir de estos diagramas simplificados. Como dos ejemplos de esto es oportuno mencionar la existencia de varios complejos $\{\text{MNO}\}^6$ hexacoordinados en los que el ángulo M-N-O es marcadamente inferior a 180° , debido a la presencia de ligandos fuertemente donores en posición trans al NO, [11, 12] y la existencia de complejos $\{\text{MNO}\}^7$ pentacoordinados con geometría tetragonal con arreglos MNO lineales. [13] Un análisis más detallado de los orbitales moleculares involucrados, teniendo en cuenta otras interacciones específicas con los ligandos presentes en esos complejos, omitadas en el esquema simplificado aquí presentado, permite interpretar estas “anomalías”.

Cabe aclarar que en esta sección presentamos el diagrama de OM para complejos octaédricos hexa y pentacoordinados a modo de ejemplo. El mismo análisis puede realizarse para otras simetrías, [7] y de la misma forma, para determinar el valor de n que implica un cambio de geometría de MNO lineal a angular, bastará con determinar la posición relativa del orbital antienlazante con respecto a M-N-O en el diagrama de OM resultante. Para complejos con entornos de coordinación no octaédricos o piramidales tetragonales, el valor de n “de corte” es distinto a 6. Eso implica que se puede lograr un cambio en la geometría de la entidad MNO, sin cambiar n (como en la serie $\{\text{MNO}\}^{6/7/8}$ para complejos octaédricos), sino cambiando el entorno de coordinación. Por ejemplo, se conocen varios complejos $\{\text{CoNO}\}^8$

pentacoordinados, que muestran una entidad MNO angular, cuando el entorno de coordinación es una pirámide de base cuadrada (tal como se explicó anteriormente), pero una entidad MNO lineal cuando la geometría de coordinación es de bipirámide trigonal. [8] Para estos últimos, el agregado de un sexto ligando conlleva a la transformación de una entidad $\{\text{CoNO}\}^8$ lineal a una angular (sin cambio de n), [14] dado que el complejo hexacoordinado resultante es octaédrico, por lo que con $n=8$, la entidad MNO deberá ser angular. Mucho más recientemente, se reportó el mismo cambio de geometría de una entidad MNO lineal a una angular, por agregado de un quinto ligando (neutro o aniónico), a complejos tetracoordinados cuadrado-planos $\{\text{RhNO}\}^8$. [12]

1.1.2.3. Técnicas de caracterización de complejos $\{\text{MNO}\}^n$

En esta sección haremos un repaso breve de las técnicas comúnmente utilizadas en los trabajos con complejos $\{\text{MNO}\}^n$ y de la información que podemos extraer de cada una de ellas. En general, podríamos decir, que el uso complementario de varias de estas técnicas es lo que permite una caracterización confiable de la estructura electrónica de un complejo $\{\text{MNO}\}^n$, y en los últimos años, el complemento de los resultados experimentales es generalmente acompañado por cálculos DFT.

Voltametría cíclica (CV)- Espectroelectroquímica

Como mencionamos en la sección anterior, las propiedades (estructurales y de reactividad) de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ son fuertemente dependientes de n . Por eso, cuando se dispone de un complejo $\{\text{MNO}\}^n$ estable, resulta interesante evaluar, en primer lugar, su comportamiento rédox, con el fin de determinar la accesibilidad a complejos con distintos valores de n , para su posterior obtención y caracterización estructural y de reactividad. En líneas generales podría decirse que éste fue el objetivo principal de esta tesis. La técnica comúnmente utilizada es la voltametría cíclica (CV), de la que puede obtenerse la siguiente información: cantidad de electrones involucrados en cada proceso rédox, valor de potencial al que tienen lugar, estabilidad de los productos generados en esos procesos. En el caso de que algún proceso sea irreversible, también puede obtenerse información sobre los productos generados en la reacción de descomposición de la especie rédox inestable, ya que pueden observarse ondas correspondientes a procesos de los productos de descomposición en la ventana de potencial escaneada, que aparecen sólo después de alcanzar el potencial de la onda irreversible original, lo que indica que esas ondas son atribuidas

a productos generados luego de la transferencia electrónica.

A modo de ejemplo, en la Fig. 1.7 se muestran las ondas correspondientes al comportamiento rédox reversible observado para la serie $\{\text{FeNO}\}^{6/7/8}$ $[\text{Fe}(\text{cyclam-ac})\text{NO}]^{2+/+ / 0}$ (cyclam-ac es un ligando macrocíclico pentadentado), observadas en la voltimetría cíclica del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$, medida en CH_3CN . [15] Es importante remarcar que a partir de la voltimetría cíclica, no obtenemos información acerca del sitio principalmente involucrado en la transferencia electrónica. En este ejemplo, sólo el metal y el ligando NO son susceptibles de participar de procesos rédox, pero las medidas espectroscópicas (ver más adelante) y los cálculos realizados mostraron que ambos procesos monoeléctricos están centrados principalmente en orbitales de NO, por lo que las especies $\{\text{FeNO}\}^{6/7/8}$ son descriptas como $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyclam-ac})(\text{NO}^{+/\bullet/-})]^{2+/+ / 0}$, es decir como complejos de Fe^{II} con NO^+ , NO^\bullet y NO^- coordinados, respectivamente.

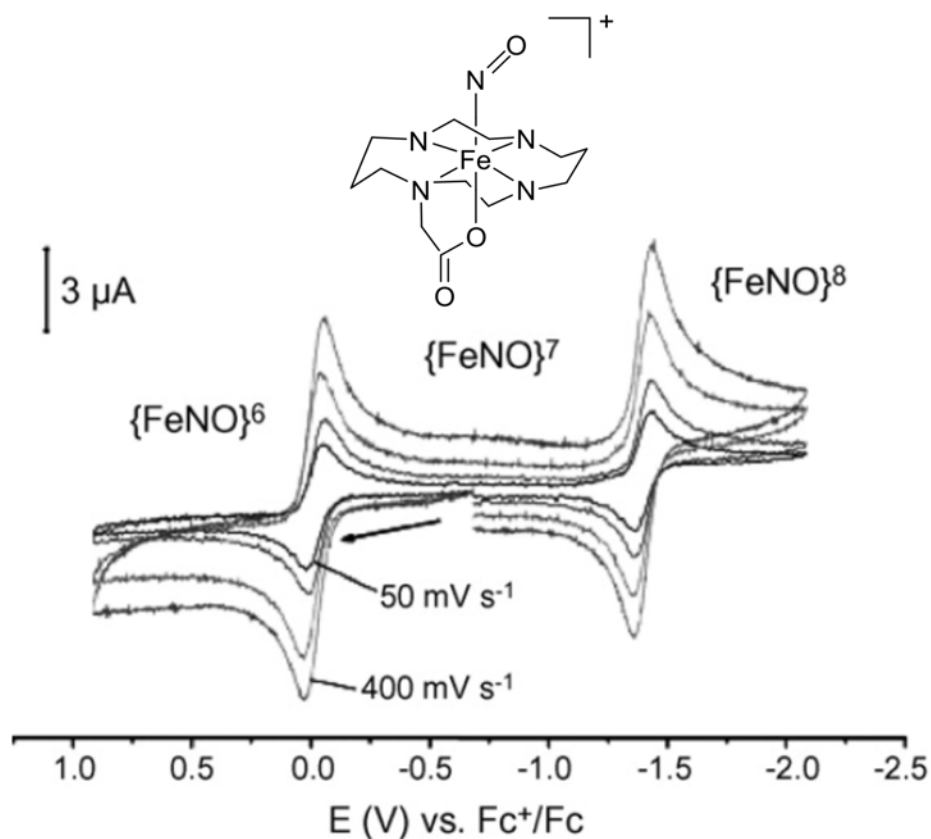


Figura 1.7: Voltagrama de un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ en CH_3CN , en el que se observa la oxidación a $\{\text{FeNO}\}^6$ y la reducción a $\{\text{FeNO}\}^8$.

En este caso sólo se observan en el voltagrama dos procesos rédox monoeléctri-

cos, atribuidos a la entidad MNO y asignados más específicamente, principalmente, al ligando NO. Sin embargo, en otros complejos MNO, con coligandos también activos desde el punto de vista rédox (como los porfirinatos, por ejemplo), tanto el NO, el metal y los otros ligandos pueden ser el sitio de transferencia involucrado en el sitio rédox, y pueden observarse varios procesos en la CV, que deberán ser analizados por otras técnicas para poder determinar el sitio principal de transferencia electrónica. A tal respecto, la técnica de electroquímica (medida de espectros UV-Vis-NIR, IR o EPR de productos generados *in situ* por oxidación o reducción electroquímica de precursores estables) es sumamente conveniente y ampliamente difundida en el estudio de sistemas $\{\text{MNO}\}^n$. Detalles experimentales de esta técnica pueden consultarse en el Capítulo 2, mientras que en los Capítulos 4, 5 y 6 se muestran resultados obtenidos a partir de la misma.

Espectroscopía infrarroja (IR)

Uno de los indicadores de la estructura electrónica en complejos $\{\text{MNO}\}^n$ más frecuentemente utilizados es la frecuencia de estiramiento del enlace N-O, ν_{NO} , en el espectro IR. [9, 10] La versatilidad de esta técnica, radica principalmente en la señal ν_{NO} relativamente intensa observada en complejos $\{\text{MNO}\}^n$, lo que facilita la identificación de la misma, incluso en los casos en los que se encuentre en regiones donde aparezcan señales de coligandos. De todos modos, usualmente se miden también los espectros IR de los complejos enriquecidos en ^{15}N , para los que se observa generalmente un corrimiento a menores frecuencias de aproximadamente 30 cm^{-1} , en buen acuerdo con el corrimiento de -25 cm^{-1} esperado a partir del simple modelo de dos cuerpos. Para comprender la información que aporta la señal ν_{NO} de un complejo MNO, debemos mirar la Tabla 1.1, en la que se observa que la frecuencia ν_{NO} disminuye dramáticamente en la serie $\text{NO}^{+/\bullet/-}$, con una disminución de aproximadamente 500 cm^{-1} para cada una de las reducciones monoelectrónicas. Es de esperar, y esto es lo que realmente se observa (ver por ejemplo los resultados obtenidos para el sistema $[\text{Fe}(\text{cyclam-ac})\text{NO}]^{2+/\bullet/0}$ en la Fig. 1.8), la misma tendencia en la frecuencia ν_{NO} en una serie $\text{ML}_x(\text{NO}^{+/\bullet/-})$. Sin embargo, los cambios en la frecuencia ν_{NO} son mucho menores en estos sistemas que para el NO^\bullet libre, ya que obviamente en los complejos metálicos, los procesos rédox podrán estar más o menos centrados en NO pero nunca los orbitales involucrados en la transferencia electrónica serán 100 % de NO (ver sección 1.1.2.2). Por eso, para el ejemplo mostrado, la diferencia en ν_{NO} entre la especie $\{\text{FeNO}\}^6$ (complejo de NO^+) y la especie $\{\text{FeNO}\}^8$

(complejo de NO^-) es de 633 cm^{-1} , considerablemente menor que la disminución de aproximadamente 1000 cm^{-1} entre NO^+ y NO^- libres. De hecho, estos cambios sucesivos de aproximadamente 300 cm^{-1} observados para las transiciones $\{\text{FeNO}\}^{6 \rightarrow 7}$ y $\{\text{FeNO}\}^{7 \rightarrow 8}$ en este sistema son de los más altos reportados para cualquier sistema $\{\text{MNO}\}^{6/7/8}$, [9, 10] indicando que en otros sistemas, la presencia de coligandos con orbitales moleculares vacíos de energía comparables a los de M y NO (como los porfirinatos), disminuyen el grado de localización de la densidad electrónica sobre MNO, distribuyéndola también parcialmente sobre los otros ligandos.

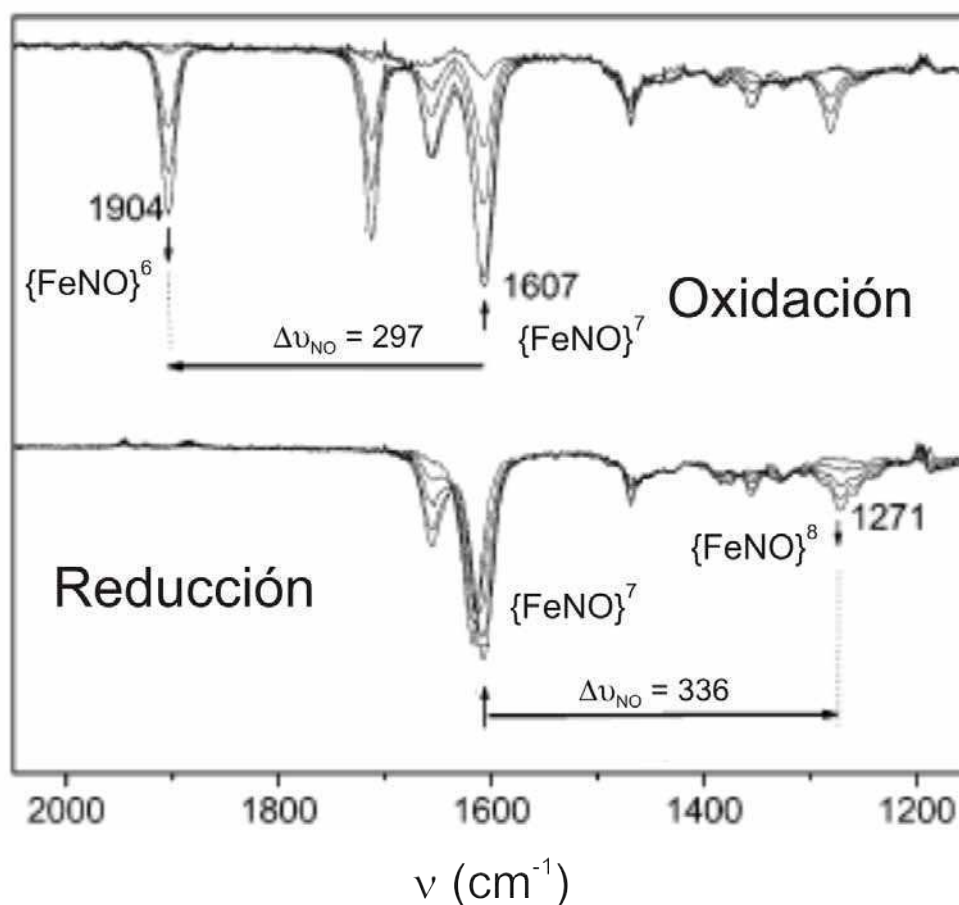


Figura 1.8: Cambios observados en IR durante la oxidación (arriba) y la reducción (abajo) electroquímicas de un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$.

Como conclusión general podemos decir que la frecuencia ν_{NO} disminuye a medida que aumenta n en una serie $\{\text{M}(\text{L})_x\text{NO}\}^n$ en una magnitud que dependerá del grado de localización de los electrones añadidos sobre NO. Esta “regla” funciona bien cuando se aplica a una serie del mismo metal y coligandos, mientras que las comparaciones de los valores de ν_{NO} de distintos complejos $\{\text{MNO}\}^n$ con distintos metales

y coligandos deben realizarse con cautela, siendo preferible comparar los *cambios* de ν_{NO} para los procesos. Un cambio relativamente alto como los observados para el sistema $[\text{Fe}(\text{cyclam-ac})\text{NO}]^{2+/+/0}$ indican procesos fuertemente centrados en NO, mientras que cambios menores sugieren una importante participación del metal y/o coligandos.

En complemento con la espectroscopía IR, la espectroscopía de Raman Resonante (RR) y más recientemente la Espectroscopía Vibracional de Resonancia Nuclear (NRVS), han sido utilizadas para asignar los modos correspondientes al estiramiento Fe-NO, ν_{Fe-NO} , y a la flexión en el plano, δ_{Fe-N-O} en complejos $\{\text{FeNO}\}^n$. [16, 17, 18] En los últimos años, ha crecido la aplicación de NRVS por sobre RR en la caracterización de complejos $\{\text{FeNO}\}^n$ con ligandos porfirinato, [17, 18] dado que estos sistemas son potencialmente fotolábiles, perdiendo fácilmente el ligando NO a las altas potencias utilizadas para adquirir el espectro RR, y además las señales ν_{Fe-NO} y δ_{Fe-N-O} son usualmente muy débiles en los espectros RR de estos compuestos. En contraste, NRVS es ideal para la identificación de estos modos dado que las intensidades son proporcionales al movimiento del hierro en el modo normal. Sin embargo, la aplicación de esta técnica requiere la preparación de muestras enriquecidas en ^{57}Fe .

Difracción de rayos X

Como mencionamos en la sección 1.1.2.2, un ligando NO terminal en un complejo $\{\text{MNO}\}^n$ puede adoptar geometrías MNO lineales o angulares, siendo el ángulo MNO dependiente del valor de n y el número de coordinación, como se explicó en base a los diagramas de OM. Teniendo en cuenta esto, es obvio que la determinación de la estructura de un complejo $\{\text{MNO}\}^n$ por difracción de rayos X de monocristal es sumamente deseable. En 1981, un relevamiento exhaustivo de las estructuras de difracción de rayos X de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ reportadas reveló, para complejos hexacoordinados, 36 casos para $n=6$ (estados de oxidación formales: $\text{M} = \text{Cr}^0, \text{Mo}^0, \text{W}^0, \text{Mn}^I, \text{Re}^I, \text{Fe}^{II}, \text{Ru}^{II}, \text{Os}^{II}, \text{Ir}^{III}$, coordinados a NO^+), 4 complejos con $n=7$ (notoriamente todos con Fe^{II} , coordinados a NO^\bullet) y 5 complejos con $n=8$ (sólo para Co^{III} y Rh^{III} coordinados a NO^-). [8] Interesantemente, si incluimos también los complejos pentacoordinados con la geometría de pirámide de base cuadrada, estructuralmente emparentados con los complejos octaédricos hexacoordinados, se suman dos complejos más a la lista de $n=6$, 9 complejos para $n=7$ y 13 para $n=8$, [8] lo que revela el aumento del poder labilizante *trans* del ligando NO con la disminu-

ción de su estado formal de oxidación (NO^+ no resulta *trans* labilizante, mientras que NO^- lo es fuertemente, de ahí el mayor número de complejos pentacoordinados que hexacoordinados para $n=8$, y que en estos últimos, las distancias entre M y el ligando *trans* a NO sean considerablemente más largas). La lista de estructuras reportadas para complejos hexacoordinados se ha incrementado considerablemente en los últimos años para $n=6$, con un número más limitado para $n=7$ u 8. [9] Para $n=8$ han sido reportadas 3 estructuras de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ hexacoordinados con *HNO* coordinado, con Ir^{III} , Os^{II} , y Ru^{II} . Interesantemente, en la gran mayoría de las estructuras reportadas, a pesar de la naturaleza variada de los coligandos, se confirma lo predicho por Enemark y Feltham: los complejos con $n=6$ presentan ángulos MNO próximos a 180° , aquéllos con $n=8$, ángulos en torno a $120\text{-}130^\circ$, y para $n=7$ se encuentran ángulos intermedios. Otras características típicas de los parámetros de enlace MNO en la serie $\{\text{MNO}\}^{6/7/8}$ es el aumento de las distancias N-O, M-N, y la distancia M-ligando *trans* con el aumento de n , consistente con el aumento de densidad electrónica en los orbitales antiligantes π^* del NO. En caso de no disponer de la estructura por difracción de rayos X, los cálculos DFT suelen dar una buena estimación de los parámetros de enlace o al menos generalmente reproducen bien la tendencia mencionada en los cambios estructurales en la serie $\{\text{MNO}\}^{6/7/8}$.

Un comentario importante acerca de la determinación de los parámetros geométricos del enlace MNO a partir de difracción de rayos X es acerca de problemas de desorden. Los átomos de oxígeno de NO usualmente presentan grandes movimientos térmicos, y aunque el empleo de mediciones de difracción de rayos X a baja temperatura puede proveer datos más precisos de las posiciones de N y O, pueden seguir existiendo problemas en algunos cristales de complejos MNO debido al desorden.

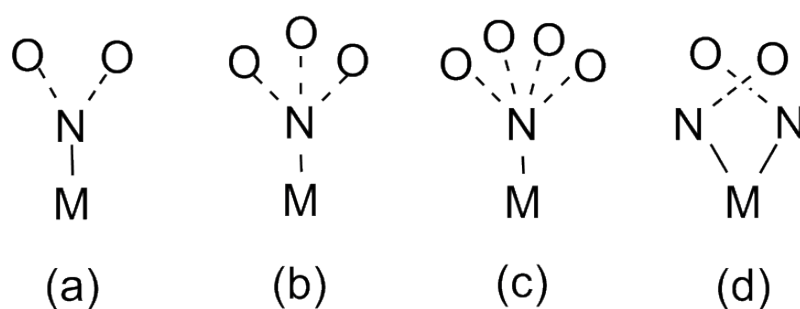


Figura 1.9: Posibles tipos de desorden en complejos MNO.

Esto es especialmente problemático con complejos con entidades MNO angulares, en los que pueden presentarse desorden cristalográfico doble (a), triple (b) o

cuádruple (c), tal como se muestra en la Fig. 1.9. En ocasiones, la posición del átomo de N también puede presentar desorden cristalográfico (d), dando lugar a casos en los que es necesario más de un modelo para interpretar los datos de rayos X.

Resonancia magnética nuclear de ^{15}N (RMN ^{15}N)

Cuando el ángulo MNO no puede extraerse por difracción de rayos X, debido a la imposibilidad de obtener monocristales adecuados, o por la presencia de un problema como los mencionados anteriormente, se puede extraer información indirecta del mismo, a partir de medidas de RMN de nitrógeno (generalmente de ^{15}N) en estado sólido, o más frecuentemente, en solución. De hecho, de todas las espectroscopías, RMN ^{15}N es la única que ha probado correlacionar muy bien con el ángulo M-N-O en nitrosilos metálicos. Los resultados con numerosos complejos $\{\text{MNO}\}^n$ estudiados por esta técnica han permitido obtener la siguiente conclusión: los complejos con ángulos MNO esencialmente lineales (caso $n=6$ para complejos hexacoordinados o pentacoordinados con geometría de pirámide cuadrada) presentan desplazamientos químicos mucho menores (de hasta 700 ppm más bajos) que los complejos con fragmentos MNO fuertemente angulares (caso $n=8$ para complejos hexacoordinados o pentacoordinados con geometría de pirámide cuadrada). [19] Los complejos con $n=7$ son paramagnéticos y quedan excluidos de la caracterización por esta técnica. La misma tendencia se ha encontrado en los desplazamientos químicos de RMN ^{15}N para complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinados cuadrado-planos (lineales) y pentacoordinados con geometría piramidal cuadrada (angulares). [12]

Es importante aclarar que existen ejemplos de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ angulares (considerados formalmente como complejos de NO^-) con frecuencias ν_{NO} mayores a las de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ lineales (considerados formalmente como complejos de NO^+). Esto es debido a que el cambio de los coligandos puede afectar considerablemente el grado de donación σ y retrodonación π entre el metal y NO; por eso se pierde la correlación entre la frecuencia de estiramiento ν_{NO} en IR con el ángulo M-N-O. En cambio, el ángulo MNO correlaciona bien con el desplazamiento químico en RMN ^{15}N . En este sentido, se ve que las espectroscopías de IR y RMN ^{15}N resultan complementarias.

La Tabla 1.3 ilustra este hecho, donde se ve que el complejo **E**, a pesar de poseer una entidad MNO angular y ser descrito formalmente como $\text{Rh}^{\text{III}}\text{NO}^-$, presenta una ν_{NO} ligeramente mayor que el complejo **B**, descrito como $\text{Rh}^{\text{I}}\text{NO}^+$, mientras que los desplazamientos químicos de RMN ^{15}N son siempre mucho mayores

para los complejos angulares. [12] La desviación a la linealidad en los complejos Rh^INO^+ es debida a la presencia del ligando fuertemente donador PCP, como se comentó anteriormente en la sección 1.1.2.2.

Tabla 1.3: Valores de ν_{NO} (cm^{-1}) y δ en RMN ^{15}N (ppm) para complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ lineales y angulares.

Complejo ^a	$\angle\text{RhNO}(\circ)$	$\nu^{14}\text{NO}$	δ RMN ^{15}N
$[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(^{15}\text{NO})]^+(\mathbf{A})$	159,9	1841:1817	377,9
$[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(^{15}\text{NO})]^+(\mathbf{B})$	156,3	1698	377,1
$[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(^{15}\text{NO})(\text{CO})]^+(\mathbf{C})$	122,5	1686	837,1
$\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(^{15}\text{NO})\text{Cl}(\mathbf{D})$	127,4	1618	841,2
$[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})(^{15}\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}(\mathbf{E})$	122,4	1703	829,8

^a $\text{PCP}^t\text{Bu} = 2,6\text{-bis}[(\text{di-}i\text{ter-butilfosfino})\text{metil}]\text{-}3,5\text{-dimetilfenilo}$; $\text{PCP}^t\text{BuCH}_2 = 2,6\text{-bis}[(\text{di-}i\text{ter-butilfosfino})\text{metil}]\text{-}3,5\text{-dimetilbencilo}$; $\text{PNP}^t\text{Bu} = 2,6\text{-bis-}(\text{di-}i\text{ter-butil fosfinometil})\text{piridina}$.

Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Para complejos $\{\text{MNO}\}^n$ paramagnéticos, la técnica ampliamente utilizada para su caracterización es la espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR) o de resonancia paramagnética electrónica (EPR). A partir de ella se puede obtener información acerca de la localización del electrón desapareado en el complejo, pudiéndose entonces asignar la estructura electrónica. Cuando hay un alto grado de localización del electrón desapareado en el ligando NO, se obtiene en solución un triplete con un valor de g isotrópico próximo a 2,05 y un valor de constante de acoplamiento hiperfino de alrededor de 17 Gauss, tal como se ha reportado para varios complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^7$ (Porf = porfirinato), en los que se ha encontrado un estado fundamental $S = 1/2$. [20, 21] Por otro lado, para complejos $\{\text{FeNO}\}^7$ con ligandos no porfirínicos, se han encontrado algunos casos con $S = 3/2$, como en el complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$, para el que se postuló una descripción $\text{Fe}^{III}\text{NO}^-$, apoyada por los datos espectroscópicos de EPR, Mössbauer e IR. [22]

Para sistemas $\{\text{FeNO}\}^7$ porfirínicos, el análisis de los espectros de EPR de especies hexa y pentacoordinadas, complementado con medidas de dicroísmo circular magnético, Mössbauer y cálculos DFT, permitió determinar una marcada diferencia de estructura electrónica debida sólo a la presencia o ausencia del sexto ligando. Para los complejos pentacoordinados, el electrón desapareado se encuentra alojado en un orbital con contribuciones apreciables del metal y el ligando NO, dando origen a una estructura intermedia entre Fe^INO^+ y $\text{Fe}^{II}\text{NO}^\bullet$, mientras que la presencia del sexto

ligando conlleva a una mayor localización del electrón desapareado en el orbital π^* del NO, siendo así la especie mejor descrita como $\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^\bullet$. [23, 24] Complementariamente, los resultados de espectroscopía IR son consistentes con esto, observando una menor frecuencia ν_{NO} para las especies $\{\text{FeNO}\}^7$ hexacoordinadas que para las pentacoordinadas, [23] en acuerdo con la mayor densidad electrónica sobre el ligando NO en las primeras. Más aun, la reactividad del ligando NO coordinado también resulta sensible a la presencia del sexto ligando, dado que el aumento de densidad electrónica sobre el NO se traduce en un aumento de su carácter nucleofílico, reaccionando más rápidamente frente a electrófilos, como el oxígeno. [25] Este fenómeno es un buen ejemplo de cómo un cambio en la esfera de coordinación de un complejo $\{\text{MNO}\}^n$, que a priori puede parecer muy sutil, puede llevar aparejado un considerable cambio en la estructura electrónica, con el consecuente efecto en la reactividad.

A modo de resumen, en la Fig. 1.10 se muestran las diferentes propiedades de los complejos $\{\text{MNO}\}^n$ hexacoordinados o pentacoordinados con geometría tetragonal, que pueden obtenerse utilizando las distintas técnicas mencionadas en esta sección.

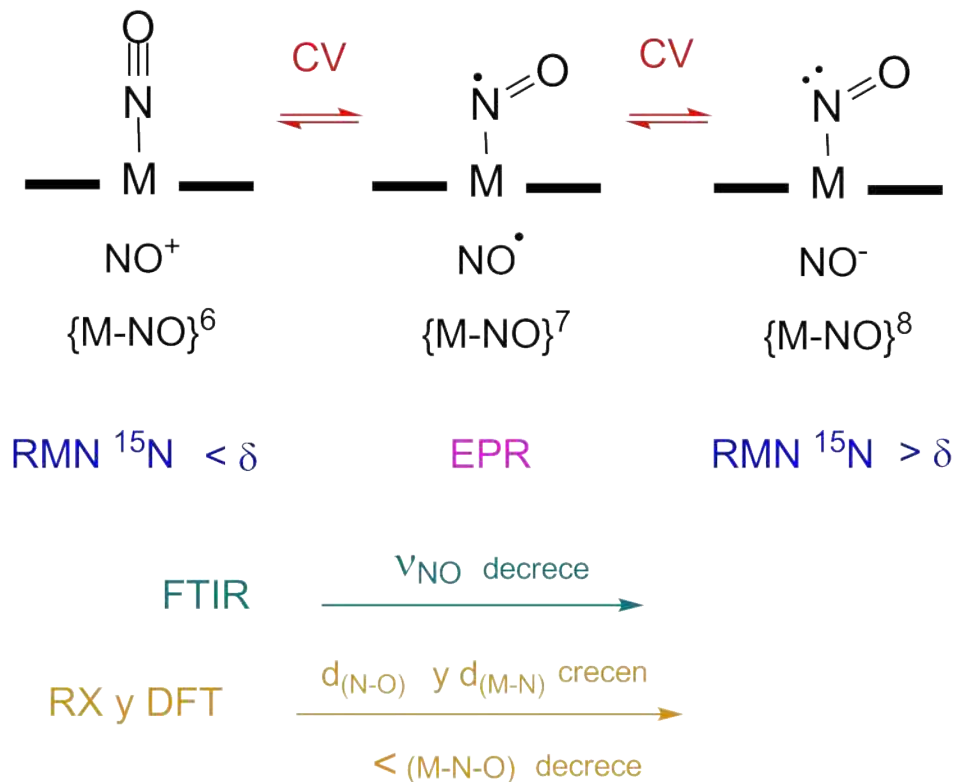


Figura 1.10: Técnicas para caracterización de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ ($n = 6, 7$ y 8).

Cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT)

Finalmente, el repaso de todas las herramientas fundamentales para el estudio de sistemas $\{\text{MNO}\}^n$ no sería completo si omitiésemos mencionar los cálculos computacionales. En las últimas décadas, con el avance creciente de la tecnología de la computación, el uso de la química computacional en varias áreas, como en particular en la química de coordinación, ha sido cada vez más frecuente. Cuando se emplea adecuadamente, la química computacional constituye una herramienta muy valiosa en el análisis e interpretación de los resultados experimentales, con el valor agregado de poder determinar propiedades moleculares de las que no se dispone de valores empíricos.

En particular, para el estudio de complejos $\{\text{MNO}\}^n$, los cálculos computacionales resultan un complemento fundamental de los experimentos, ayudando a interpretar los resultados de las distintas técnicas y a comprender la distribución electrónica compleja en la entidad MNO. Entre las distintas metodologías disponibles, los cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) son los más difundidos en el estudio de estos sistemas. La información que podemos extraer de ellos son:

- parámetros de enlace
- diagrama de OM del complejo MNO, obteniendo las contribuciones parciales de cada uno de los componentes: M, NO y los coligandos L
- densidades de carga o de espín sobre los distintos componentes del complejo
- energías relativas de distintos isómeros estructurales de un mismo complejo (por ejemplo, configuración *cis-trans* de algún ligando, ángulo MNO, orientación del ligando NO con respecto a otras partes de la molécula)
- cambios de energía asociados a reacciones
- modos normales y predicción del espectro IR
- transiciones electrónicas y predicción del espectro UV-Vis.

La lista anterior no pretende ser exhaustiva, sino que menciona las propiedades extraídas de cálculos DFT generalmente reportadas en los trabajos de investigación de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ o en química de coordinación en general, y que son también las que se obtuvieron en los distintos capítulos de esta tesis.

En relación a la aplicación de la química computacional, no quisiéramos dejar de remarcar el cuidado necesario que debe tenerse a la hora de extraer conclusiones a

partir de los resultados, muchas veces, exigiendo más de lo que esta técnica puede brindar, siendo oportuno aclarar que el mismo cuidado debe tenerse al interpretar resultados experimentales, ya que siempre hay detrás un modelo. La selección del nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema, y la capacidad de evaluar críticamente los resultados obtenidos es el mayor desafío del químico computacional. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se deben tener presentes tanto las posibilidades como las limitaciones de los modelos y métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a resultados erróneos.

La experiencia de la aplicación de cálculos DFT a complejos de metales de transición ha mostrado que no existe una receta única que indique cuál es el método particular que arroja los resultados en mejor acuerdo con los resultados experimentales, sino que para cada sistema es necesario seguir un camino de prueba y error, modificando de a una todas las variables (funcional, bases, pseudopotenciales) hasta encontrar la combinación que mejor describe al sistema. Hay algunos trabajos en literatura que, detrás de este objetivo, reportan cálculos sobre un sistema particular (por ejemplo, porfirinatos de hierro) con muchos métodos distintos y obtienen las combinaciones que mejor resultan para extraer alguna información determinada (parámetros de enlace, energías relativas de distintas especies y reacciones, espectros de UV, IR, RMN, etc.). En nuestro caso, el enfoque no fue el de optimizar el método de cálculo utilizado, sino que se usó uno aplicado a otros complejos de coordinación, obteniendo resultados con un acuerdo aceptable con respecto a distintos datos experimentales.

1.1.3. El óxido nítrico en sistemas biológicos

Históricamente, el óxido nítrico fue visto exclusivamente como un contaminante del ambiente, generado en la combustión de combustibles fósiles, y junto con el relacionado dióxido de nitrógeno (NO_2), es uno de los principales contribuyentes del “smog”. El NO es tóxico para los humanos a concentraciones tan bajas como 100 ppm en el aire.

El foco de la investigación en torno a esta molécula sufrió un marcado quiebre en la década del 80, cuando se descubrió que los humanos son capaces de biosintetizar NO para cumplir funciones tan importantes como defensa inmune y señalización. Por eso, en 1992, NO fue votada la molécula del año por la revista Science, [26, 2] hecho seguido por la entrega del premio Nobel en Medicina y Fisiología, en 1998, a Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro y Ferid Murad por su aporte en el descubrimiento del

de nitrógeno como los últimos aceptores de electrones, en lugar de O_2 . Es importante porque es el único proceso que devuelve grandes cantidades del nitrógeno fijado a la atmósfera, completando así el ciclo.

En el proceso de denitrificación intervienen distintas enzimas además de las NIRs, como nitrato reductasas (NaRs), óxido nítrico reductasas (NoRs) y óxido nitroso reductasas (NoSs) (Fig. 1.12). En los ciclos catalíticos de estas enzimas, se han encontrado especies del tipo $\{MNO\}^n$ ($n = 6, 7$ y 8) como intermediarios; de ahí la importancia de este tipo de complejos desde un punto de vista biológico.

De hecho, podríamos decir que en la actualidad, la química de NO en complejos metálicos es uno de los temas centrales de investigación en química bioinorgánica. [28, 10, 17] Además muchas de las enzimas que catalizan procesos de oxidación o reducción de especies NO_x son hemoproteínas, es por ello que ha habido un gran crecimiento en el campo de investigación de complejos de porfiratos de hierro con NO [17] (ver Capítulo 3).

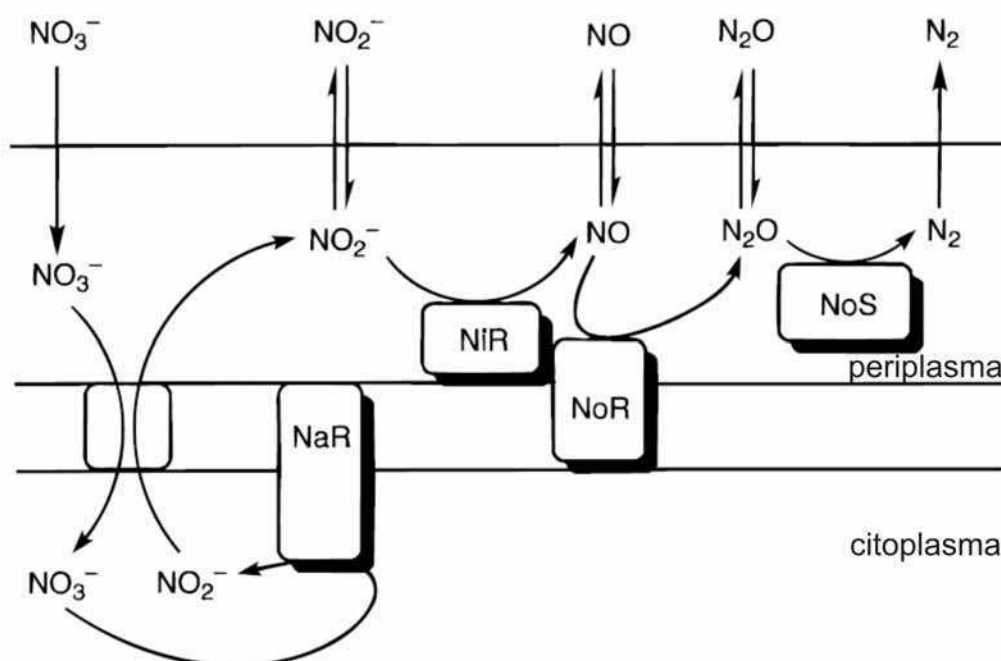


Figura 1.12: Arreglo de enzimas involucradas en el proceso de denitrificación en una bacteria.

Finalmente, nos parece oportuno destacar que más recientemente también se ha postulado que la NOS es capaz de sintetizar el producto reducido por un electrón de NO, HNO, cuando funciona en ausencia de su cofactor reducido biópterina. [29] A partir de este descubrimiento, el HNO empezó a atraer la atención de muchos

investigadores, fomentada por la idea de que esta especie podría ejercer funciones a nivel fisiológico por sí misma, independientemente del NO. [2, 30]

Dado que uno de los objetivos de esta tesis es la obtención de un complejo porfirino de HNO (ver Capítulos 3 y 4), creemos conveniente repasar algunas de las propiedades fisicoquímicas de la molécula de HNO y los antecedentes de su coordinación a centros metálicos.

1.2. El nitroxilo, HNO

El HNO, cuyo nombre IUPAC es azanona pero es conocido comúnmente como nitroxilo, es la forma protonada de la especie reducida por un electrón del óxido nítrico. Es la especie más simple que contiene el nitrógeno en estado de oxidación +1.

Resulta un compuesto altamente reactivo, especialmente consigo mismo, dimezizando para dar ácido hiponitroso ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), el cual se descompone dando óxido nitroso (N_2O) más agua, como se comentó más arriba, ecuación 1.3. Esta reacción ocurre a una velocidad muy rápida en solución acuosa, lo que impide su detección y requiere su producción *in situ* a partir de donores adecuados. Si bien el producto gaseoso N_2O , detectable por IR o cromatografía gaseosa es comúnmente utilizado como prueba indirecta de HNO, el desarrollo de métodos directos de detección es un desafío importante en el que se ha estado investigando intensamente en los últimos años.

Una de las primeras propuestas de la existencia de la molécula de HNO fue hecha por Angeli, quien lo postuló como producto de la descomposición del trioxidinitrato de sodio ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$) (ecuación 1.6), compuesto que hoy se conoce como sal de Angeli, y es ampliamente utilizado como fuente de HNO en estudios (bio)químicos.



Hoy en día, en paralelo con el creciente interés en la investigación de la química del HNO, sobre todo desde un punto de vista biológico, se dispone de distintos compuestos, algunos especialmente diseñados, que funcionan como donores de HNO, entre los que podemos destacar al ácido de Piloty, PhSO_2NHOH , y otros derivados de ácidos sulfohidroxámicos, que liberan HNO a distintos pHs dependiendo del tipo de sustituyente en el anillo aromático, según las ecuaciones 1.7 y 1.8. [31, 32, 33]



1.2.1. Algunas propiedades fisicoquímicas del HNO

Aunque hoy en día es aceptado que la especie singulete ^1HNO es la forma más estable, la forma triplete ^3NOH también es una molécula viable, y ambas han sido observadas espectroscópicamente en condiciones atípicas como una matriz de argón.

La diferencia de energía entre estas dos especies es aproximadamente 20 Kcal/mol. En la Fig 1.13 se resumen las propiedades estructurales y las frecuencias observadas en IR para la molécula de HNO.

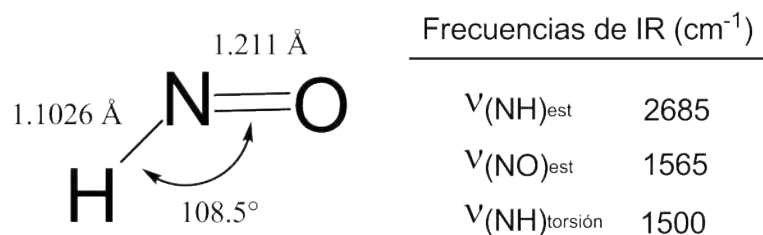


Figura 1.13: Datos estructurales y vibracionales de HNO.

La química del HNO es extremadamente compleja pese a ser una molécula triatómica. La postulación de su formación como intermediario en una variedad de reacciones térmicas y fotoquímicas data de 1900.

El HNO ha sido objeto de extensa investigación experimental y teórica de su estructura, espectroscopía y dinámica molecular. Esta investigación básica evolucionó luego al estudio del rol del HNO como intermediario en la combustión de compuestos nitrogenados, en química de la atmósfera y del espacio, y en la denitrificación bacteriana. Más recientemente, la literatura se ha enfocado a los efectos farmacológicos y a las potenciales funciones fisiológicas del HNO.

En la Fig. 1.14 se resumen las reacciones fundamentales de HNO y NO^- con moléculas pequeñas. [31, 33]

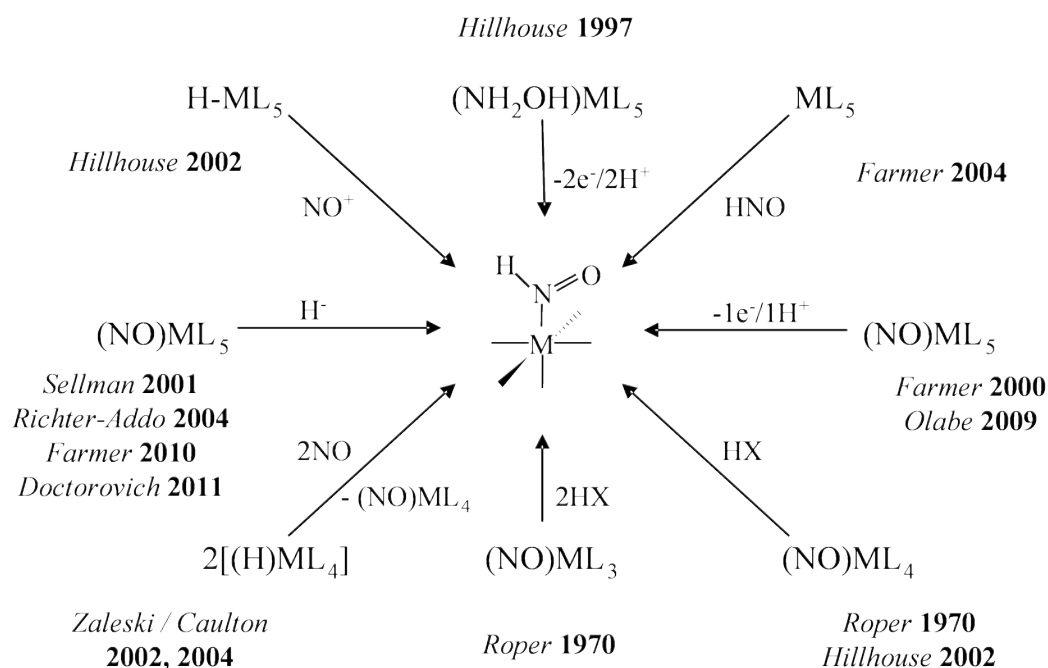


Figura 1.15: Métodos de obtención de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ con HNO coordinado.

1.2.3. Relevancia biológica del HNO

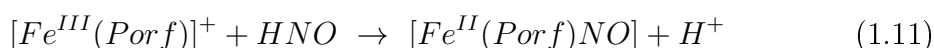
Al igual que el óxido nítrico, se ha asociado al HNO a procesos como vasodilatación y citotoxicidad, aunque también se ha encontrado que tiene una actividad fisiológica distinta a la del NO, por ejemplo, como inhibidor de la enzima aldehído deshidrogenasa. [31, 32, 33] De hecho, la molécula donora de HNO cianamida (H_2NCN) está clínicamente aprobada como droga para el tratamiento del alcoholismo. La cianamida genera HNO por medio de una reacción oxidativa con catalasas y peroxidasas, y el HNO inhibe la enzima aldehído deshidrogenasa por medio de reacción del HNO con un residuo de cisteína del sitio activo, descubrimiento que constituyó una de las primeras evidencias de la reactividad electrofílica de HNO con tioles, ecuaciones 1.9 y 1.10.



A partir de esto se cree que gran parte de la actividad fisiológica del HNO es debida a su modificación en residuos con grupos tioles de proteínas y el estado rédox

controlado por glutatión en las células. Esta reactividad de HNO con tioles también se ha utilizado para atrapar y cuantificar HNO, dicriminándolo del NO, que resulta mucho menos reactivo frente a tioles.

Otra reacción de HNO que podría estar relacionada con sus efectos fisiológicos es su reacción con grupos hémicos férricos (Fe^{III}) que da los complejos nitrosilados $\{FeNO\}^7$ ($Fe^{III}NO^\bullet$) tal como se comprobó con las formas férricas de proteínas transportadoras de oxígeno, hemoglobina y mioglobina [37] y posteriormente con porfirinatos de Fe^{III} aislados, [38] (ecuación 1.11).



Por otro lado, Farmer encontró que la forma ferrosa de la mioglobina y posteriormente de otras globinas, atrapa HNO, dando aductos $Fe^{II}(\text{globina})HNO$ estables, [39, 40, 41] que son clasificados como complejos $\{FeNO\}^8$, y son biológicamente relevantes, ya que este tipo de aductos se han postulado como intermediarios en los procesos enzimáticos de denitrificación, llevados a cabo por nitrito reductasas y óxido nítrico reductasas (Sección 1.1.3.1 y Capítulo 3).

Además del centro actual de investigación acerca de los posibles roles farmacológicos del HNO, otro punto de intensa investigación es la posibilidad de la producción endógena *in vivo* de HNO. Las vías propuestas para la generación endógena de HNO incluyen la reducción de NO por la citocromo c oxidasa, hemoglobina, superóxido dismutasas de Mn o Fe y xantina oxidasa, la oxidación de hidroxilamina u otros aminoalcoholes como hidroxilurea mediada por catalasas o peroxidasas, la reacción de nitrosotioles con exceso de tiol, y la oxidación de L-arginina catalizada por la NOS en ausencia de su cofactor reducido biopterina, como se comentó anteriormente. [31] De todos modos, es importante enfatizar que ninguna de las vías mencionadas ha sido probada definitivamente, principalmente debido a las dificultad para detectar HNO unívocamente. Generalmente, la formación de N_2O , NH_2OH , o complejos $\{FeNO\}^n$ es usada como evidencia indirecta de la formación de HNO, de lo que se desprende que el avance en esta área dependerá en gran medida del desarrollo de métodos analíticos confiables de detección de HNO para su cuantificación.

1.3. Estructura de la tesis

Como se comentó al comienzo de este Capítulo, todos los complejos estudiados en esta tesis contienen NO, pero por el tipo de coligandos presentes, estos complejos

pueden agruparse en dos categorías: complejos con porfirinatos, enmarcados en el área de química bioinorgánica, y complejos con uniones metal-carbono, clasificados como complejos organometálicos. Esta clasificación de los complejos $\{\text{MNO}\}^n$ estudiados en este trabajo, conduce a la separación de los resultados obtenidos en dos partes: la primera comprende los resultados obtenidos con complejos $\{\text{FeNO}\}^n$ de porfirinatos (Capítulos 3 y 4) y la otra, los resultados con los complejos $\{\text{MNO}\}^n$ organometálicos (Capítulos 5 y 6). En todos los casos, el objetivo principal fue obtener complejos en los que el ligando NO presente distinto estado de oxidación (NO^+ , NO^\bullet , NO^- o NO^{2-}) y asignar la estructura electrónica utilizando distintas técnicas espectroscópicas y cálculos DFT, y en algunos casos evaluar la reactividad. En el Capítulo 2 se describe la metodología experimental y computacional empleada. En el Capítulo 7 se desarrollan las conclusiones generales y las perspectivas futuras del trabajo. Toda la bibliografía consultada se encuentra agrupada al final del trabajo. A continuación se presenta un resumen breve de los Capítulos de los resultados (Capítulos 3 a 6).

- **Capítulo 3: Estabilización de la Especie $\{\text{FeNO}\}^8$ en un Modelo Hérmico.** El objetivo principal fue la obtención de un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ porfirínico más estable que los anteriormente reportados, para su caracterización espectroscópica. Se describe la estrategia de obtención del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$, que involucra la preparación del precursor $\{\text{FeNO}\}^7$, el cual se caracteriza por varias espectroscopías. Se estudia el comportamiento rédox del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ para concentrarse luego en su reducción monoeléctrica al complejo $\{\text{FeNO}\}^8$, que se caracteriza mediante variadas técnicas espectroscópicas y cálculos DFT, comparando su estructura electrónica con la de otros sistemas $\{\text{FeNO}\}^8$. Se estudia la reactividad del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ frente a ácidos y se interpretan los resultados con cálculos DFT.
- **Capítulo 4: Electroquímica del Complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$: Evidencias para NO^+ , NO^\bullet y NO^- Coordinados.** Se caracterizan los productos de oxidación y reducción del complejo porfirínico $\{\text{FeNO}\}^7$, precursor del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ presentado en el capítulo anterior, estudiando todos los procesos rédox por electroquímica de UV-Vis-NIR, IR y EPR. El enfoque principal en este capítulo se centra en la oxidación al complejo $\{\text{FeNO}\}^6$, y la reducción desde $\{\text{FeNO}\}^8$ al posible complejo $\{\text{FeNO}\}^9$, cuya estructura electrónica se asigna a partir de las medidas espectroscópicas y cálculos DFT. Dada la inestabilidad del complejo $\{\text{FeNO}\}^6$,

se preparara el análogo derivado del porfirinato sin los sustituyentes atractores de electrones, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^+$, por oxidación química de la especie $\{\text{FeNO}\}^7$ $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$. Se ensaya la reactividad de ese complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ con un hidruro como posible vía de obtención del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ protonado (HNO).

■ **Capítulo 5: Estudio del Comportamiento Rédox de un Complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un Ligando Derivado de Pentametilciclopentadienilo.**

Se estudia el comportamiento rédox de un complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con dos ligandos CO y un derivado de pentametilciclopentadienilo, que posee una amina capaz de coordinarse intramolecularmente al metal. El complejo exhibió una reducción dielectrónica cuasirreversible, pero al medir los espectros IR luego de la reducción electroquímica o química no se observaron bandas atribuidas al complejo $\{\text{ReNO}\}^8$, sino sólo señales de productos de descomposición. Uno de esos productos fue postulado como el complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un sólo ligando CO y la amina coordinada intramolecularmente. Cálculos DFT sobre ese complejo y su forma $\{\text{ReNO}\}^8$ mostraron que el ligando amina sería expulsado al llevar a cabo la reducción dielectrónica.

■ **Capítulo 6: Estudio del Comportamiento Rédox de Complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con Ligandos Pinza: Caracterización y Reactividad de Complejos Paramagnéticos $\{\text{RhNO}\}^9$.**

Se estudia el comportamiento rédox de varios complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligandos pinza. Se estudian los procesos rédox por espectroelectroquímica de IR. Se obtiene un complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ paramagnético a partir de la reducción química del precursor $\{\text{RhNO}\}^8$, caracterizándose por distintas técnicas espectroscópicas y cálculos DFT. Se estudia la reactividad del complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ frente a sustratos orgánicos halogenados, comparándola con la de otros complejos paramagnéticos no nitrosilados, y apoyándola por cálculos DFT. Se describe la preparación y caracterización espectroscópica de un novedoso complejo dinitrosilado $\{\text{Rh}(\text{NO})_2\}^{10}$.

Capítulo 2

Metodología

Metodología

2.1. Parte Experimental

2.1.1. Consideraciones generales

Fue necesario el empleo de cuidados especiales para poder llevar a cabo el estudio presentado en este trabajo de tesis ya que algunos de los complejos y reactivos con los que se trabajó presentan la característica de ser sensibles al oxígeno y/o a la humedad. Los experimentos que involucraron especies sensibles al aire se llevaron a cabo utilizando una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno equipada con un purificador de gas inerte MO 40-2 o en una línea de vacío y gas inerte (nitrógeno o argón) (Fig. 2.1), utilizando técnicas de Schlenk. Todo el material de vidrio a utilizar se secó por varias horas en estufa a 120°C y se enfrió en vacío en la precámara de la caja de guantes, o en la línea de vacío. Las jeringas se secaron sólo unos minutos con aire caliente, se purgaron con gas inerte y se enjuagaron con solvente seco, previo a su uso.

A su vez, otra de las características de algunos de los compuestos con los que se trabajó es su inestabilidad térmica, descomponiéndose con el paso del tiempo, por lo que se los debía preparar en cada oportunidad que se los necesitara.

Por otro lado, se debió acondicionar los solventes con los que se trabajó mediante su secado, cuando fuera necesario, y realizando posteriormente destilación fraccionada de los mismos bajo atmósfera inerte. Para ello se siguieron los procedimientos recomendados en bibliografía según cada tipo de solvente. Como agente desecante se utilizó CaH_2 para el acetonitrilo y diclorometano; en el caso de tetrahidrofurano, dioxano, éter dietílico, tolueno, benceno, ciclohexano y pentano se utilizó sodio-benzofenona; mientras que el metanol se secó con magnesio-iodo. Los solventes así purificados se almacenaron en la caja seca, o en balones de Schlenk para ser usados en la línea de vacío; en este último caso, se sometieron a ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento y llenado con argón para eliminar exhaustiva-

mente el oxígeno disuelto. Respecto a los solventes deuterados, los mismos se secaron sobre tamices moleculares cuando fuera necesario. Alternativamente, los solventes diclorometano, acetonitrilo y ciclohexano con bajas ppm de oxígeno y agua podían obtenerse a partir de solventes de calidad HPLC, por medio de un sistema purificador de solventes Pure Solv Micro, PS-MICRO, de Innovative Technology, Inc., disponible en el laboratorio.



Figura 2.1: Línea de vacío y gas inerte (arriba) y caja de guantes (abajo) utilizadas en este trabajo.

En general, los reactivos se utilizaron tal como se recibieron, a excepción de los

reductores cobaltoceno y decametilcobaltoceno (Sigma-Aldrich) que se purificaron por sublimación. Puede encontrarse información más específica en la parte experimental de cada capítulo.

2.1.2. Instrumentación

A continuación se presentan las diferentes técnicas instrumentales utilizadas a lo largo de este trabajo de tesis. En la Parte Experimental de cada capítulo puede encontrarse información más específica sobre las mismas. Se indican los casos en los que no se operó el equipo en forma personal.

- ***Espectroscopía RMN multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P)***

Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P se midieron utilizando un equipo Bruker AM-500 MHz, disponible en UMYMFOR, FCEN, UBA, operado por personal calificado.

Las muestras sensibles fueron preparadas utilizando los tubos de RMN habituales, cargándolos dentro de un tubo de Schlenk en la línea de vacío, o dentro de la caja de guantes.

- ***Espectroscopía FTIR***

Para realizar estas mediciones se utilizó un espectrómetro con transformada de Fourier Termo Nicolet AVATAR 320, o Nicolet 510P, disponibles en INQUIMAE, FCEN, UBA.

Se realizaron mediciones por IR tanto en solución como en el estado sólido. Se utilizaron celdas desmontables con ventanas de NaCl o CaF_2 para medir muestras en solución. Las mismas se cargaron en la caja de guantes o en la línea de vacío. Las muestras en estado sólido se midieron como pastillas de KBr, dispersadas en aceite mineral (Nujol o fluorolube), o como una película sobre una ventana de NaCl, obtenida por evaporación de una solución de la muestra en un solvente volátil (film). En el caso de muestras sensibles al aire, se preparó la muestra en aceite mineral o como film en la caja de guantes, luego se colocó en un soporte cerrado y se midió inmediatamente fuera de la caja. Incluso con estos cuidados, muestras muy sensibles al aire, como el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ preparado en el Capítulo 3 o el complejo de dinitrógeno de rodio utilizado en el Capítulo 6, se descomponen en estas condiciones. El complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ pudo observarse inicialmente, pero se produjo la descomposición en el término de pocos minutos, por filtración de aire en la celda cerrada, mientras

que el complejo de dinitrógeno se descompuso antes de poder ser medido. Por otro lado, las mismas muestras en solución dentro de la celda desmontable resultaron mucho más estables a la posible filtración de aire.

■ ***Difracción por RX***

Las determinaciones de las estructuras cristalográficas se realizaron en un difractor Oxford Gemini E CCD, Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), con monocromador de grafito. Los datos fueron procesados empleando el programa CrysAlisPro. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos con SHELXS-97. Un posterior refinamiento de la matriz se realizó por cuadrados mínimos basado en F^2 con SHELXL-97.

■ ***Análisis Elemental***

Las mediciones de análisis elemental fueron realizadas en un equipo Carlo Erba EA 1108, operado por personal calificado del Laboratorio de Servicios de INQUIMAE, FCEN, UBA.

■ ***Espectroscopía UV-visible***

Los espectros UV-Visible se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 con arreglo de diodos, termostatizable, disponible en el laboratorio, empleando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Para la medición de soluciones sensibles al aire, se prepararon las muestras en la caja de guantes en cubetas con cierre roscado y septa de silicona que permite el agregado de reactivos con jeringa. También se utilizó una cubeta de cuarzo de Schlenk, preparando las soluciones y agregando los reactivos en la línea de vacío.

■ ***Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)***

Las mediciones de EPR (banda X) se llevaron a cabo en un equipo Bruker EMX plus, disponible en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Biológicas de la Universidad del Litoral, Santa Fe.

■ ***Cromatografía gaseosa-espectrometría de masa***

Estas mediciones se llevaron a cabo en un cromatógrafo Shimadzu GC-17A, acoplado a un espectrofotómetro de masa GCMS-QP-5000. La técnica de ionización fue impacto electrónico, a 70 eV. Este equipamiento está disponible en UMYMFOR, FCEN, UBA y es operado por personal calificado.

■ *Voltametría Cíclica*

Las voltametrías cíclicas se determinaron en un potenciostato TEQ 03, a temperatura ambiente, con una concentración aproximadamente 0,1 M de electrolito soporte, el cual, salvo que se indique lo contrario, fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$) y aproximadamente 1 mM de analito. Se utilizaron siempre solventes anhidros y desoxigenados y las soluciones se prepararon en atmósfera inerte, en una línea de vacío o en la caja de guantes. Se empleó una configuración de tres electrodos: electrodo de trabajo de carbono vítreo (salvo que se indique lo contrario), contraelectrodo de platino, y electrodo de pseudoreferencia de plata. En todos los casos se empleó como referencia interna ferroceno, por lo que todos los potenciales medidos se reportan vs la cupla Fc^+/Fc ($E = 0,46 \text{ V}$ vs electrodo de calomel saturado en 0,1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ en diclorometano). [42] Se utilizó una celda de Schlenk en todas las mediciones, que permite el trabajo bajo atmósfera de gas inerte. La hermeticidad de la celda se comprobó obteniendo siempre muy buenos voltagramas para los solventes con electrolito soporte, obteniendo bajos niveles de corriente (menor a $5 \mu\text{A}$) entre los límites de potencial reportados en bibliografía, y la ausencia de la onda de reducción irreversible del oxígeno, incluso después de varias horas de medida.

■ *Espectroelectroquímica de IR, UV-Vis-NIR y EPR*

La técnica de espectroelectroquímica se basa en la medición del espectro (UV-Vis-NIR, IR, EPR u otros) de una especie generada *in situ* electroquímicamente. La construcción de una celda de espectroelectroquímica, es decir, un equipamiento de electrólisis conectado a un espectrofotómetro puede exhibir varios grados de sofisticación. En líneas generales, se requieren los mismos elementos que los utilizados para medir una voltametría cíclica: electrodos para llevar a cabo la electrólisis, potenciostato o simplemente una fuente en el caso de utilizar una configuración de dos electrodos (por ejemplo, en las mediciones de EPR, en las que el ensamble de un sistema de tres electrodos es más complicado), y una celda que sea adecuada para medir el espectro de interés; generalmente el formato particular está determinado por el tipo de espectroscopía a medir. Una celda OTTLE (sigla proveniente de las palabras en inglés “optically transparent thin-layer electrode”) útil para medir en las regiones UV-Vis-NIR e IR se muestra en la Fig. 2.2, que como puede verse, salvando la presencia de los electrodos, tiene una configuración muy similar a la de una celda desmontable para medir IR en solución. Las ventanas utilizadas son generalmente de materiales transparentes tanto en UV-Vis-NIR como en buena parte de IR, como CaF_2 . La geometría es tal que el haz de radiación atraviesa la zona de la solución

que rodea al electrodo de trabajo, que generalmente consiste en una malla de platino muy delgada, que es donde se generará la especie rédox de interés. Para evitar que la radiación atraviese otras zonas de la solución, se recubre la celda con un material negro, dejando libre solamente la zona donde se encuentra el electrodo de trabajo. El contraelectrodo es también una malla de platino, alejado aproximadamente 1 cm del electrodo de trabajo, de manera que en el tiempo de la medida, las especies generadas en el contraelectrodo no lleguen por difusión a la zona del electrodo de trabajo. Hacia el otro lado del electrodo de trabajo, se encuentra un alambre de plata que funciona como pseudoreferencia. Los tres electrodos están unidos entre sí por dos espaciadores de polietileno fusionados entre sí por acción del calor, de manera que la longitud del camino óptico de la celda está dada por el espesor de la delgada malla de platino y generalmente es del orden de 0,1 mm.

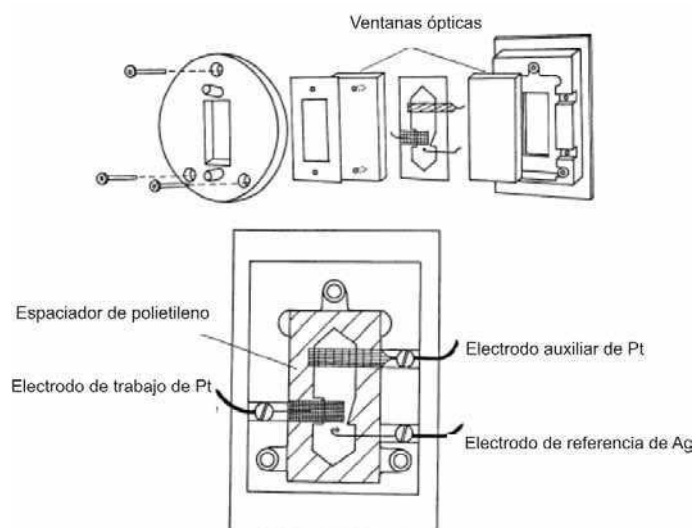


Figura 2.2: Celda OTTLE para medidas en UV, Vis, NIR e IR.

Cuanto más delgada es la capa de solución, mayor será la velocidad de respuesta del sistema electroquímico, pero menor la absorbancia de las especies. La escala de tiempo de transferencia electrónica en estas celdas es generalmente de entre 10 s a varios minutos, un poco mayor que la velocidad de barrido usual en un experimento de voltametría cíclica típico (100 mV s^{-1}). Esto implica que procesos que son considerados totalmente reversibles a partir de lo observado en la voltametría cíclica (relación de intensidad de corriente catódica y anódica = 1 y diferencia de voltaje de 59 mV para ondas monoelectrónicas a 298 K), pueden resultar menos reversibles en las condiciones de electroquímica, debido a reacciones químicas del producto electrogenerado de velocidad no despreciable. También pueden aparecer otras

diferencias de comportamiento debido a la distinta concentración de analito con respecto al experimento de voltametría (concentración de analito típica: 1 mM), que en el experimento de electroquímica debe ajustarse en función de la intensidad de las bandas de absorción de la especie involucradas. [43] Por otro lado, el solvente a utilizar y el electrolito soporte pueden limitar la ventana espectral considerablemente, especialmente en IR. La celda OTTLE utilizada en esta tesis fue construida en la Universidad de Stuttgart, Alemania y donada por el Prof. Dr. Wolfgang Kaim.

2.1.3. Métodos de generación de NO

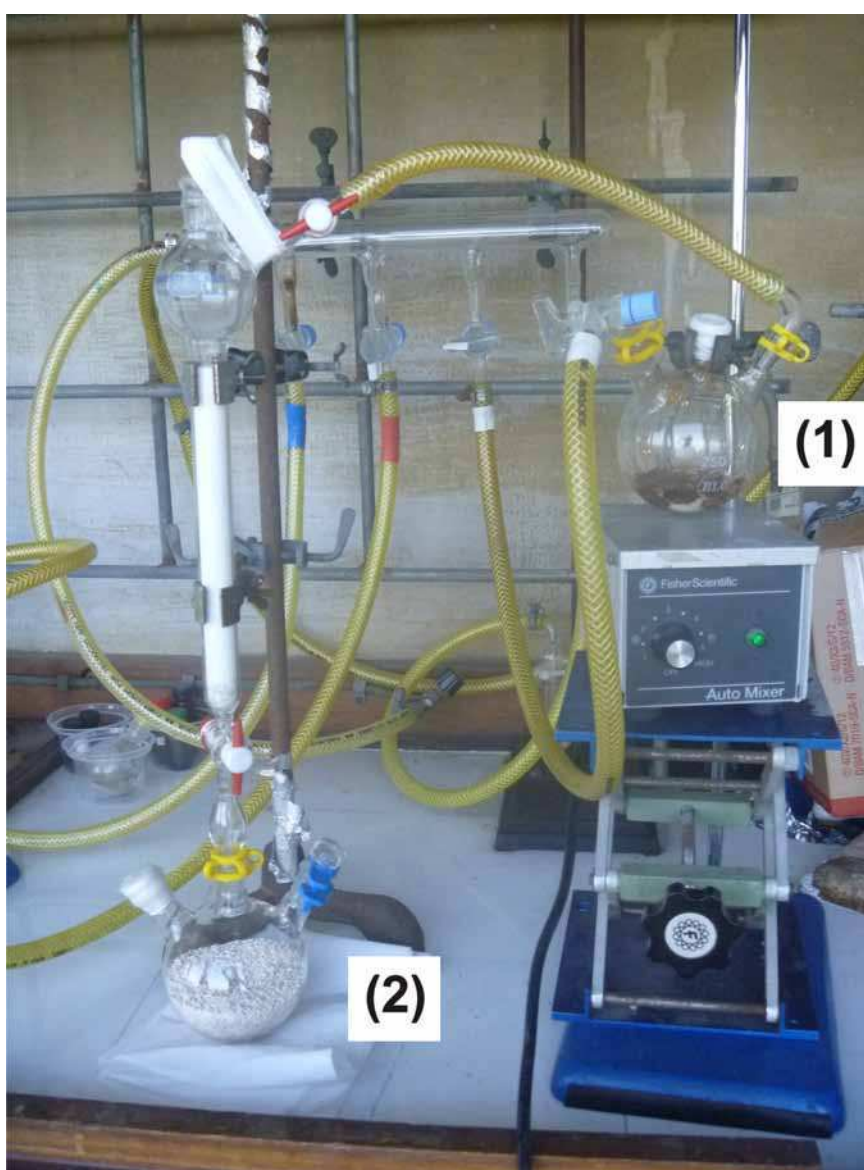


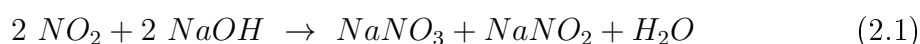
Figura 2.3: Dispositivo utilizado para generar y almacenar el gas NO.

Dado que una de las estrategias de síntesis de complejos nitrosilados fue burbujeo de gas NO a algún precursor adecuado (ver Capítulos 3 y 6), y que no se disponía de un cilindro del gas, creemos conveniente detallar los métodos de generación utilizados, y los cuidados en la purificación del gas obtenido, según el caso. Para la generación de NO (g) se utilizó el dispositivo mostrado en la Fig. 2.3, utilizando material de Schlenk, mangueras y septa, a fin de poder purgar el sistema y mantenerlo aislado de la atmósfera, ya que como se mostró en la ecuación 1.4, el NO se oxida fácilmente dando NO₂.

■ *Método A*

Este método es conveniente cuando se requiere agregar cantidades conocidas de NO a la muestra, y también cuando la contaminación con agua no es deseable (esto fue particularmente importante en la preparación del complejo dinitrosilado de rodio del Capítulo 6, que se obtiene a partir de un precursor con dinitrógeno coordinado, que resulta extremadamente sensible a la humedad).

El NO es generado a partir de una mezcla finamente molida de FeSO₄·7H₂O (8,5 g), NaBr (8,5 g) y NaNO₂ (4,0 g), ubicados en el balón (1) de la Fig. 2.3. Estas cantidades son tales que si la reacción es completa se obtendrían 1,4 litros de NO a 298 K y 1 atm. Para eliminar las posibles trazas de NO₂, se intercala una columna con NaOH (previamente secado varias horas a 120° C en vacío) entre el balón (1) y el balón (2), en el que se recolecta el gas generado, reaccionado el NO₂ como se muestra en la ecuación 2.1.



Por otro lado, el NaOH seco resulta una buena trampa de H₂O (el agua se agrega en pequeñas cantidades a la mezcla de sólidos para disparar la generación de NO). De todos modos, a fin de lograr eliminar más efectivamente el agua que pudiera contener el gas generado, se coloca dentro del balón (2) en el que se recoge el gas gran cantidad de tamices moleculares 3A, previamente activados a 350 °C por una noche.

En primer lugar debe secarse el FeSO₄·7H₂O al vacío varias horas (para acelerar el proceso, es conveniente secar previamente el FeSO₄·7H₂O, por ejemplo dejándolo una noche en un desecador bajo vacío). El FeSO₄·7H₂O de color celeste claro se pone blanco marronoso al estar expuesto en vacío varias horas y la diferencia de masa registrada indica la pérdida de al menos una de las moléculas de agua de hidratación. Esto resulta fundamental antes del agregado de los otros dos sólidos, ya

que $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reacciona directamente en estado sólido con NaNO_2 , para dar NO , sin necesidad del agregado de H_2O , no pudiendo controlar de esta forma el inicio de la reacción. Una vez armado el aparato de la Fig. 2.3 y habiendo chequeado la hermeticidad del mismo, se agregan los tres sólidos en el balón (1), y posteriormente se realizan al menos tres ciclos de vacío y llenado con argón para purgar todo el sistema. Posteriormente se agregan unos pocos mililitros de agua (menos de 10 mL), en pequeñas alícuotas, de forma de humedecer toda la superficie de los sólidos, para ir generando NO progresivamente. Cuando se agrega el agua, la mezcla se torna marrón e instantáneamente se observan grandes burbujas debido a la generación del gas.

Es conveniente aclarar que existen dos posibilidades de procedimiento: se puede dejar el sistema en vacío o en argón, antes del agregado de agua. En el primer caso, resulta conveniente que el volumen disponible del sistema sea tal que una vez generado el NO , se llegue a presión atmosférica o mayor, para evitar entrada de aire en el sistema. Además se requiere que el sistema sea realmente bien hermético para evitar entrada de aire durante el proceso de generación de NO , cuando la presión es todavía bastante inferior a la atmosférica. Esta modalidad es particularmente útil cuando quieren agregarse cantidades conocidas de NO , ya que al haber estado el sistema inicialmente en vacío, sabemos que todo el volumen corresponde a NO , una vez generado el gas. De esta forma, podemos tomar un volumen conocido, pinchando el septum del balón de recolección (2) con una jeringa para gases previamente purgada, y agregarlo en nuestro sistema. Otra alternativa, si no se requiere el agregado de cantidades conocidas de NO , es dejar el sistema en sobrepresión de argón antes del inicio de la generación de NO . A medida que se vaya generando NO por sucesivos agregados de agua a la mezcla de sólidos, éste irá desplazando al argón; para liberar la sobrepresión del sistema se pinchará el septum del balón recolector (2) con una aguja conectada a un burbujeador.

■ *Método B*

La diferencia principal de este método es que se desarrolla en solución acuosa. La generación de NO se dispara por el agregado de una solución acuosa de NaNO_2 (500 mg en 8 mL de agua) a una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,2 g en 15 mL de agua más 1 mL de H_2SO_4 (c)), por lo que no es posible tener el sistema en vacío antes de la generación de NO . Al igual que en el método A, el NO generado se hace pasar por una trampa de NaOH para eliminar trazas de NO_2 . A diferencia del caso anterior, dado que no es necesario secar previamente el NO , se puede burbujear directamente

sobre la solución, en vez de almacenarlo en el balón (2) con tamices moleculares.

Este método es el que se utilizó para la formación del complejo nitrosilado porfirínico del Capítulo 3. También se utilizó la vía del método A pero sin incluir el balón (2) con tamices moleculares, dado que en este caso no es imprescindible la ausencia de agua.

2.2. Metodología Computacional

Se realizaron cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para obtener la estructura optimizada de algunos de los complejos $\{MNO\}^n$ estudiados, calcular energías de reacciones, y obtener propiedades espectroscópicas. En todos los casos se utilizó el funcional PBE/PBE y bases 6-31G** para todos los elementos no metálicos, excepto para iodo, para el que se usó base y pseudopotencial LANL2DZ, al igual que para todos los elementos metálicos. En el caso del bromo se utilizó base 6-31G** para los cálculos con los complejos $\{FeNO\}^n$ del porfirinato TFPPBr₈²⁻ (Capítulos 3 y 4) y base y pseudopotencial LANL2DZ en los cálculos de energías de las reacciones del complejo paramagnético $\{RhNO\}^9$ con bromobenceno (Capítulo 6). En todos los casos se calcularon los modos normales, para confirmar que las estructuras optimizadas corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial y para obtener las correcciones de punto cero a las energías calculadas. En algunos casos se calcularon las transiciones electrónicas UV-Vis, utilizando TDDFT (DFT dependiente del tiempo). Las cargas sobre los distintos grupos de átomos se calcularon a través del análisis de población natural (NPA). [44] La idea central de este análisis es construir una serie de orbitales naturales ortonormales a partir de las bases atómicas, a partir de los cuales se construyen una serie de orbitales de enlace naturales (NBO), que se clasifican como orbitales internos, pares libres o de enlace. Finalmente, usando los NBO se realiza el análisis poblacional para obtener las cargas sobre los distintos grupos de átomos. Todos estos cálculos se llevaron a cabo con el programa Gaussian 03. [45] Tanto para generar los archivos de entrada como para el análisis de los resultados se utilizaron los programas de visualización MOLDEN y Gaussview; con este último se generaron las figuras de las estructuras optimizadas y de orbitales moleculares. Para obtener la contribución porcentual de los orbitales de los distintos fragmentos en los complejos (metal, NO y coligandos) en los orbitales moleculares se utilizó el programa QMForge. [46]

Capítulo 3

Estabilización de la Especie $\{\text{FeNO}\}^8$ en un Modelo Hémico

Estabilización de la Especie $\{\text{FeNO}\}^8$ en un Modelo Hémico

3.1. Introducción

3.1.1. Porfirinas, su importancia biológica

Este capítulo y el siguiente se enmarcan en el área de la química bioinorgánica, rama interdisciplinaria que ha tenido un explosivo auge y constante crecimiento en las últimas tres décadas. Esta rama de la química se ocupa tanto del estudio de los sistemas y compuestos inorgánicos presentes en los seres vivos como de sistemas inorgánicos modelo que simulen en forma parcial o total el comportamiento químico de los sistemas naturales, permitiendo correlacionar la actividad biológica de un sistema con las características estructurales, electrónicas y químicas del mismo.

El estudio con sistemas modelo resulta muy útil para investigar y comprender reacciones químicas en sistemas biológicos, permitiendo evaluar críticamente mecanismos propuestos o, basados en las señales espectroscópicas de complejos modelo, identificar las especies correspondientes en proteínas. Los sistemas modelo también pueden servir para investigar mecanismos de reacción en condiciones que no pueden aplicarse a sistemas biológicos, como reacciones a muy baja temperatura o en medios estrictamente libres de agua, y de esta forma, poder observar intermediarios reactivos imposibles de detectar en la reacción enzimática real. Finalmente, los sistemas modelo pueden ser la base para el desarrollo de nuevos fármacos.

El logro máximo es construir un modelo funcional que sea capaz de llevar a cabo la misma reacción que la enzima correspondiente, pues la mejor forma de entender cómo funciona una máquina no es mirando los componentes por separado sino construirse una propia. Resulta evidente que para lograr estas expectativas se debe recurrir a los más avanzados métodos fisicoquímicos de medida, principalmente los espectroscópicos, así como a la utilización de modelos teóricos y cálculos de

química cuántica. En particular en esta tesis, el sistema bioinorgánico estudiado comprende complejos de porfirinas de hierro con NO.

Entre los ligandos biológicos para iones metálicos, las porfirinas son especialmente importantes y ampliamente difundidas en la naturaleza, estando presentes en casi toda la materia viva, participando en funciones tan importantes como la fotosíntesis y la respiración. Estos ligandos son, esencialmente, macrociclos tetrapirrólicos, compuestos por cuatro anillos de pirrol unidos por grupos metino ($=\text{CH}-$), que actúan como quelantes tetradentados. La porfirina sintética más simple se conoce como porfina (Fig. 3.1) y fue sintetizada por primera vez en 1935, por Hans Fischer y Gleim.

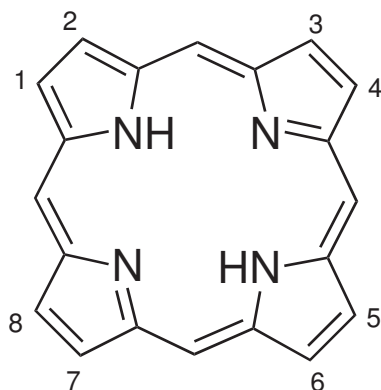


Figura 3.1: Estructura de la porfina.

Los derivados de la porfina, por sustitución en las posiciones 1 a 8 reciben genéricamente el nombre de porfirinas, y cuando ambos hidrógenos de los grupos NH son desplazados por un ion metálico, se las llama metaloporfirinas.

Las porfirinas pueden coordinar casi cualquier elemento metálico de la tabla periódica dando lugar a complejos cuadrado planos, piramidales (coordinación 5) u octaédricos (coordinación 6). Además todos los átomos de hidrógeno pueden reemplazarse por distintos tipos de sustituyentes: atractores o donores de electrones, aromáticos o alifáticos, ácidos o básicos, cargados positiva o negativamente, etc. Así, las porfirinas resultan compuestos muy versátiles que permiten obtener una variedad inimaginable de complejos con propiedades y aplicaciones diversas en distintas áreas de la química. Teniendo esto en cuenta, no resulta sorprendente entonces que al realizar una búsqueda de publicaciones científicas en las que aparezca la palabra “porphyrin” en el buscador Scopus aparezcan más de 47.000 resultados.

Todas las porfirinas presentan un espectro electrónico muy característico formado usualmente por tres bandas, cuya posición exacta depende de la naturaleza de los

sustituyentes y del metal presente en el macrociclo. La más intensa de las bandas, correspondiente a la transición de mayor energía y generalmente ubicada alrededor de los 400 nm se denomina banda de Soret, mientras que las otras, alrededor de diez veces menos intensas, se denominan bandas Q. Todas ellas corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre orbitales moleculares del macrociclo. Los coeficientes de absorptividad molar de las bandas UV-Visible de las porfirinas y metaloporfirinas son muy grandes (alrededor de $10^6 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ para la banda de Soret), lo que convierte a la espectroscopía UV-Visible en una herramienta muy útil en los trabajos con estos sistemas.

En los sistemas biológicos las metaloporfirinas se encuentran generalmente asociadas a alguna proteína constituyendo una enzima con alguna función determinada en la que el complejo porfirínico juega un rol primordial.

Uno de los ejemplos más importantes y frecuentes en la naturaleza es la llamada protoporfirina IX, que se muestra en la Fig. 3.2, junto con otras dos porfirinas usadas frecuentemente como sistemas modelo en química bioinorgánica: la octaetilporfirina (OEP) y la tetrafenilporfirina (TPP). Cuando el átomo metálico de la protoporfirina IX es el hierro, el complejo porfirínico recibe el nombre de hemo, grupo prostético de las hemoproteínas.

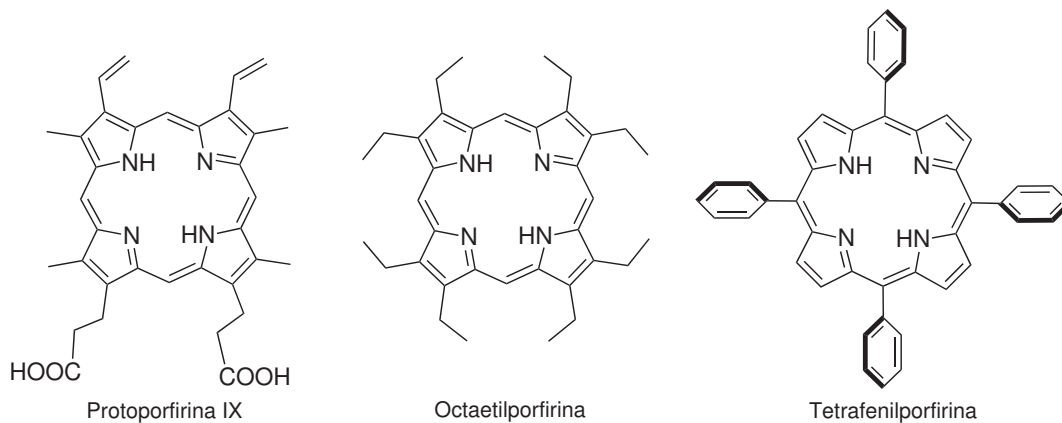


Figura 3.2: Estructuras de distintas porfirinas.

Las hemoproteínas incluyen las hemoglobinas, involucradas en el transporte de oxígeno, los citocromos, agentes de transferencia electrónica, y varias enzimas importantes que catalizan reacciones distintas como la catalasa y la peroxidasa. En todos estos casos, la proteína incolora está unida a un complejo no proteico coloreado, el hemo. Es interesante observar que a pesar de las pequeñas diferencias entre los distintos grupos hemo, las enzimas que los contienen pueden llevar a cabo funciones

tan diversas en las que también juegan un rol fundamental los residuos de aminoácidos próximos al sitio activo. Estos aminoácidos clave se mantienen presentes en las enzimas de distintas especies que llevan a cabo la misma función, se dice que son aminoácidos conservados. En el caso de la hemoglobina y la mioglobina, un residuo de histidina en el sitio distal es clave en la estabilización del aducto con el O_2 por formación de un puente de hidrógeno (se llama distal al lado del plano del anillo porfirínico por donde se coordina el oxígeno, y sitio proximal al otro lado, que en las globinas se encuentra coordinado por un residuo de histidina).

El estudio de las hemoproteínas impulsó los primeros trabajos con modelos biomiméticos en química bioinorgánica; los primeros éxitos y fracasos en este tema son un buen ejemplo del aporte que la química bioinorgánica puede hacer en el estudio de estos sistemas.

Durante mucho tiempo diferentes grupos de trabajo intentaron simular el comportamiento de la hemoglobina y la mioglobina, buscando sintetizar complejos porfirínicos que pudieran ligar oxígeno en forma reversible.

Los primeros trabajos no condujeron a sistemas capaces de realizar la esperada función, ya que el oxígeno reaccionaba en forma irreversible generando especies diméricas de Fe(III) como se ilustra esquemáticamente en la parte superior de la Fig. 3.3.

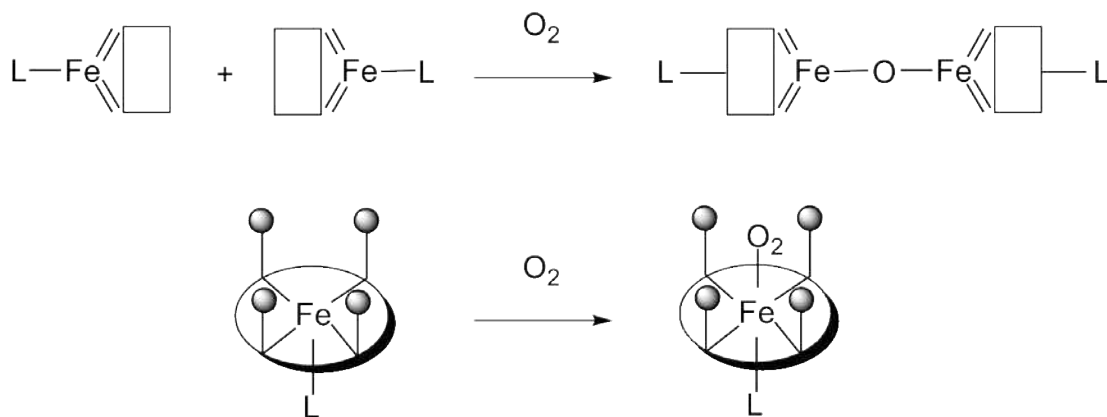


Figura 3.3: Esquema de la reacción irreversible entre O_2 y modelos porfirínicos (arriba) y de un modelo que logra reproducir el comportamiento de la proteína (abajo).

Estos resultados, a pesar de no cumplir con el objetivo último, fueron valiosos ya que evidenciaron el rol esencial de la globina de proteger al grupo hemo de una oxigenación irreversible, al no permitir que dos grupos vecinos se acerquen lo

suficiente como para que ello ocurra. Con este antecedente, los estudios siguientes estuvieron orientados a obtener especies en las que se pudiera impedir la formación de los μ -oxo dímeros de Fe(III), generando algún tipo de impedimento estérico sobre la cara del anillo porfirínico en la que debe fijarse el oxígeno.

Un modelo que logró este objetivo es la porfirina “picket fence” o de valla de piquetes, ilustrada esquemáticamente en la parte inferior de la Fig. 3.3, que presenta cuatro sustituyentes voluminosos, que protegen la cara por donde se une el O₂, dejando lugar para su coordinación pero evitando el acercamiento de otro complejo para formar un dímero. [47]

3.1.2. Óxido Nítrico (NO), su importancia biológica y su relación con las porfirinas

Con lo discutido anteriormente se espera haber presentado un panorama amplio del rol de las porfirinas en un contexto bioinorgánico; pongamos ahora la mirada en el óxido nítrico, revisando su importancia biológica y su relación con las porfirinas de hierro.

Como se comentó en el Capítulo 1, la mirada del NO exclusivamente como una molécula altamente tóxica y contaminante del ambiente culminó en la década del 80 cuando se descubrió que esta molécula es biosintetizada por los seres humanos para llevar a cabo funciones tan importantes como defensa inmune y señalización, entre otras. [26, 2]

La importancia fisiológica del NO ha generado un interés creciente en la química de complejos de porfirinas de hierro con NO, dado que tanto la formación como la actividad del NO en mamíferos están directamente atribuidas a cofactores hémicos, en las proteínas óxido nítrico sintasa y guanilato ciclasa soluble. [48]

Además se han postulado complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^n$ ($n = 6, 7, 8$) como intermediarios en varios procesos biológicos catalizados por hemoproteínas (ver más adelante).[49, 50, 51, 52, 53, 54, 28]

En los mamíferos, el óxido nítrico es generado por la óxido nítrico sintasa (NOS), una hemoproteína que pertenece a la familia citocromo P450. El NO es producido en las arterias donde cumple la función de control de la presión arterial, en el cerebro para transmisión de señales nerviosas y en los macrófagos para defensa inmune. En todos los casos, la biosíntesis del NO parte de L-arginina, que es primero hidroxilada y después oxidada para dar citrulina y NO. [27].

La regulación cardiovascular por NO es mediada por otra enzima hémica, gua-

nilato ciclasa soluble (sGC). Esta enzima es el receptor o sensor biológico de NO en mamíferos. La enzima contiene un grupo hemo pentacoordinado con un residuo de histidina, con el hierro en estado de oxidación II. Al unirse el NO, se cree que se forma un complejo de hierro(II) hexacoordinado intermediario, en el cual se rompe el enlace Fe-His debido al fuerte poder trans labilizante del ligando NO, dando el correspondiente complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ pentacoordinado, con hierro en estado formal II. Esto es acompañado por grandes cambios estructurales en el resto de la enzima, lo que activa el sitio catalítico de sGC para la conversión de guanosín trifosfato en el segundo mensajero guanosín monofosfato cíclico (cGMP).

La Fig. 3.4 ilustra esquemáticamente la ruptura del enlace Fe-His al coordinarse NO a sGC. Como vemos, tanto la biosíntesis como la regulación de las funciones del NO están mediadas por hemoproteínas, involucrando complejos $\{\text{FeNO}\}^n$, lo que muestra una vez más, el porqué de los numerosos estudios de estos sistemas en química inorgánica. [17]

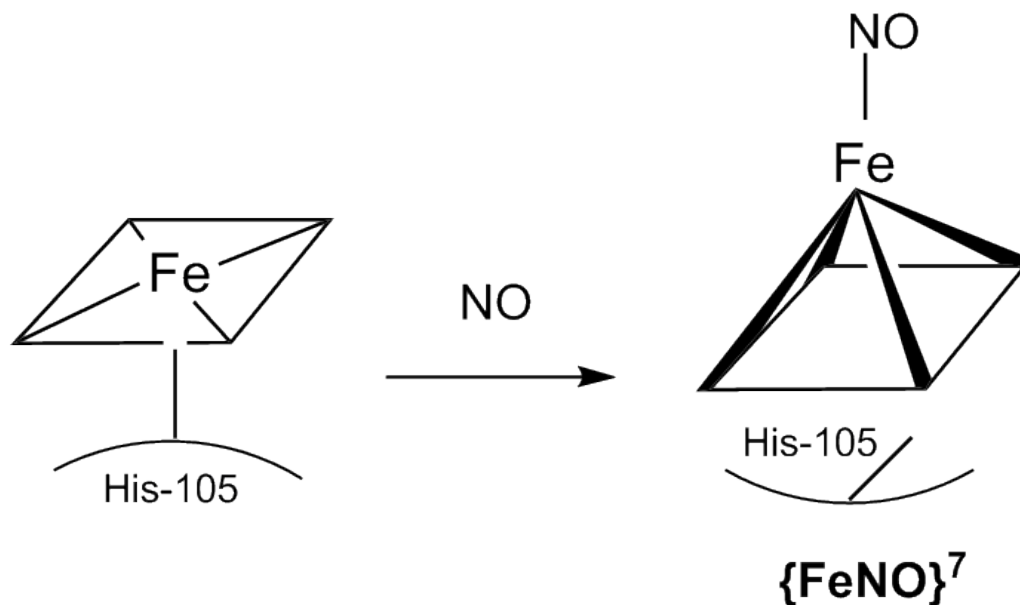


Figura 3.4: Labilización del ligando His del sitio hemo de sGC, al coordinarse NO.

Otro ejemplo de interacción de NO con proteínas hémicas en la naturaleza son las nitroforinas, unas pequeñas proteínas encontradas en la saliva de algunos insectos chupasangre, descubiertas a principios de los 90, que funcionan como transportadores de NO. [55]

En este caso se trata de complejos $\{\text{FeNO}\}^6$ hexacoordinados, con hierro en estado de oxidación formal III; el sexto ligando es un residuo de histidina o cisteína.

Cuando el insecto muerde a una víctima, el aumento de pH y la dilución local conducen a la disociación de NO del complejo hexacoordinado, resultando un incremento del flujo de sangre de la víctima debido a la función vasodilatadora del NO en mamíferos explicada anteriormente.

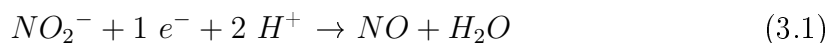
El hecho de que el hierro se encuentre en estado de oxidación III en las nitroforinas no es arbitrario ya que las constantes de asociación de NO son varios órdenes de magnitud menor para porfirinatos de hierro(III) que para porfirinatos de hierro(II), con lo cual el estado de oxidación III es clave para permitir la disociación de NO necesaria para cumplir la función mencionada.

Complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^n$ ($n = 6, 7, 8$) como intermediarios en ciclos catalíticos: nitrito y óxido nítrico reductasas

Aparte de su rol central en la fisiología de los mamíferos, el NO es también importante en la denitrificación disimilatoria y asimilatoria llevada a cabo por bacterias y hongos, proceso fundamental en el ciclo biogeoquímico del nitrógeno (ver Capítulo 1).

En bacterias u hongos denitrificadores el NO es producido por nitrito-reductasas (NIR) de cobre o hierro. Estos organismos viven en suelos o agua de mar en condiciones anaeróbicas por lo que usan la reducción de nitrato a N_2 para respiración anaeróbica.

La enzima de hierro, contiene dos tipos de hemo por subunidad, siendo uno de ellos el sitio catalítico, que lleva a cabo la reducción de nitrito a NO. Este tipo de reacción también se postuló para la generación de NO en el proceso de curado de la carne, es decir, la reacción de nitrito con desoxi-hemoglobina o -mioglobina. La reacción catalizada es:



La Fig. 3.5 muestra cuatro grupos hemo distintos encontrados en NIRs y otras hemoproteínas. En el proceso de biosíntesis de NO catalizado por NOS o NIR hémicas, se generan complejos $\{\text{FeNO}\}^6$ hexacoordinados en los que el átomo de hierro del gupo hémico está en estado de oxidación formal III, permitiendo la disociación fácil de NO como en las nitroforinas, pudiendo completar así el ciclo catalítico.

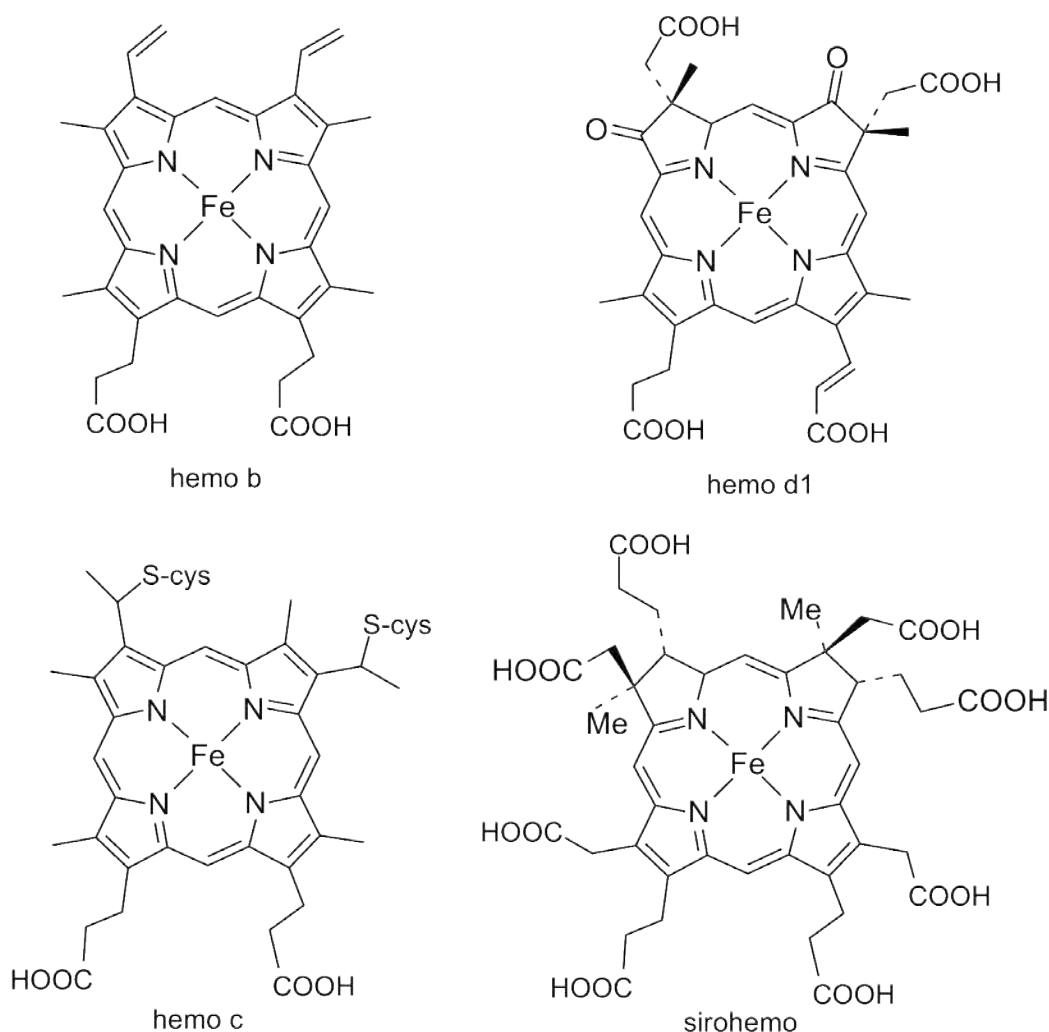
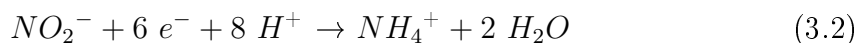


Figura 3.5: Distintos tipos de grupos hemo encontrados en enzimas con actividad nitrito-reductasa.

En la reducción asimilatoria, el nitrito es reducido a amoníaco, para la posterior síntesis de aminoácidos, según la siguiente reacción:



Estas enzimas generalmente contienen varios grupos prostéticos hemo o sirohemos y algunas contienen también sitios de hierro no hémico.

Algunas bacterias también llevan a cabo la reducción disimilatoria de nitrito a amoníaco, catalizada por una enzima hémica, la citocromo c nitrito reductasa ccNIR, que presenta cinco hemos c por monómero y un hemo pentacoordinado con un residuo de lisina en el sitio activo. A continuación la Fig. 3.6 muestra el ciclo catalítico propuesto para esta enzima, en el que se proponen complejos $\{\text{FeNO}\}^n$ (n

= 6, 7, 8) como intermediarios reactivos.[56]

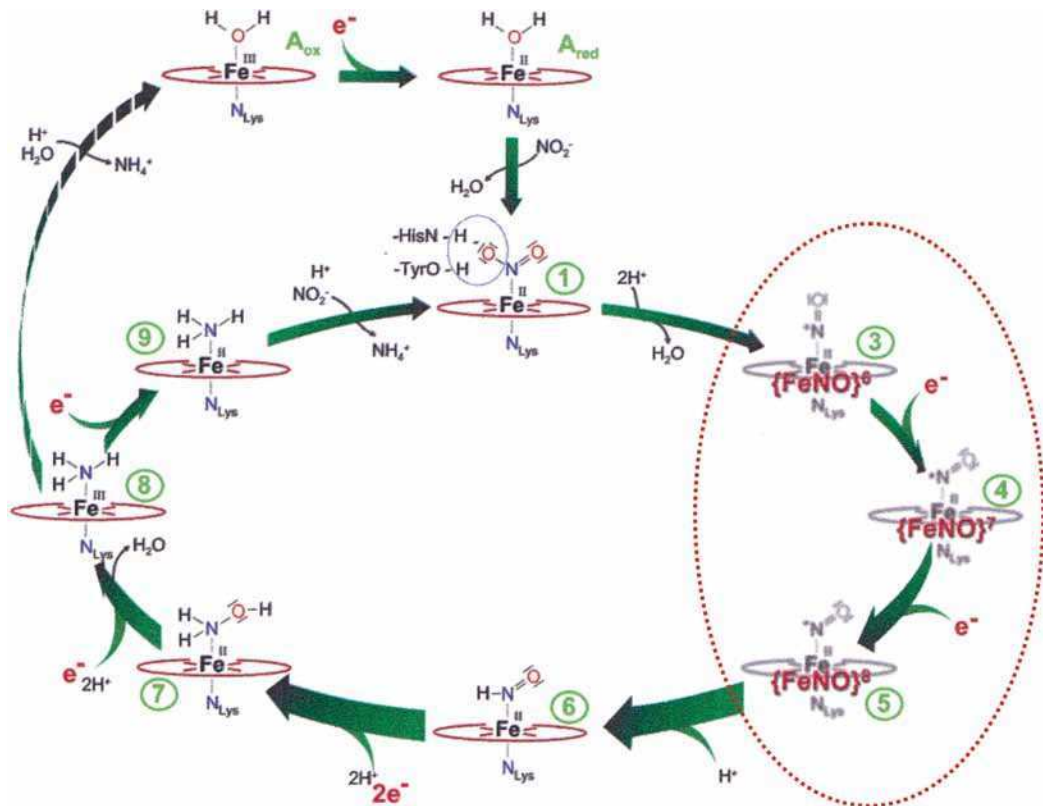
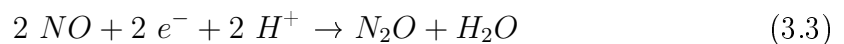


Figura 3.6: Ciclo catalítico propuesto para la enzima nitrito reductasa ccNIR.

Por otro lado, en el siguiente paso del proceso de denitrificación, la reducción de NO a N₂O catalizada por las óxido nítrico reductasas (NORs), el complejo de hierro hémico con NO es el intermediario reactivo en el ciclo catalítico. La reacción catalizada es:



Un tipo de óxido nítrico reductasa es la encontrada en bacterias que viven en suelos, que contienen dos centros de hierro, uno de tipo hemo b y otro no hémico, con un sitio activo muy similar a las citocromo c oxidasas que presentan un centro de hemo c y un sitio de cobre no hémico.

Otra enzima NOR es la citocromo P450 de hongos, cuyo ciclo catalítico se representa en la Fig. 3.7, en el cual se postulan complejos {FeNO}ⁿ (n = 6, y 8) como intermediarios. [57]

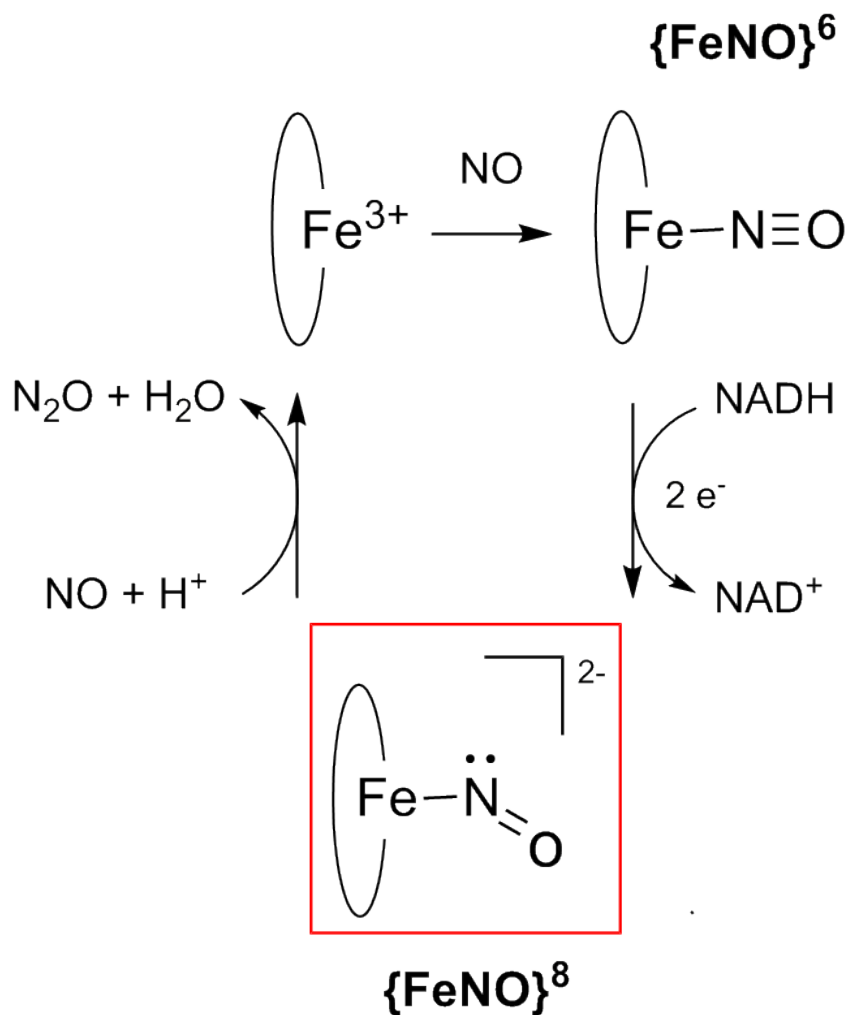


Figura 3.7: Ciclo catalítico propuesto para la enzima P450 NOR en hongos.

Con los ejemplos mencionados anteriormente, podemos comprender la especial atención que han atraído los complejos $\{\text{Fe-NO}\}^n$ ($n = 6, 7, 8$) de porfirinas en química bioinorgánica. Si consideramos que el átomo de hierro se encuentra en el estado de oxidación II en los tres casos ($n = 6, 7$ u 8), entonces el ligando se encuentra como NO^+ , NO^\bullet o NO^-/HNO , respectivamente. Además, como ya se comentó en el Capítulo 1, la especie reducida, HNO , también es considerada capaz de mediar efectos biológicos por sí misma, y se ha postulado que puede ser creada *in vivo* por la óxido nítrico sintasa en ausencia de su cofactor reducido bipterina.

De las tres formas $\{\text{FeNO}\}^n$ biológicamente relevantes, la más ampliamente estudiada en modelos porfirínicos es $\{\text{FeNO}\}^7$, siendo el complejo pentacoordinado $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ el primer ejemplo reportado, en 1975 (TPP = 5,10,15,20-[Tetrakis(fenil)]porfirina).[58]

Para $n = 6$, los primeros complejos caracterizados estructuralmente se reportaron casi 10 años más tarde que para $n = 7$. La razón de esto es que los complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ son difíciles de preparar debido a que se reducen fácilmente a la forma $n = 7$ y son inestables a la labilización del ligando NO, descomponiéndose en solución en el porfirinato de hierro(III) y NO.[10, 59, 60] Por otro lado, los análogos de rutenio, $\{\text{Ru}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ son mucho más estables no presentando tendencia a sufrir nitrosilación reductiva o perder el ligando.

Finalmente, la forma menos estudiada es $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$, de la cual aún no se dispone de un modelo estructuralmente caracterizado por difracción de rayos X. Los escasos ejemplos reportados se deben probablemente a la alta inestabilidad de esta especie a la oxidación a la forma $n = 7$. [61, 21, 16]

Para los complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ en general, el ligando, puede estar o no protonado (NO^- o HNO). En contraposición, los análogos de cobalto $\{\text{CoNO}\}^8$ (deprotonados), con ligandos porfirínicos o no porfirínicos resultan mucho más estables, habiendo varios ejemplos en la literatura, incluyendo caracterización estructural. [59, 62] De hecho, el primer complejo porfirínico nitrosilado reportado fue el complejo $\{\text{CoNO}\}^8$ $\text{Co}(\text{TPP})\text{NO}$, en 1973. [63]

La Fig. 3.8 muestra, a modo de ejemplo, las estructuras cristalográficas de tres complejos $\{\text{M}(\text{OEP})\text{NO}\}^n$ con $n = 6, 7$ ($\text{M} = \text{Fe}$) y 8 ($\text{M} = \text{Co}$), [59] en las que la diferencia más sobresaliente es el ángulo M-N-O, el cual depende fuertemente de n , como se comentó en la Sección 1.1.2.2.

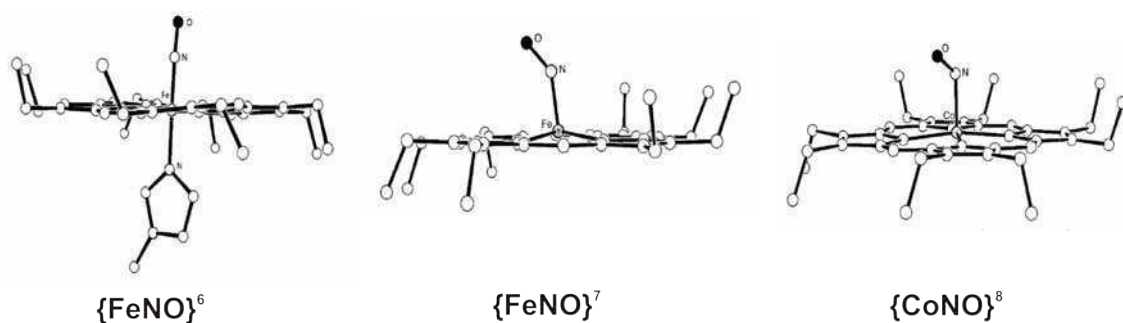


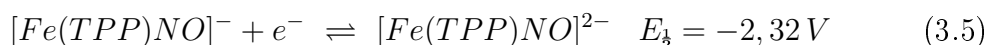
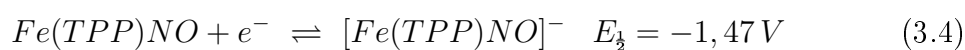
Figura 3.8: Diagramas moleculares de los complejos $\{\text{M}(\text{OEP})\text{NO}\}^n$ con $n = 6, 7$ ($\text{M} = \text{Fe}$) y 8 ($\text{M} = \text{Co}$).

En este capítulo describiremos la preparación y caracterización de un sistema modelo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ altamente estable en comparación con los reportados previamente. Antes de presentar nuestros resultados, repasaremos brevemente los antecedentes de complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ con los que se contaba en literatura, punto de partida de nuestro trabajo.

3.1.3. Complejos $\{\text{FeNO}\}^8$: antecedentes

La primera identificación de complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ fue en reducciones electroquímicas de nitrosilos $\{\text{FeNO}\}^7$, $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ y $\text{Fe}(\text{OEP})\text{NO}$, [61, 21] pero los intentos de aislar el producto por electrólisis en bulk no fueron exitosos.

La electroquímica de $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ se estudió en diferentes solventes, observándose tres procesos de oxidación y dos reducciones reversibles en benzonitrilo entre +1,3 y -2,3 V vs Fc^+/Fc . En THF, por ejemplo, las dos reducciones reversibles, se observan a $E_{1/2} = -1,47$ y $-2,32$ V, respectivamente, ecuaciones 3.4 y 3.5.

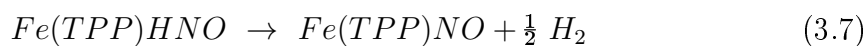
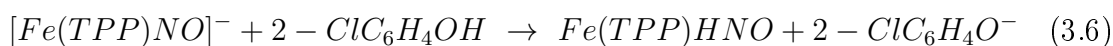


Aunque en la voltametría cíclica de $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ se observaba una onda de reducción de un electrón bien definida y reversible, la electrólisis en CH_2Cl_2 o piridina no permitió aislar el producto reducido, incluso después del paso de más de 10 equivalentes de electrones, y el espectro UV-visible mostraba sólo el compuesto de partida $\{\text{FeNO}\}^7$. Del análisis de las curvas de corriente vs tiempo se propuso que una reacción catalítica en la que $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ reaccionaba con el solvente, el electrolito soporte o trazas de oxígeno era la razón de la inestabilidad del producto reducido. Sin embargo, mediante experimentos de voltametría cíclica con una celda OTTLE se pudo obtener el espectro UV del producto reducido; a partir de los cambios menores observados en la banda de Soret se concluyó que el anillo porfirínico no era el sitio de reducción.

Casi 10 años después, en 1991, Ryan y colaboradores prepararon $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ en THF tanto por electrólisis como por reducción química con el reductor fuerte nftalenuro de sodio, y ampliaron la información espectroscópica y de reactividad del producto.[16] Mientras que en diclorometano el producto reducido $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ se reoxidaba al precursor $\{\text{FeNO}\}^7$ en el término de una hora incluso a bajas temperaturas, el producto resultaba indefinidamente estable en THF cuidadosamente desoxigenado y seco, lo que permitió medir el espectro Raman. Las bandas atribuidas al ligando porfirínico eran consistentes con un producto diamagnético de hierro(II). Tras la reducción, la frecuencia de estiramiento de N-O bajó 151 cm^{-1} , mientras que la del estiramiento Fe-N subió 24 cm^{-1} , consistente con la adición del electrón en el orbital parcialmente lleno, mezcla de d_{z^2} de hierro y π^* de NO (ver Fig. 1.5 (b) y

Fig. 1.6).

La reacción de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ con ácidos también fue estudiada, el producto protonado, supuestamente el complejo de HNO, no era estable y se reoxidaba al complejo precursor $\{\text{FeNO}\}^7$, según se observó por UV-Vis. La adición de 2-clorofenol a $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ produjo un equivalente de hidrógeno, determinado por cromatografía gaseosa. Este resultado se interpretó de acuerdo a las siguientes reacciones:



En contraposición con la incapacidad de los porfiratos de hierro para dar un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ protonado estable, la proteína hémica mioglobina y otras globinas mostraron ser una plataforma adecuada para la estabilización de un aducto de HNO. [39, 40, 41] Siendo el primer ejemplo de complejo de HNO hémico reportado, Mb(HNO) (Mb = mioglobina), presenta una inusual estabilidad en solución acuosa, atribuida al entorno proteico, de la misma forma que se estabiliza el aducto de la especie isoelectrónica O_2 . En la sección 3.2.6 se discutirá sobre la estabilidad de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados.

También se han reportado complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ no hémicos, como $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ (Fig. 3.9) [15] (deprotonado) (cyclam-ac = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1-acetato) y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{HNO}]^{3-}$ (protonado). [64]

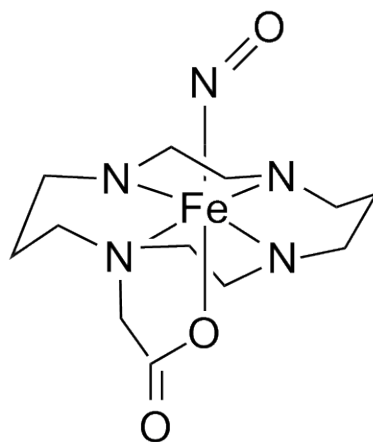


Figura 3.9: Estructura del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$.

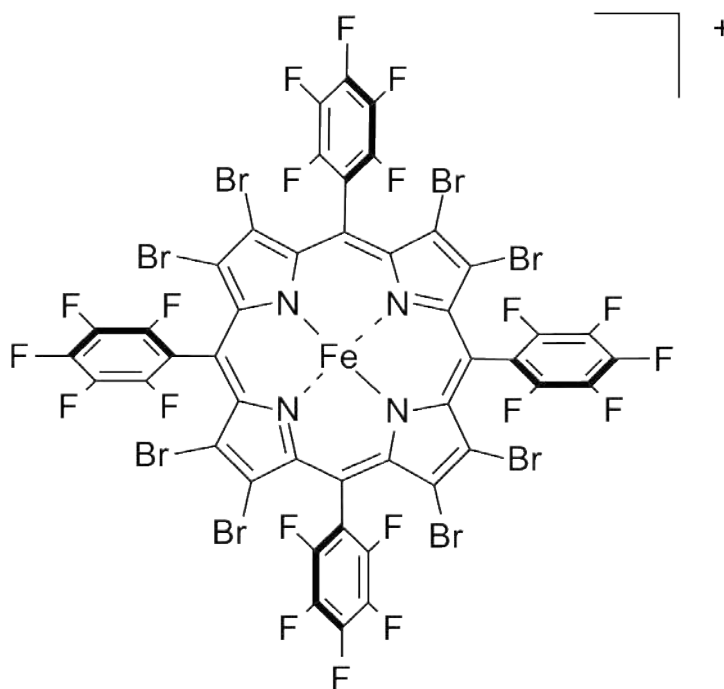
El complejo $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ se obtuvo por reducción de un electrón del precursor $\{\text{FeNO}\}^7$ con cobaltoceno, $\text{Co}(\text{Cp})_2$, en CH_3CN , obteniéndose un producto extremadamente sensible al aire con un rendimiento del 40 %, no pudiendo aislarse el producto. Las evidencias espectroscópicas (UV-Vis, IR y Mössbauer) de un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ deprotonado fueron complementadas con cálculos DFT pudiendo asignar la estructura electrónica del complejo como $\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^-$ de bajo espín.

Más recientemente, el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{HNO}]^{3-}$ fue caracterizado espectroscópicamente en solución acuosa en exceso de CN^- a $\text{pH} = 6$, obtenido por reducción de dos electrones del anión nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, con ditionito de sodio. Mediante el seguimiento de la señal de HNO en RMN ^1H en función del pH se pudo determinar un pK_a de 7,7 para el HNO coordinado. Mientras que el complejo protonado resultó estable en soluciones libres de oxígeno (descomposición lenta en un proceso de primer orden para dar el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por labilización del ligando HNO), su base conjugada, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{4-}$, se reoxida al complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ con una vida media de 50 minutos. [64]

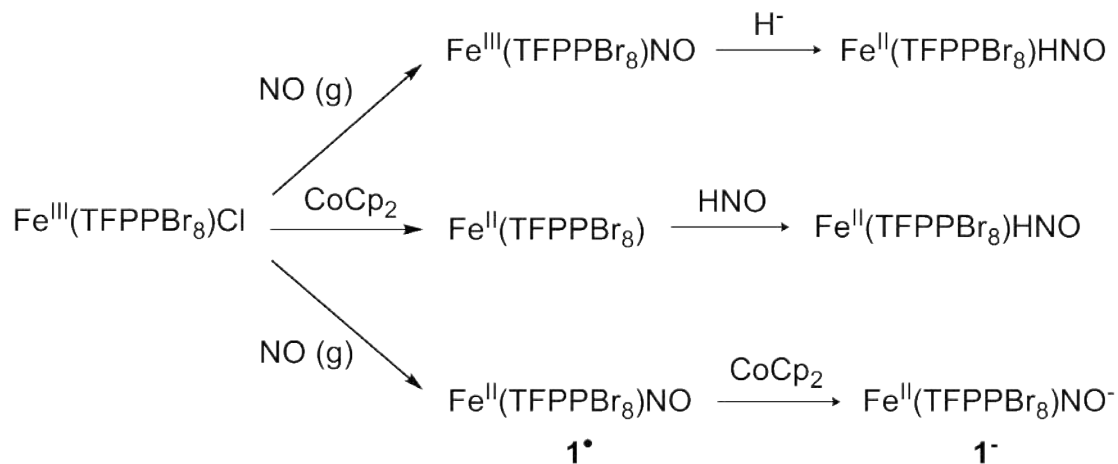
3.1.4. Ideas y objetivos

Dado el antecedente de la tendencia del complejo $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ y los otros complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ mencionados en la sección anterior a la oxidación a la forma estable $\{\text{FeNO}\}^7$, nos propusimos como uno de los objetivos de esta tesis obtener un complejo porfirínico $\{\text{FeNO}\}^8$ suficientemente estable para ser aislado y bien caracterizado, prescindiendo de la asistencia de un entorno proteico. Para lograrlo, buscamos porfirinas con sustituyentes fuertemente atractores, que incrementan el potencial de reducción $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$, esperando que tales porfirinas fueran capaces de disminuir la tendencia del NO^-/HNO coordinado a oxidarse .

Entre las porfirinas con sustituyentes atractores de electrones disponibles en la literatura, elegimos trabajar con el meso-[tetrakis(pentafluorofenil)]-octabromoporfirinato de hierro(III), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ (Fig. 3.10), que presenta un potencial de reducción 600 mV más positivo que el porfirinato sin los sustituyentes atractores, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ e involucra un protocolo de síntesis relativamente sencillo. [65] Una vez que preparamos este complejo, debíamos elegir la estrategia de obtención del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ teniendo en cuenta los antecedentes para otros sistemas. La rica química rédox del NO permite imaginar varias vías posibles de obtención de un complejo $\{\text{MNO}\}^8$ (ver Fig. 1.15 en el Capítulo 1).

Figura 3.10: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)]^+$.

Teniendo en cuenta la forma de obtención de distintos complejos reportados y las características propias de nuestro sistema, elegimos considerar tres posibles caminos para obtener un complejo $\text{Fe}(\text{Porf})(\text{NO}^-/\text{HNO})$ (Fig. 3.11).

Figura 3.11: Posibles vías de obtención de un complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$.

El primer camino mostrado en el esquema comprende un primer paso de formación de un complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ y posteriormente un ataque nucleofílico de hidruro, estrategia seguida previamente por Richter Addo y col. en la preparación

de $\text{Ru}(\text{TTP})(\text{HNO})(1\text{-MeIm})$ ($\text{TTP} = \text{meso-}[\text{tetrakis}(\text{tetra}t\text{olil})]\text{porfirinato}$; $1\text{-MeIm} = 1\text{-metilimidazol}$) [66] y para obtener un complejo $\{\text{RuNO}\}^8$ protonado con un ligando pentadentado no porfirínico. [67] Esta estrategia fue descartada teniendo en cuenta la inestabilidad de los complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ mencionada ampliamente en la literatura, [10, 59, 60] en contraste con los complejos análogos de rutenio $\{\text{Ru}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ altamente estables, como se comentó previamente. Más aún: en nuestro sistema, dada la presencia de los sustituyentes fuertemente atractores necesarios para lograr la estabilización deseada del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$, se esperaría un complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ particularmente inestable y difícil de preparar, tal como se mostrará posteriormente en el Capítulo 4.

Otra opción sería atrapamiento de la especie HNO por la porfirina de Fe(II) (segunda vía en la Fig. 3.11), reacción que ha sido reportada para una serie de globinas. [39, 41] En medio no acuoso, esta vía podría aplicarse mediante la reacción entre una porfirina de hierro(II) estable y un dador de HNO adecuado, como por ejemplo, el ácido bencenosulfohidroxámico, más conocido como ácido de Piloty. Esta vía parece adecuada para nuestro sistema, dado que los sustituyentes atractores de electrones estabilizan el estado hierro(II), punto clave para obtener el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ deseado. Si bien se llevaron a cabo ensayos para obtener $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{HNO}$ mediante este procedimiento, utilizando ácido toluensulfohidroxámico en presencia de una base para acelerar la descomposición del dador, éstos no dieron lugar al producto deseado. Las razones incluyen la probable reacción del producto con el donador en exceso [41] o la rápida reoxidación del producto, como se verá en la Sección 3.2.6. Por tanto, el último camino en la Fig. 3.11, la reducción de un electrón de un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$, método utilizado para obtener el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ de la Fig. 3.9, parece la mejor opción para obtener $[\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$, pues se prescinde de la formación del intermediario $\{\text{FeNO}\}^6$ y el medio de reacción puede ser controlado agregando cantidades estequiométricas de reductor, evitando así reacciones secundarias. Efectivamente, esta vía es la que dio resultados exitosos, como se describe en la sección siguiente.

En este capítulo se describe la preparación del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ ($\mathbf{1}^\bullet$), su reducción al complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$ ($\mathbf{1}^-$), y la caracterización espectroscópica de $\mathbf{1}^-$ complementada con cálculos DFT para elucidar su estructura electrónica. Se compara además la estructura electrónica con otros complejos $\{\text{FeNO}\}^8$, hémicos y no hémicos, y se analizan los factores determinantes de la estabilidad de complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados (complejos de HNO).

3.2. Resultados y Discusión

3.2.1. Preparación del Precursor $\{\text{FeNO}\}^7$

En primer lugar llevamos a cabo la síntesis de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ a partir de TFPPH_2 (meso-[tetrakis(pentafluorofenil)]porfirina) siguiendo protocolos descritos en la literatura, [68] con algunas modificaciones menores. El complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ (**1•**) se obtuvo a partir de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$, por reacción con NO (g). La Fig. 3.12 muestra las estructuras de la porfirina de partida y el producto $\{\text{FeNO}\}^7$, resumiendo las condiciones de los cinco pasos de síntesis, que se detallan a continuación.

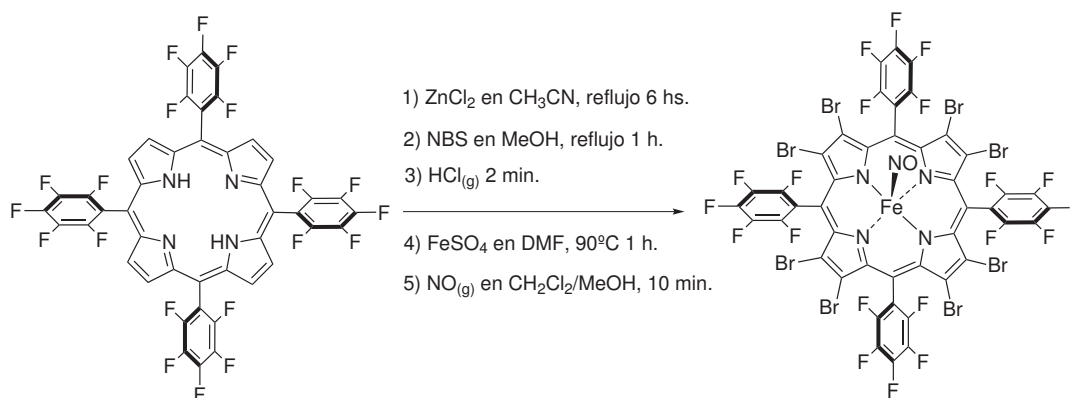


Figura 3.12: Síntesis de $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ (**1•**).

En primer lugar se llevó a cabo la inserción de Zn^{2+} en la porfirina comercial TFPPH_2 . Este paso no pudo realizarse en dimetilformamida (DMF) a reflujo, que es una de las técnicas habitualmente utilizadas para quelación de porfirinas. [69] Los anillos pentafluorados deficientes en electrones en TFPPH_2 son susceptibles de sustitución nucleofílica aromática, y en DMF a reflujo se produce el reemplazo del átomo de F en posición *para* por un grupo dimetilamino, por reacción con dimetilamina formada por descomposición de DMF a reflujo, tal como fue advertido en una

publicación de 1990. [70] Por este motivo, la reacción se llevó a cabo en CH₃CN a reflujo, bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación de la porfirina, obteniéndose luego de 6 horas, el porfirinato de zinc(II), Zn(TFPP), cuantitativamente, según la reacción de la ecuación 3.8.



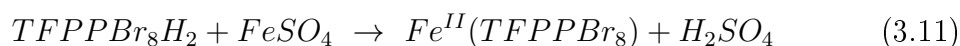
El siguiente paso es la bromación, que se llevó a cabo por reacción de Zn(TFPP) con exceso de N-bromosuccinamida (NBS) en MeOH a reflujo durante 1 hora, también bajo atmósfera inerte (ecuación 3.9), tal como fue reportado en bibliografía. [68]



Este producto fue purificado por cromatografía en columna, obteniéndose Zn(TFPPBr₈) con un rendimiento del 95 %. Posteriormente, se obtuvo cuantitativamente el ligando de interés, TFPPBr₈H₂, por burbujeo de HCl a una solución de Zn(TFPPBr₈) en CH₂Cl₂ o CHCl₃, ecuación 3.10, según el procedimiento reportado en bibliografía. [68]



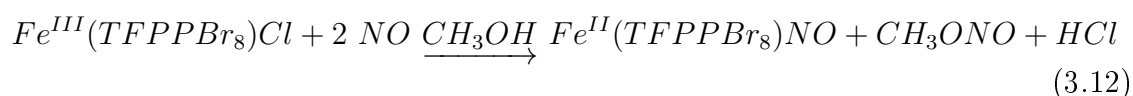
La inserción de hierro se llevó a cabo en DMF a 90° C, bajo atmósfera inerte, obteniéndose cuantitativamente Fe^{II}(TFPPBr₈)(DMF)₂, después de 1 hora de reacción, ecuación 3.11. La presencia de los sustituyentes atractores facilita considerablemente la quelación de la porfirina, que ocurre en condiciones más suaves (comparar con las condiciones de la reacción de la ecuación 3.8), lo que permite realizar la reacción en DMF sin que ocurra la reacción de sustitución nucleofílica en los anillos, debido a la menor temperatura y tiempo de reacción.



Después de extracción con CH₂Cl₂/H₂O-HCl al aire, se obtuvo Fe^{III}(TFPPBr₈)Cl, el cual mostró un espectro UV-Vis en acuerdo con el reportado previamente. [68]

Finalmente, el complejo {FeNO}⁷ Fe^{II}(TFPPBr₈)NO (**1**•) se obtuvo por nitrosilación reductiva de Fe^{III}(TFPPBr₈)Cl. [71] La reacción se llevó a cabo por burbujeo de NO (g), generado por alguno de los métodos comentados en el Capítulo 2, a una

solución de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, bajo atmósfera inerte, ecuación 3.12. Una modificación del protocolo fue que no se agregó una base (generalmente se utiliza una amina como piridina o 2,6-lutidina), dado que, debido a la presencia de los sustituyentes atractores, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ es mucho más sensible a la pérdida del ligando NO, en presencia de otros ligandos, para dar $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)(\text{L})_2$ (ver Sección 3.2.2).



El producto fue purificado por cromatografía en columna en atmósfera inerte o rápidamente al aire, protegido de la luz (ver Sección 3.2.2), obteniéndose **1**• con un rendimiento aproximado del 60 %.

3.2.2. Caracterización del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ (**1**•)

El nuevo complejo **1**• fue caracterizado por análisis elemental y espectroscopías UV-Vis, IR y EPR. En el espectro de IR en estado sólido (Fig. 3.13) se obtuvo una señal intensa a 1726 cm^{-1} , asignada al estiramiento N-O, ν_{NO} .

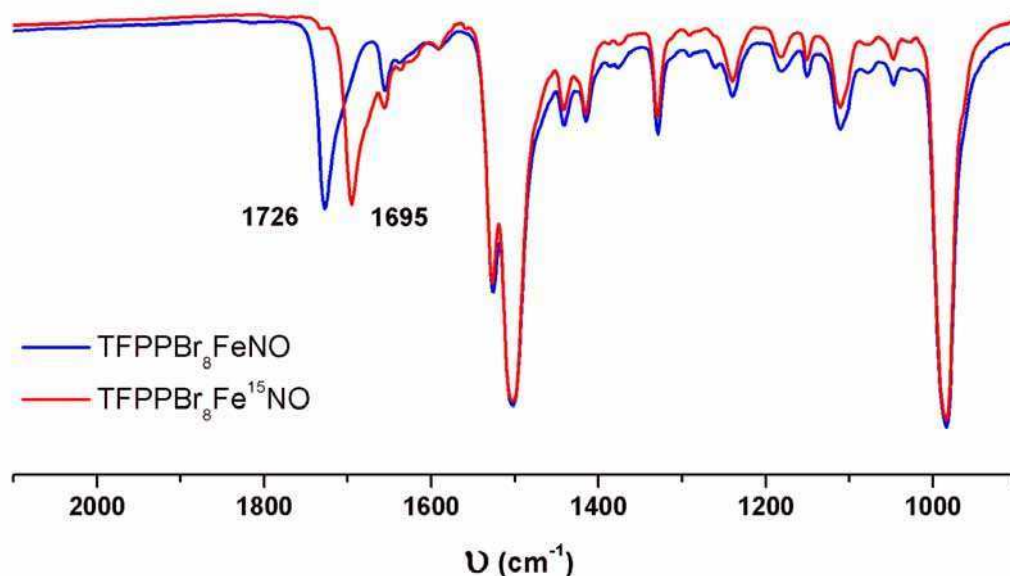


Figura 3.13: Espectros FTIR en estado sólido del complejo **1**• (azul) y de **1**•- ^{15}N O (rojo).

La asignación se confirmó midiendo el IR de **1**• enriquecido en ^{15}N ,

$\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)^{15}\text{NO}$ ($\mathbf{1}^{\bullet-15}\text{NO}$), observándose la señal correspondiente ν_{NO} a 1695 cm^{-1} , consistente con el corrimiento isotópico esperado. Para el complejo análogo $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ se reportó una señal ν_{NO} a 1670 cm^{-1} , [58] a menores frecuencias que la señal correspondiente a $\mathbf{1}^{\bullet}$, consistente con el efecto inductivo de los sustituyentes atractores de electrones en $\mathbf{1}^{\bullet}$, resultando en una menor retrodonación de densidad electrónica de orbitales del hierro al orbital π^* de NO.

En el espectro de EPR de $\mathbf{1}^{\bullet}$ en solución de CH_2Cl_2 a 243 K (Fig. 3.14) se observó un triplete bien resuelto con un valor de $g_{\text{iso}} = 2,048$ y una constante de acoplamiento hiperfino $A_{\text{iso}} = 17 \text{ G}$. Para el complejo $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ se reportaron valores similares ($g_{\text{iso}} = 2,054$, $A_{\text{iso}} = 17,4 \text{ G}$), [71] al igual que para $\text{Fe}(\text{TPPBr}_8)\text{NO}$ ($g_{\text{iso}} = 2,047$, $A_{\text{iso}} = 18 \text{ G}$) y otros complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^7$. [20]

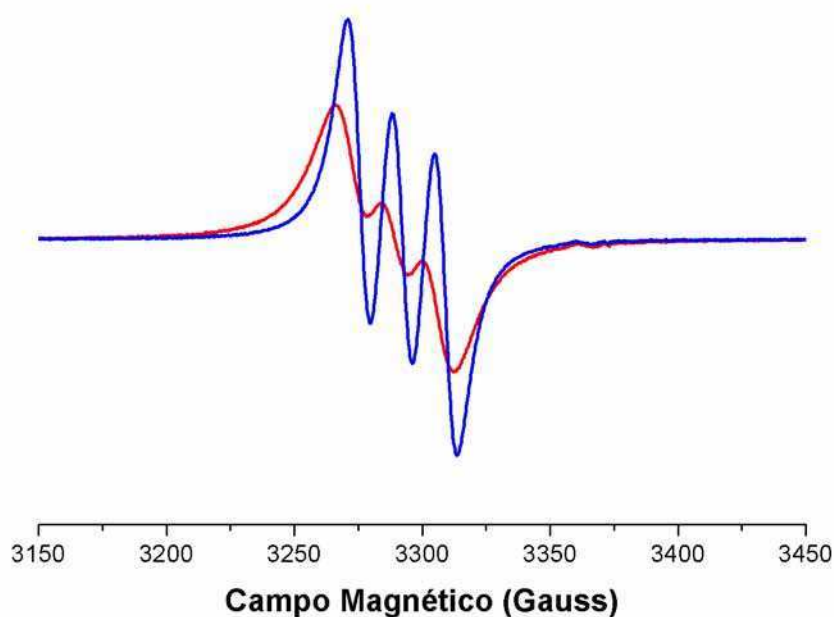


Figura 3.14: Espectro de EPR de $\mathbf{1}^{\bullet}$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente (rojo) y 243 K (azul).

El espectro UV-Vis de $\mathbf{1}^{\bullet}$ en CH_2Cl_2 presenta una banda de Soret a 430 nm, bastante desplazada de las bandas de Soret del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$, a 402-444 nm, Fig 3.15. Como una confirmación adicional de que el producto obtenido es el complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^7$, el mismo espectro UV-Vis (máximo a 430 nm) se

obtiene por reacción de $Fe^{III}(TFPPBr_8)Cl$ con un dador de HNO en CH_2Cl_2 , otra vía de obtención del complejo $\{Fe(Porf)NO\}^7$, [38] según la ecuación 3.13.

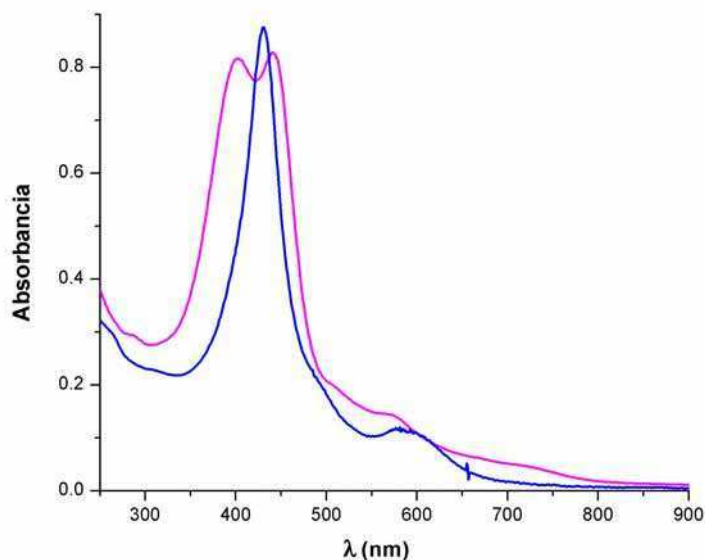
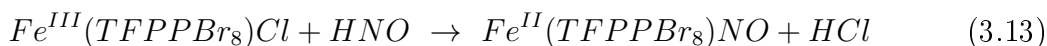
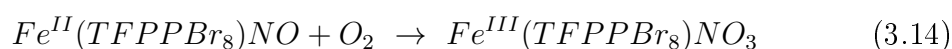


Figura 3.15: Espectros UV-Vis de $Fe^{III}(TFPPBr_8)Cl$ (magenta) y $\mathbf{1}^\bullet$ (azul) en CH_2Cl_2 .

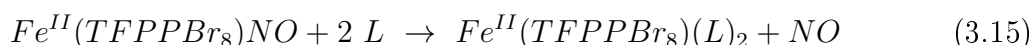
Las soluciones de $\mathbf{1}^\bullet$ son estables al aire en ausencia de luz; la exposición de las soluciones de $\mathbf{1}^\bullet$ a la luz en presencia de oxígeno produce la oxidación cuantitativa de $\mathbf{1}^\bullet$ a $[Fe^{III}(TFPPBr_8)]^+$, según se observa por espectroscopía UV-visible. La oxidación al aire también ocurre a velocidades apreciables en ausencia de luz si hay un sexto ligando en el medio de reacción, por ejemplo, en solución CH_2Cl_2/CH_3CN , en las que puede formarse el complejo hexacoordinado $Fe^{II}(TFPPBr_8)(CH_3CN)NO$. La aceleración de la oxidación al aire de un complejo $\{FeNO\}^7$ porfirínico por presencia de un sexto ligando fue reportada previamente. [25] La reacción que proponemos es la representada en la ecuación 3.14.



Los espectros UV e IR del producto de esta reacción junto con los datos encontrados en literatura para complejos $Fe^{III}(Porf)NO_3$ sugieren que es probable que

el producto sea el complejo del porfirinato de Fe(III) con nitrato. El mecanismo de la reacción de **1**[•] con oxígeno en presencia o ausencia de luz no fue estudiado en esta tesis, quedando como un tema abierto que merece ser investigado dada la escasa información disponible en literatura de esta reacción relevante en complejos porfirínicos.

En contraposición con su relativa estabilidad a la oxidación mencionada anteriormente, **1**[•] resultó particularmente susceptible a la labilización del ligando NO[•] en presencia de cantidades estequiométricas o exceso de varios ligandos L, según la ecuación 3.15.



L = piridina, 1-MeIm, MeOH, DMF, THF, DMSO

El mecanismo de esta reacción fue reportado en 1996 para una serie de complejos Fe(Porf)NO con piridina y 1-MeIm como ligandos entrantes, para porfirinas con distintos sustituyentes donores o atractores de electrones, en las que el potencial de reducción $E_{Fe(III)/Fe(II)}$ cubría un rango de variación de aproximadamente 500 mV.[20] El resultado fue que los complejos nitrosilados con el potencial de reducción más alto presentaron la mayor labilidad del ligando NO, con una constante de velocidad observada para la reacción 3.15 alrededor de 6 órdenes de magnitud mayor que para el complejo con el menor potencial de reducción. Uno de los complejos estudiados en ese trabajo fue $Fe^{II}(TPPBr_8)NO$ ($TPPBr_8$ = meso-[tetrakis(fenil)]-octabromoporfirinato), el cual presentó las constantes de velocidad más altas; $k_{obs} = 2,69 \text{ s}^{-1}$ para L = piridina (0,1 M) ó $37,1 \text{ s}^{-1}$ para L = 1-MeIm (0,1 M). Teniendo en cuenta que **1**[•] presenta un potencial de reducción aún mayor que $Fe^{II}(TPPBr_8)NO$ (consistente con la presencia de los fenilos pentafluorados en **1**[•]) es de esperar una mayor labilidad del ligando NO frente a algún ligando L en **1**[•] y de hecho esto es lo que se observó experimentalmente. Por ejemplo, **1**[•] se convierte cuantitativamente en $Fe^{II}(TPPBr_8)(py)_2$ (py = piridina) en presencia de cantidad estequiométrica de piridina o en $Fe^{II}(TPPBr_8)(sv)_2$ al disolver **1**[•] en THF, DMF, CH₃OH o DMSO. Esta reactividad impone una seria limitación en las posibles condiciones experimentales para estudiar reacciones de **1**[•], por ejemplo, restringiendo considerablemente las posibilidades de variación del solvente a utilizar. Teniendo en cuenta esto, todos los experimentos con **1**[•] se llevaron a cabo en CH₂Cl₂.

3.2.3. Reducción monoelectrónica de $\mathbf{1}^\bullet$: obtención del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$

La Fig. 3.16 muestra las ondas de reducción observadas en la voltametría cíclica de $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 . Se observan dos ondas de reducción reversibles a -0.65 V y -1.33 V, respectivamente, desplazadas $+770$ y $+940$ mV con respecto a los valores de las reducciones correspondientes de $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$. [16, 61, 21]

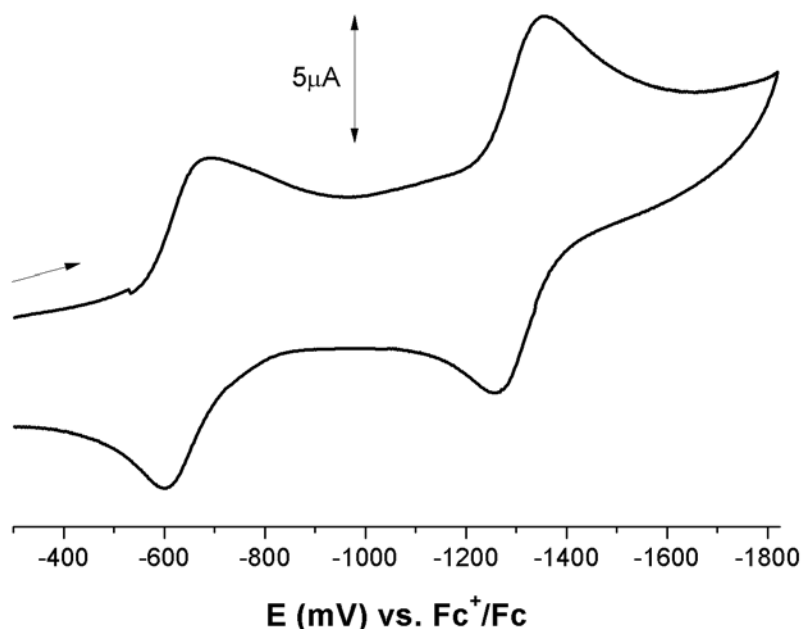
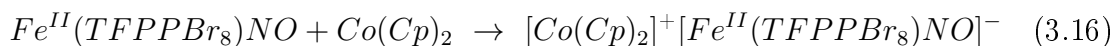


Figura 3.16: Voltagrama de $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 / $0,1$ M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1} (ondas de reducción).

Por consiguiente, se eligió el reductor de un electrón cobaltoceno, $\text{Co}(\text{Cp})_2$ ($E = -1.30$ V), [42] para obtener el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$. Un nuevo complejo se obtuvo al añadir un equivalente de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ a $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 y posterior precipitación con hexano. El análisis elemental reveló la presencia del catión cobaltocinio, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$, como contraión y es consistente con la estructura del producto $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$ ($\mathbf{1}^-$), obtenido según la ecuación 3.16.



3.2.4. Caracterización espectroscópica de 1^-

En el espectro de RMN ^1H de 1^- (ver Parte Experimental, sección 3.3) se observa un pico correspondiente a los 10 H equivalentes del catión cobaltocinio y ninguna otra señal, lo que está de acuerdo con un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ deprotonado pentacoordinado, lo cual es de esperar teniendo en cuenta el carácter aprótico y prácticamente no coordinante del solvente en el que se llevó a cabo la preparación. Las bandas de absorción electrónica de 1^- aparecen a longitudes de onda similares a las de 1^\bullet , pero con menor intensidad en la banda de Soret y cambios menores en las bandas Q. (Fig. 3.17). Esta característica de los espectros UV-Vis de complejos $\{\text{FeNO}\}^{7/8}$ hémicos fue reportada previamente para MbNO y Mb(HNO) y para Fe(TPP)NO y $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$. [16, 40] Los cambios menores observados en el espectro UV-visible sugieren que la reducción no está centrada en la porfirina. Si bien contábamos con el antecedente del poco cambio observado en el espectro UV-Vis en la conversión $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^{7 \rightarrow 8}$, la conclusión definitiva de la ocurrencia de la reacción 3.16 no puede obtenerse por esta técnica.

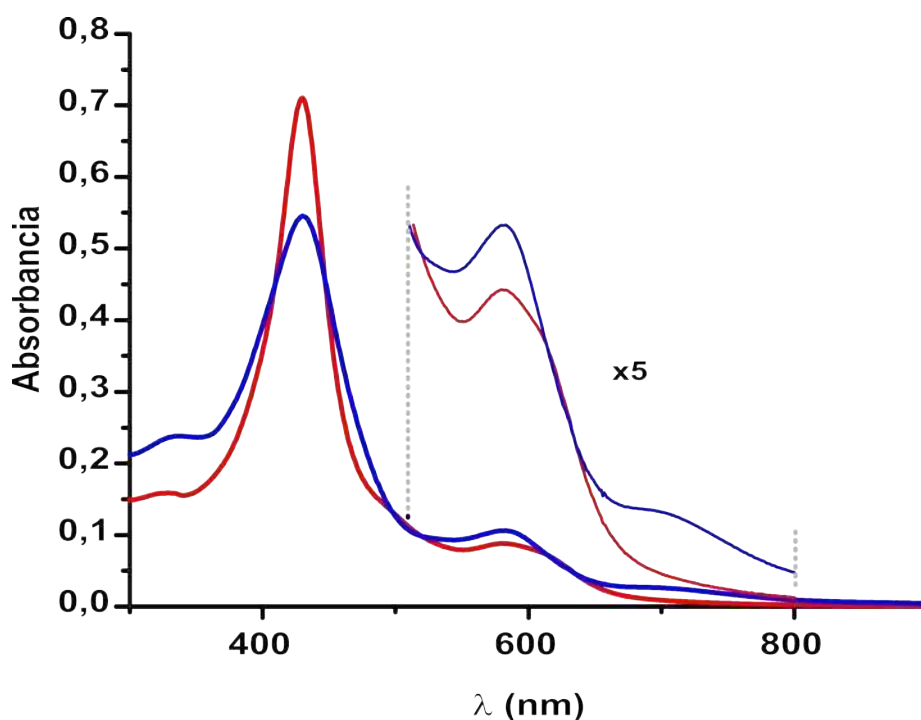


Figura 3.17: Espectro UV-Visible de 1^\bullet (rojo) y 1^- (azul) en CH_2Cl_2 .

En el espectro de IR en solución, la señal correspondiente al estiramiento de NO en 1^\bullet (1715 cm^{-1}) desaparece completamente después del agregado de un equivalente de $\text{Co}(\text{Cp})_2$, aparentemente sin la aparición de una banda correspondiente a ν_{NO} de

$\mathbf{1}^-$. (Fig. 3.18, A). Es sabido que los valores de ν_{NO} para complejos $\{MNO\}^n$ son fuertemente dependientes de n , disminuyendo con n desde 6 a 8 (tal como se explicó en la Sección 1.1.2.3). [9, 10] Específicamente, el único complejo porfirínico $\{FeNO\}^8$ deprotonado caracterizado previamente, $[Fe(TPP)NO]^-$, presentó un valor de 1496 cm^{-1} para ν_{NO} , [16] y cálculos computacionales previos sugieren valores alrededor de 1500 cm^{-1} . [57] Consecuentemente, la banda correspondiente a ν_{NO} en $\mathbf{1}^-$ está oculta tras las intensas bandas de la porfirina a $1450\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, por lo que sólo se observa una parte de una señal ancha alrededor de 1550 cm^{-1} . La presencia de los sustituyentes atractores desplaza la banda hacia mayores frecuencias (comparada con la banda de $[Fe(TPP)NO]^-$ o el valor de 1441 cm^{-1} recientemente reportado para ν_{NO} en $[Fe(OEP)NO]^-$), [72] como consecuencia de la menor retrodonación de densidad electrónica desde el hierro al NO en $\mathbf{1}^-$, o la mayor donación desde el NO al metal, potenciada por la capacidad aceptora del ligando porfirínico. El ancho de la señal puede deberse a la contribución de confórmeros rotacionales del ligando angular NO. En el compuesto $\mathbf{1}^-$ enriquecido en ^{15}N , $[Fe(TFPPBr_8)^{15}NO]^-$, la señal queda totalmente enmascarada, como resultado del corrimiento isotópico esperado a menores frecuencias.

El hecho de no poder observar una banda de IR nítida atribuida al estiramiento N-O en $\mathbf{1}^-$ podría llevar a la conclusión de que el ligando NO se pierde total o parcialmente al reducir el precursor $\mathbf{1}^\bullet$. Sin embargo, $\mathbf{1}^\bullet$ puede regenerarse completamente a partir de $\mathbf{1}^-$, agregando un equivalente del oxidante de un electrón hexafluorofosfato de ferrocenio, $[Fe(Cp)_2]^+[PF_6]^-$. El importante cambio en la frecuencia de estiramiento de NO de 1716 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} al reducir $\mathbf{1}^\bullet$ a $\mathbf{1}^-$ es indicativo de una conversión de un complejo $\{FeNO\}^7$ a $\{FeNO\}^8$. Por otro lado, en el espectro de IR de $\mathbf{1}^-$ sólido (Fig. 3.18, B) no hay señal correspondiente al precursor $\mathbf{1}^\bullet$ y aparece un hombro alrededor de 1550 cm^{-1} más definido que en el IR en solución. Notablemente, el registro del espectro de IR del sólido en el tiempo muestra la disminución progresiva del hombro atribuido a ν_{NO} en $\mathbf{1}^-$ mientras que la banda de $\mathbf{1}^\bullet$ a 1716 cm^{-1} se recupera parcialmente. Estos cambios son seguramente el resultado de la reacción de $\mathbf{1}^-$ sólido con el oxígeno del aire. La recuperación parcial de la banda de $\mathbf{1}^\bullet$ sugiere la formación de otros productos de oxidación además de $\mathbf{1}^\bullet$. El mismo resultado se obtiene al exponer al aire una solución de $\mathbf{1}^-$ en CH_2Cl_2 , según lo observado por espectroscopías UV-Visible e IR. Interesantemente, el espectro diferencia entre el espectro inicial, atribuido a $\mathbf{1}^-$, y el espectro final, correspondiente a los productos de oxidación de $\mathbf{1}^-$, muestra una banda bien definida a 1547 cm^{-1} , asignada a ν_{NO} en $\mathbf{1}^-$ en estado sólido. (Fig. 3.18, B).

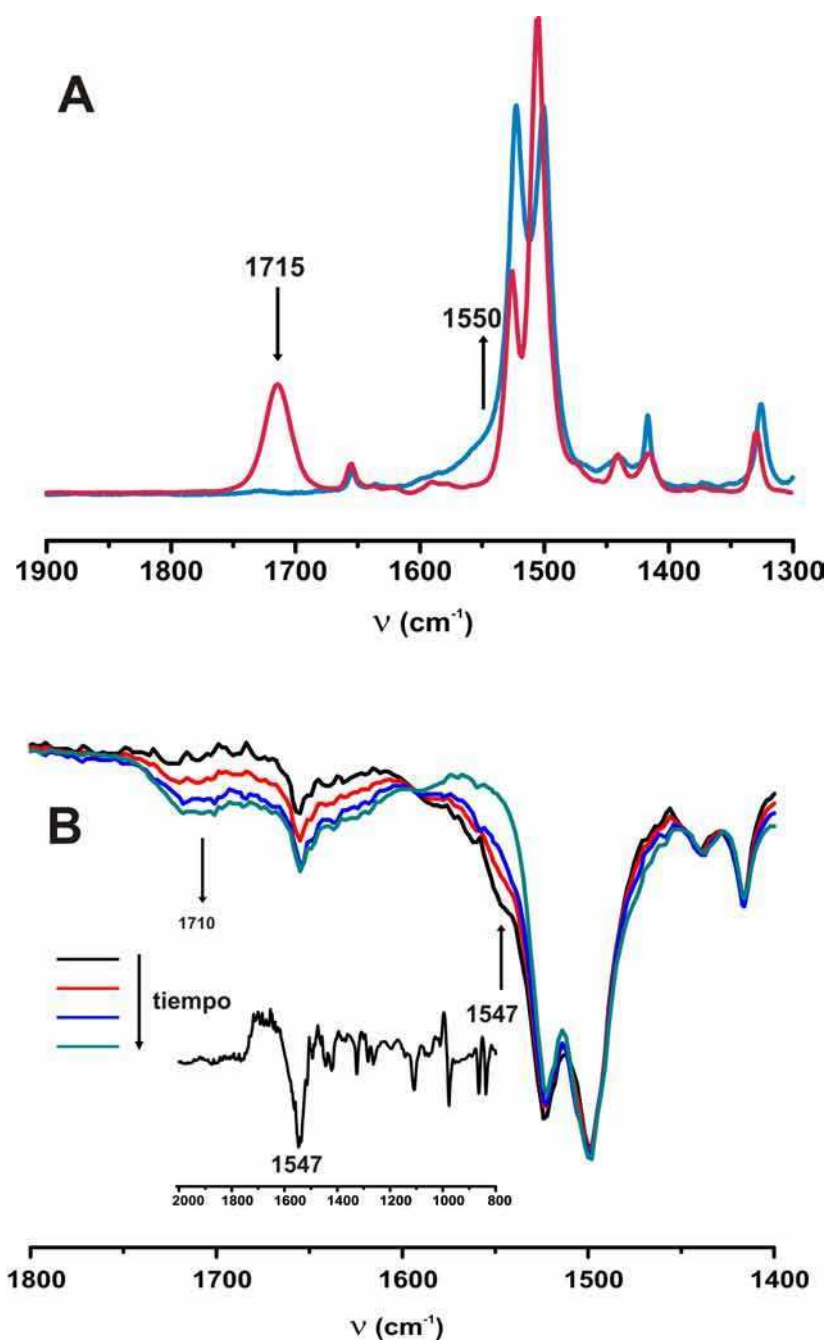


Figura 3.18: Espectros FTIR de $\mathbf{1}^\bullet$ (rojo) y $\mathbf{1}^-$ (azul) en CH_2Cl_2 (A), y de un film de $\mathbf{1}^-$ sólido (B) (negro:espectro inicial; aparte se muestra el espectro diferencia entre el espectro inicial y final).

La evidencia definitiva de la identidad de $\mathbf{1}^-$ se obtuvo midiendo el espectro de RMN ^{15}N del complejo enriquecido en ^{15}N , $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}(\text{TFFPBr}_8)^{15}\text{NO}]^-$ (Fig. 3.19), observándose una única señal a +790 ppm vs $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$, valor que está en el límite superior de complejos $\{\text{CoNO}\}^8$ previamente caracterizados.[62, 19]

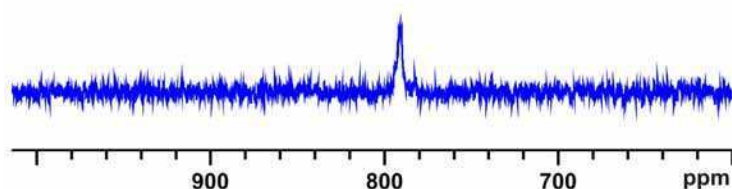


Figura 3.19: Espectro RMN ^{15}N de $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)^{15}\text{NO}]^-$ en CH_2Cl_2 .

La caracterización de un complejo $\{\text{MNO}\}^8$ deprotonado por RMN ^{15}N es fundamental dado que se carece de la prueba irrefutable de identidad de los complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados, que es la señal de HNO característica en el espectro RMN ^1H . [34] Sin duda debido a la alta inestabilidad de los complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ deprotonados, sólo recientemente se midió el espectro de RMN ^{15}N para uno de ellos, con un ligando no cíclico con cuatro átomos coordinantes de nitrógeno: dos de imina y dos pirrólicos (Fig. 3.20), obteniéndose una señal a +743 ppm vs $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$, [73] en muy buen acuerdo con el valor de +790 previamente reportado por nosotros. [74] Por otro lado, el complejo $\text{Mb}(\text{H}^{15}\text{NO})$ presenta una señal a +788 ppm vs $^{15}\text{NH}_4^+$ (valor que correspondería aproximadamente a +430 vs $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$), [40] lo que sugiere que la técnica de RMN ^{15}N podría ser útil para distinguir entre complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados y no protonados. Además, la observación de la señal en el espectro de RMN ^{15}N indica que $\mathbf{1}^-$ es diamagnético.

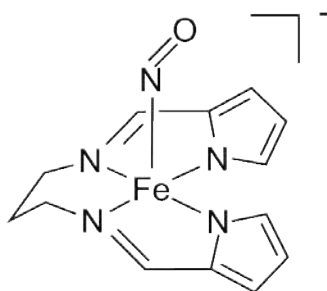


Figura 3.20: Complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ no porfirínico para el que se reportó el espectro de RMN ^{15}N .

3.2.5. Cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Se llevaron a cabo cálculos DFT para obtener más información de la estructura electrónica de $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$. Se realizó una optimización de la geometría de $\mathbf{1}^-$ en estado singlete y triplete, resultando el estado singlete más estable por 4,3 kcal/mol, consistente con la observación de la señal de RMN ^{15}N . El anillo de la porfirina está severamente distorsionado de la planaridad debido a los sustituyentes voluminosos bromuro (Fig. 3.21). Dicha distorsión fue observada en las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)(\text{py})_2$ y $\text{Fe}(\text{TPPBr}_8)\text{NO}$ (complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ previamente reportado, análogo a $\mathbf{1}^\bullet$ pero sin los sustituyentes fluoruro en los grupos fenilo).[65, 20]

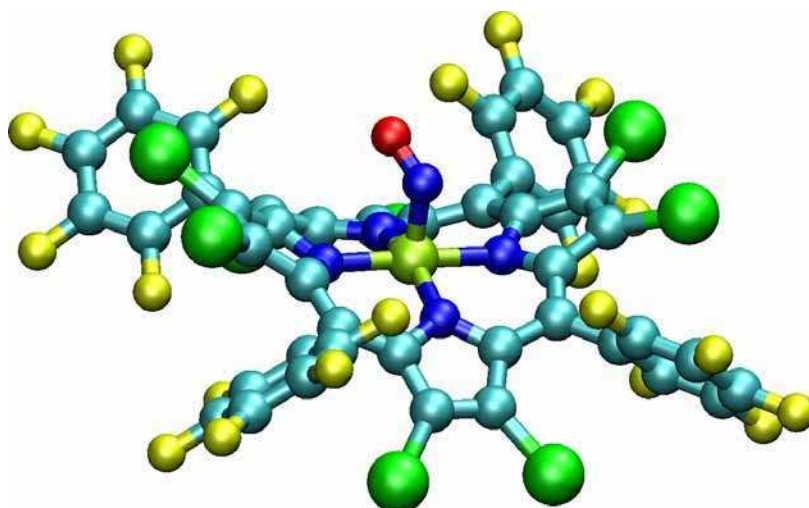


Figura 3.21: Estructura calculada de $\mathbf{1}^-$.

3.2.5.1. Parámetros de enlace de $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$

En la Tabla 3.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace relevantes para la estructuras calculadas de $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$, comparados con datos experimentales o calculados para otros complejos $\{\text{FeNO}\}^{7/8}$.

Como se ha observado para los varios complejos porfirínicos $\{\text{FeNO}\}^7$ pentacoordinados caracterizados estructuralmente la unidad FeNO en $\mathbf{1}^\bullet$ es angular con un ángulo aproximado de 144° . Asimismo, la distancia Fe-NO de $1,71 \text{ \AA}$ está en acuerdo con los datos experimentales para complejos similares.

Tabla 3.1: Distancias (Å) y ángulos (grados) de enlace seleccionados para las estructuras calculadas de $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$ y complejos $\{\text{FeNO}\}^{7/8}$ relacionados.

	d(NO)	d(FeN)	$\angle\text{FeNO}$	Ref.
$\{\text{FeNO}\}^7$				
$\mathbf{1}^\bullet{}^b$	1,182	1,711	144,4	este trabajo
Fe(TPPBr ₈)NO ^a	1,42	1,75	146	[20]
Fe(TPP)NO ^a	1,122	1,717	149,2	[58]
Fe(OEP)NO ^a	1,167	1,722	144,4	[75]
Fe(Porfina)NO ^b	1,185	1,705	146,0	este trabajo
$\mathbf{1}^-$ triplete ^b	1,188	1,702	144,3	este trabajo
$\{\text{FeNO}\}^8$				
$\mathbf{1}^-$ singulete ^b	1,201	1,790	122,7	este trabajo
Mb(HNO) ^a	1,24	1,82	131	[76]
[Fe(Porfina)NO] ^{-b}	1,211	1,778	123,1	este trabajo
[Fe(Porfina)(NH ₃)(NO)] ^{-b}	1,21	1,79	126	[56]

^aValores experimentales. ^bValores calculados.

Por otro lado, los valores experimentales de la distancia N-O muestran mayor variación, probablemente debido al desorden usualmente observado en las unidades FeNO angulares. Sin embargo, el valor de 1,18 Å calculado para la distancia N-O en $\mathbf{1}^\bullet$ está de acuerdo con valores calculados para otros complejos $\{\text{FeNO}\}^7$. Al reducir $\mathbf{1}^\bullet$ a la forma $\{\text{FeNO}\}^8$, $\mathbf{1}^-$, el enlace Fe-N se alarga considerablemente a 1,79 Å, el ángulo FeNO decrece hasta aproximadamente 123°, mientras que la distancia N-O aumenta a 1,20 Å, lo cual está de acuerdo con cálculos previos (en este caso no podemos comparar con datos experimentales ya que hasta el momento ninguno de los complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ deprotonados reportados ha sido caracterizado estructuralmente).

Los parámetros de enlace de $\mathbf{1}^-$ en estado triplete son marcadamente diferentes a los del estado singulete; de hecho, son muy similares a los de $\mathbf{1}^\bullet$. Nuestros resultados, en concordancia con cálculos previos, [57] indican que en el estado triplete del complejo $\mathbf{1}^-$, el electrón añadido se ubica en un orbital del ligando porfirinato, y entonces el complejo es mejor descrito como un centro de hierro(II) coordinado a un radical porfirinato, TFPPBr₈^{3-•}, y a un ligando neutro NO[•] (reducción centrada en el ligando porfirinato TFPPBr₈²⁻). De esta forma, el complejo $\mathbf{1}^-$ en estado triplete es un complejo $\{\text{FeNO}\}^7$, y los parámetros de enlace se encuentran en el rango observado para esos complejos. Dada la presencia de los sustituyentes fuertemente atractores, podríamos haber esperado una reducción centrada en el porfirinato para $\mathbf{1}^\bullet$; sin embargo, los resultados experimentales junto con los cálculos DFT indican

que el estado de $\mathbf{1}^-$ es singlete, en el cual el electrón añadido se aloja en orbitales asociados principalmente a la entidad FeNO.

3.2.5.2. Estructura electrónica de $\mathbf{1}^-$

Para desarrollar un modelo de enlace entre el hierro y los ligandos NO y TFPPBr_8^{2-} , consideraremos que el metal se encuentra en estado de oxidación II, de bajo espín, el ligando NO se encuentra reducido, es decir, como NO^- , y el ligando porfirinato se encuentra como TFPPBr_8^{2-} . La configuración electrónica del metal sería $[\text{d}_{xy}, \text{d}_{xz}, \text{d}_{yz}]^6$ o $[\text{d}_{x^2-y^2}, \text{d}_{xz}, \text{d}_{yz}]^6$ dependiendo del sistema de coordenadas elegido. [77] El HOMO y el LUMO para el ligando NO^- en estado singlete son π^*_h y π^*_v respectivamente (h = horizontal, v = vertical). Esta clasificación de los orbitales π^* del ligando cobra sentido al considerarlos en el complejo; el orbital horizontal está localizado en el plano Fe-N-O, mientras que el orbital vertical es perpendicular a dicho plano.

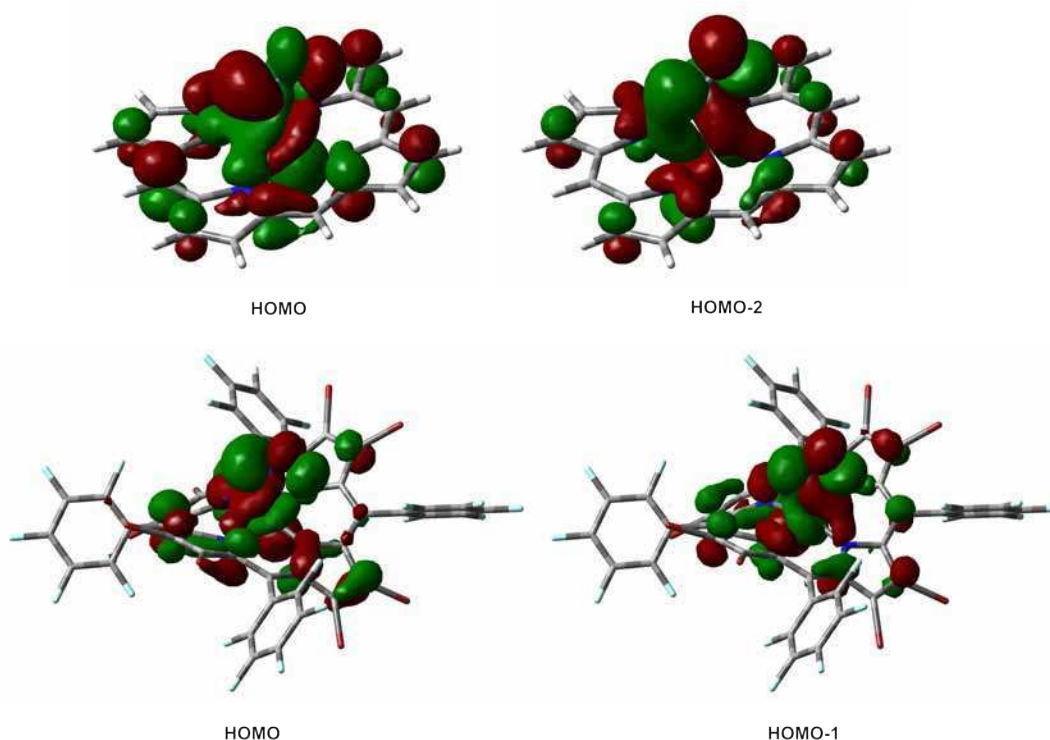


Figura 3.22: Orbitales moleculares frontera de $[\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}]^-$ (arriba) y de $\mathbf{1}^-$ (abajo), en los que se observa la interacción σ entre el Fe y el NO.

Se calculó la contribución de los orbitales de los fragmentos Fe(II), NO^- y $(\text{Porf})^{2-}$ en algunos orbitales moleculares relevantes de $\mathbf{1}^-$ y $[\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}]^-$ (Porf

= $C_{20}H_{12}N_4$, porfirinato no sustituido) (Tabla 3.2), con el objetivo de determinar la influencia de los sustituyentes atractores en la estructura electrónica.

Los orbitales HOMO y HOMO-1 de $\mathbf{1}^-$ (Fig. 3.22) reflejan un importante enlace σ a través de donación de densidad electrónica desde el orbital π^*_h doblemente ocupado de NO al orbital vacío d_{z^2} del hierro. Los orbitales moleculares equivalentes en $[Fe(Porf)NO]^-$ que reflejan este enlace σ son el HOMO y el HOMO-2 de este complejo (Fig. 3.22). La diferencia principal es que estos orbitales tienen menos contribución de orbitales del ligando porfirinato y mayor contribución de orbitales ocupados de NO o hierro con respecto a los orbitales de $\mathbf{1}^-$. Así, como es de esperar, el efecto de los sustituyentes atractores es mover densidad electrónica desde orbitales ocupados de hierro o NO a orbitales del ligando porfirinato.

Una contribución adicional al enlace Fe-NO en $\mathbf{1}^-$ está dada por retrodonación π de densidad electrónica desde los orbitales d_{xz} y d_{yz} ocupados del hierro al orbital π_v^* vacío de NO, como puede observarse en el orbital HOMO-3 de $\mathbf{1}^-$ (Fig. 3.23).

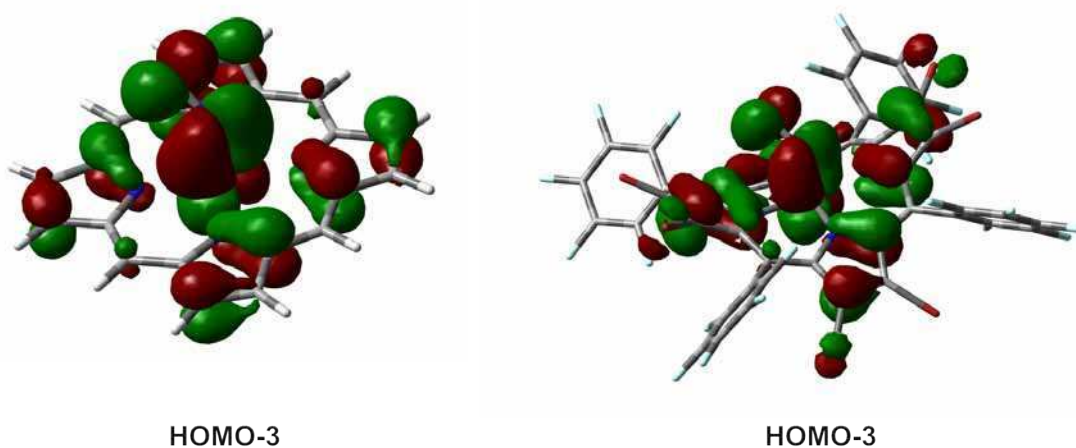


Figura 3.23: Orbitales moleculares frontera de $[Fe(Porf)NO]^-$ (izquierda) y de $\mathbf{1}^-$ (derecha), en los que se observa la interacción π entre el Fe y el NO.

Una vez más, al comparar con el orbital molecular equivalente de $[Fe(Porf)NO]^-$ (Fig. 3.23 y Tabla 3.2), se observa una mayor contribución de orbitales del ligando porfirinato en $\mathbf{1}^-$, consistente con la reducción de la interacción π entre Fe y NO, debido a la competencia por densidad electrónica del anillo deficiente.

El efecto de los sustituyentes atractores de electrones en el enlace Fe-NO se hace evidente en las distancias Fe-NO y N-O calculadas (Tabla 3.1). El enlace Fe-N resulta un poco más largo en $\mathbf{1}^-$ que en $[Fe(Porf)NO]^-$, mientras que el enlace N-O es un poco más corto, debido a la disminución de la retrodonación π , como

se discutió anteriormente. Por otro lado, el enlace promedio Fe-Np (Np = átomo de nitrógeno del anillo porfirínico) entre el hierro y los átomos de nitrógeno pirrólicos es menor en $\mathbf{1}^-$ que en $[\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}]^-$, poniendo de manifiesto una vez más la mayor competencia del anillo por la interacción con el hierro en $\mathbf{1}^-$.

Tabla 3.2: Contribución porcentual de los orbitales de los fragmentos Fe(II), NO^- y $(\text{Porf})^{2-}$ en algunos orbitales moleculares relevantes de $\mathbf{1}^-$ y $[\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}]^-$.

		Porfirina	NO	Fe				
				d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
$[\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}]^-$	HOMO	21	25	23	29	0	0	0
	HOMO-1	7	1	0	2	0	0	90
	HOMO-2	14	31	11	38	0	0	4
	HOMO-3	19	21	0	0	59	0	0
$\mathbf{1}^-$	HOMO	28	27	22	9	13	0	0
	HOMO-1	24	23	9	16	17	10	0
	HOMO-2	12	3	1	0	4	78	1
	HOMO-3	35	15	0	28	21	0	1

A fin de determinar la influencia de diferentes coligandos en la estructura electrónica de un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$, en la Tabla 3.3 se muestran parámetros relacionados con el enlace en la unidad FeNO para $\mathbf{1}^-$, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$, y $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$, complejo que se mostró en la Fig. 3.9, que posee un ligando macrocíclico alifático. Como puede verse, la diferencia en los parámetros de la tabla es mucho mayor entre $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ y los dos complejos porfirínicos, que entre estos dos últimos entre sí, lo que indica que la estructura electrónica de la entidad FeNO se ve mucho más afectada por la naturaleza del coligando (macrociclo porfirínico vs. macrociclo alifático) que por la naturaleza de los sustituyentes periféricos en el anillo porfirínico. Por otro lado, al reducir el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ a $\{\text{FeNO}\}^8$, los cambios en la distancia de enlace N-O, la frecuencia de estiramiento N-O o la carga en la entidad NO son mucho mayores para el complejo no hémico que para los sistemas porfirínicos, lo que indica que en estos últimos la reducción está menos centrada en el ligando NO. Notablemente, el ángulo Fe-N-O es aproximadamente 120° en los tres complejos $\{\text{FeNO}\}^8$, lo que sugiere que este parámetro no es muy sensible a la distribución de densidad electrónica en la entidad MNO, en acuerdo con la predicción de Enemark y Feltham. [7] En conclusión, la descripción límite de $\mathbf{1}^-$ y de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ como complejos de hierro II con un ligando NO^- ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^-$) no es representativa de la estructura electrónica real, que resulta intermedia entre $\text{Fe}^{\text{II}}\text{NO}^-$ y $\text{Fe}^{\text{I}}\text{NO}^\bullet$, debido a la importante donación σ desde el NO al metal, favorecida por los ligandos por-

firínicos aceptores, y más pronunciada aún en $\mathbf{1}^-$. Este resultado está de acuerdo con los cálculos del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ $[\text{Fe}(\text{Porf})(1\text{-MeIm})\text{NO}]^-$ hechos por Lehnert y colaboradores. [57] En cambio, la estructura electrónica del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ no hémico $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ resulta más acorde con la descripción límite $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$. Por otro lado, el cambio en la carga del hierro para la conversión $\{\text{FeNO}\}^{7\rightarrow 8}$ es menor que el observado en la carga de NO, y similar para los tres complejos. Esto no contradice las distintas descripciones de los complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ como $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$ para $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ y parcialmente $\text{Fe}^I\text{NO}^\bullet$ para los complejos porfirínicos, dado que análogamente, los precursores $\{\text{FeNO}\}^7$ son mejor descriptos principalmente como $\text{Fe}^{II}\text{NO}^\bullet$ en $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ y con cierto grado de Fe^INO^+ en los complejos porfirínicos.

Tabla 3.3: Algunos parámetros de $\mathbf{1}^-$, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ y $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ que revelan la diferencia de sus estructuras electrónicas.

	$\mathbf{1}^-$	$[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$	$\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ [15]
$d(\text{NO})$ (pm) ^b	120,1	121,1	126,1
$\Delta d(\text{NO})$ (pm) ^a	1,9	2,4	5,7
$\angle\text{FeNO}$ (grados) ^b	122,7	123,2	122,4
$\Delta \angle\text{FeNO}$ (grados) ^a	-21,7	-18,6	-18,2
ν_{NO} (cm^{-1}) ^c	1547 ^d	1496 ^e	1271 ^f
$\Delta \nu_{\text{NO}}$ (cm^{-1}) ^a	-165	-185	-336
carga de NO ^b	-0,134	-0,209	-0,672
Δ carga de NO ^a	-0,146	-0,185	-0,442
carga de Fe ^b	0,552	0,563	0,882
Δ carga de Fe ^a	-0,103	-0,130	-0,123

^a Δ se refiere a la diferencia entre el valor del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ y el valor del correspondiente precursor $\{\text{FeNO}\}^7$. ^bValores calculados. ^cValores experimentales. ^dEn estado sólido. ^eEn CH_2Cl_2 . ^fEn CH_3CN .

Finalmente, si bien una diferencia adicional entre los dos complejos porfirínicos considerados aquí y el complejo $\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})$ es que este último es hexacoordinado, mientras que los primeros son pentacoordinados, cálculos previos para $[\text{Fe}(\text{Porf})(1\text{-MeIm})\text{NO}]^-$ sugieren que la estructura electrónica es poco afectada por la presencia del sexto ligando en complejos $\{\text{FeNO}\}^8$, [57] a diferencia de lo observado para complejos $\{\text{FeNO}\}^7$. [23, 24] Esto es consistente teniendo en cuenta que en los complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ el efecto *trans* labilizante es muy fuerte, por lo que la interacción con el sexto ligando es muy débil.

Por otro lado, a finales de 2011, cuando ya habíamos publicado parte de los resultados de este capítulo, [74] apareció un artículo reportando la síntesis y ca-

racterización del complejo {FeNO}⁸ no porfirínico, mostrado anteriormente en la Fig 3.20. Este complejo {FeNO}⁸ se obtuvo por reducción del precursor {FeNO}⁷ con decametilcobaltoceno, Co(Cp*)₂, pudo aislarse y se caracterizó por espectroscopias UV-Vis, RMN ¹H y ¹⁵N, IR y Mössbauer. A diferencia del complejo no hémico Fe(NO)(cyclam-ac), la estructura electrónica resultó intermedia entre Fe^{II}NO⁻ y Fe^INO[•], consistente con el ligando tipo pirrólico del complejo, por lo que puede considerarse un modelo de complejos {FeNO}⁸ hémicos, consistente con la señal de ν_{NO} relativamente alta (1604 cm⁻¹) observada. [73]

3.2.6. Reactividad de $\mathbf{1}^-$ frente a ácidos: inestabilidad del complejo {FeNO}⁸ protonado

Probablemente una de las reacciones más “sencillas” de $\mathbf{1}^-$ sea con un ácido para dar el complejo {FeNO}⁸ protonado (HNO coordinado a un centro de Fe(II)), el cual fue postulado en las reducciones catalíticas de nitrito a amoníaco o de óxido nítrico a óxido nitroso en bacterias y hongos (sección 3.1.2). Sin embargo, al llevar a cabo la reacción de $\mathbf{1}^-$ con ácido tríflico en diclorometano, se produjo la reoxidación cuantitativa al complejo $\mathbf{1}^\bullet$, según se observó por espectroscopías IR y UV-Vis (Fig. 3.24). Evidentemente el complejo de HNO pentacoordinado no resulta estable, descomponiéndose en $\mathbf{1}^\bullet$ e hidrógeno, ecuación 3.17, tal como se observó para Fe(TPP)HNO, detéctandose un equivalente de gas hidrógeno por cromatografía gaseosa. [16]



Por otro lado, no hubo reacción entre $\mathbf{1}^-$ y un equivalente de ácido acético. Sin embargo, con un exceso de este ácido (aproximadamente 10.000 equivalentes), también se logró la reoxidación cuantitativa de $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^\bullet$.

Esta reacción ha sido reportada previamente para [Fe(TPP)NO]⁻ con fenol como fuente de protones. [16] La influencia de los sustituyentes atractores de electrones en la porfirina se evidencia una vez más en esta reactividad. La carga negativa en la entidad NO es mucho menor (en módulo) en $\mathbf{1}^-$ que en [Fe(TPP)NO]⁻ (-0,13 vs -0,21, Tabla 3.3), lo que es consistente con el requerimiento de un ácido mucho más fuerte para lograr la oxidación de $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^\bullet$. Por otro lado, esto se traduce en una mayor estabilidad de $\mathbf{1}^-$ con respecto a [Fe(TPP)NO]⁻, dado que la inestabilidad de este último complejo en CH₂Cl₂ se atribuyó a su reacción con trazas de agua en el

solvente, dando el complejo oxidado, según la reacción de la ecuación 3.17 con H₂O como fuente de protones. [16]

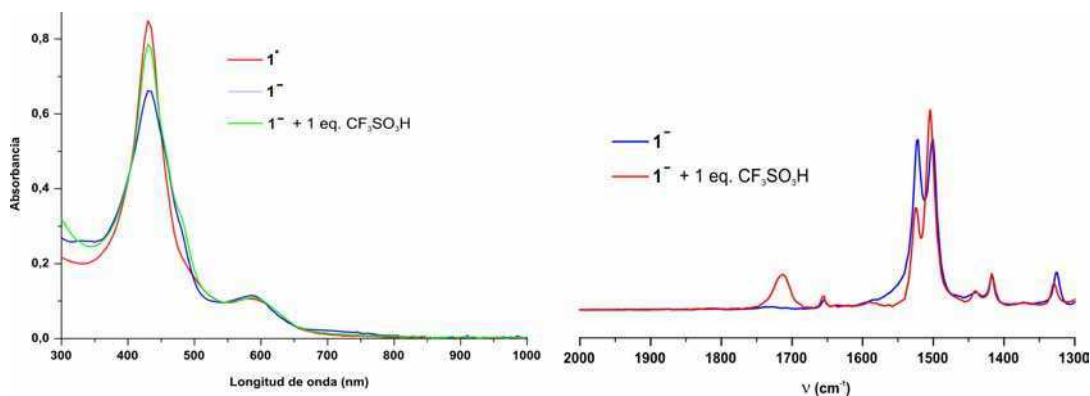


Figura 3.24: Cambios observados en UV-Visible e IR después del agregado de 1 eq. de ácido tríflico a 1⁻ en CH₂Cl₂.

Buscando el origen de la inestabilidad de complejos {Fe(Porf)NO}⁸ protonados

Notablemente todos los complejos de HNO reportados son con metales d⁶ y hexacoordinados. [34] Sólo tres han sido caracterizados estructuralmente: OsCl₂(CO)(HNO)(PPh₃)₂, [78] IrHCl₂(HNO)(PPh₃)₂ [79] y Ru(HNO)(pybuS₄) [67] (pybuS₄ = 2,6-bis(2-mercapto-3,5-di-tertbutilfeniltio)dimetilpiridina, un ligando quelante pentadentado). Además la prueba irrefutable de la identidad de complejos de HNO está dada por la señal característica en el espectro RMN ¹H a campos bajos (alrededor de 15 ppm para los complejos porfirínicos y 20-30 ppm para los no porfirínicos), que se convierte en un doblete en los derivados enriquecidos en ¹⁵N con una J_{NH} típica de alrededor de 70 Hz. Otra señal característica de estos complejos es la frecuencia de estiramiento N-O en IR, alrededor de 1350-1500 cm⁻¹. [34]

Hasta el año 2004, los aductos de HNO reportados comprendían metales de la segunda y tercera serie de transición (Re(I), Ru(II), Os(II), Ir(III)) con coligandos no porfirínicos, aparte del aducto hémico Mb(HNO), particularmente estable sin duda debido al entorno proteico. Hasta ese momento parecía entonces que la estabilidad de complejos de HNO estaba limitada a metales de la segunda y tercera serie de transición en entornos no porfirínicos, resultando Mb(HNO) una excepción justificada debido al soporte del entorno proteico. Aparte de Mb(HNO) y los aductos con otras globinas reportados más recientemente, hay un solo complejo de HNO porfirínico reportado hasta el momento, Ru(TTP)(HNO)(1-MeIm), bien caracteri-

zado por espectroscopías IR y RMN ^1H ; la señal de HNO en el espectro RMN ^1H y la frecuencia de estiramiento N-O en IR resultaron similares a las obtenidas para Mb(HNO), confirmando la identidad del complejo en ausencia de estructura cristalina. [66] Por otro lado, más recientemente, en 2009, se reportó la obtención de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{HNO}]^{3-}$, suficientemente estable para ser bien caracterizado en solución acuosa (IR, RMN ^1H , Raman, UV-Vis), incluyendo la determinación del pKa de HNO coordinado. [64] Estos hallazgos mostraron que la estabilidad de complejos de HNO con ligandos porfirínicos y/o metales de la primera serie es posible también, aun prescindiendo de un entorno proteico. Entonces, la pregunta interesante que surge es cuál es el factor determinante en la estabilidad de un complejo de HNO.

Recientemente, se ha publicado un artículo que aborda este problema realizando cálculos DFT para complejos $\text{M}(\text{Porfina})(5\text{-MeIm})\text{HNO}$, [80] donde M es un metal de los grupos 7, 8 y 9 de las tres series de transición, en estado de oxidación formal +1, +2 y +3 respectivamente (configuración d^6) y 5-MeIm es 5-metilimidazol. En ese trabajo, se calculó la diferencia de energía libre (ΔG) para la reacción de formación del complejo de HNO para los metales mencionados; la reacción resultó favorable para todos los metales ($\Delta G < 0$), obteniéndose una tendencia clara: la estabilidad del complejo de HNO se incrementa (ΔG disminuye) de derecha a izquierda en un período o de arriba hacia abajo en un grupo, como se muestra en la Fig. 3.25. [80]

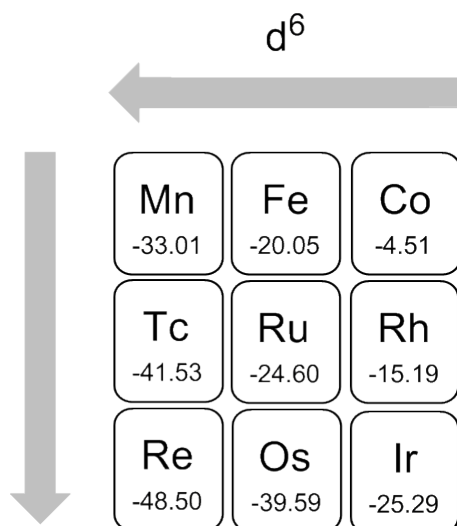


Figura 3.25: Energías libres de formación (Kcal/mol) de complejos $\text{M}(\text{Porfina})(5\text{-MeIm})\text{HNO}$.

Esta tendencia es previsible considerando que la componente principal al enlace en estos complejos es una retrodonación de densidad electrónica desde orbitales d

ocupados del metal al orbital antiligante vacío del ligando HNO; cuanto menor sea el estado de oxidación del metal o mayor el número de la serie de transición, mayor será la capacidad de retrodonación.

Ahora bien, la causa de la distinta estabilidad observada en los complejos $M(\text{Porf})\text{HNO}$ para $M = \text{Fe}$ y Ru no parece tener que ver con el hecho de que el ligando HNO se una un poco más fuertemente a Ru que a Fe sino más bien con la diferente fuerza del enlace H-NO. Como se mencionó anteriormente, si bien se ha logrado obtener un complejo de HNO porfirínico de rutenio, los análogos de hierro (con TPP o TFPPBr₈) resultan inestables, oxidándose a $\{\text{FeNO}\}^7$, lo que implica la ruptura del enlace H-NO. El hecho de que todos los complejos de HNO conocidos sean hexacoordinados nos llevó a considerar la falta de un sexto ligando trans a HNO como posible causa de la inestabilidad de $\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}$ ($\text{Porf} = \text{TPP}$ o TFPPBr_8). Revisando la literatura con esta idea en mente, efectivamente encontramos antecedentes del rol del sexto ligando en la estabilización de complejos de HNO. Por ejemplo, el complejo pentacoordinado $\text{OsCl}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ reacciona con HCl para dar el complejo de HNO hexacoordinado $\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{HNO})(\text{PPh}_3)_2$ mientras que la reacción con un ácido proveniente de un anión débilmente coordinante, como HBF_4 , da una mezcla de productos en la que no se encuentra un complejo de HNO. [78] Análogamente, la reacción de HCl con *trans*- $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ o ciclohexilo) resulta en la protonación formal del ligando NO y la adición de cloruro al metal, dando el complejo de HNO *cis,trans*- $\text{ReCl}(\text{CO})_2(\text{HNO})(\text{PR}_3)_2$, mientras que la reacción de *trans*- $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Ph}_3)_2$ con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ resulta en la protonación del metal dando $[\textit{trans,trans}\text{-ReH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{Ph}_3)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. [81] Otra evidencia de la mayor estabilidad de la unión H-NO en complejos de HNO hexacoordinados que en los análogos pentacoordinados proviene del resultado obtenido en la reacción de NO^\bullet con los complejos pentacoordinados $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$). Inicialmente se forma un complejo nitrosilado $\text{MHCl}(\text{NO})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que reacciona mediante una transferencia de hidrógeno bimolecular para dar cantidades equimolares del aducto de HNO hexacoordinado $\text{MHCl}(\text{HNO})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ y el complejo nitrosilado pentacoordinado $\text{MCl}(\text{NO})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. [82]

Para analizar el efecto del sexto ligando en la estabilidad de complejos de HNO, realizamos cálculos DFT para los complejos $\{\text{MNO}\}^8$ hexa y pentacoordinados $M(\text{Porf})(1\text{-MeIm})(\text{HNO})$, $M(\text{Porf})(\text{HNO})$ ($M = \text{Fe}$ y Ru , $\text{Porf} = \text{Porfina}$, TPP o TFPPBr₈), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{HNO}]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{HNO}]^{2-}$ así como para los correspondientes complejos oxidados $\{\text{MNO}\}^7$ hexa y pentacoordinados, $M(\text{Porf})(1\text{-MeIm})(\text{NO})$, $M(\text{Porf})(\text{NO})$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$. La Tabla 3.4 muestra la diferen-

cia de energía calculada entre el complejo $\{\text{MNO}\}^8$ de HNO y su correspondiente complejo $\{\text{MNO}\}^7$, que permite evaluar la fuerza del enlace H-NO, la cual estará en relación directa con la tendencia del complejo de HNO a oxidarse dando el complejo $\{\text{MNO}\}^7$ e hidrógeno, reacción responsable de la inestabilidad de $\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}$ ($\text{Porf} = \text{TPP}$ y TFPPBr_8), ecuación 3.17.

Tabla 3.4: Diferencias de energía calculadas (Kcal/mol) entre complejos $\{\text{MNO}\}^7$ hexa o pentacoordinados y los correspondientes complejos $\{\text{MNO}\}^8$ protonados hexa o pentacoordinados

	ΔE (Kcal/mol)
$[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{HNO}]^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$	353,3
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{HNO}]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	369,3
$\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO} \rightarrow \text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}$	363,3
$\text{Fe}(\text{Porf})(1\text{-MeIm})\text{HNO} \rightarrow \text{Fe}(\text{Porf})(1\text{-MeIm})\text{NO}$	371,0
$\text{Fe}(\text{TPP})\text{HNO} \rightarrow \text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$	361,0
$\text{Fe}(\text{TPP})(1\text{-MeIm})\text{HNO} \rightarrow \text{Fe}(\text{TPP})(1\text{-MeIm})\text{NO}$	370,5
$\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{HNO} \rightarrow \text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$	362,9
$\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)(1\text{-MeIm})\text{HNO} \rightarrow \text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)(1\text{-MeIm})\text{NO}$	370,3
$\text{Ru}(\text{Porf})\text{HNO} \rightarrow \text{Ru}(\text{Porf})\text{NO}$	369,5
$\text{Ru}(\text{Porf})(1\text{-MeIm})\text{HNO} \rightarrow \text{Ru}(\text{Porf})(1\text{-MeIm})\text{NO}$	374,4

Vemos que para todos los sistemas, la estabilidad relativa del complejo $\{\text{MNO}\}^8$ de HNO con respecto al complejo $\{\text{MNO}\}^7$ de NO^\bullet es 5-15 kcal/mol mayor para los complejos hexacoordinados que para los pentacoordinados. Es decir, el cálculo confirma nuestra hipótesis de que los complejos de HNO hexacoordinados son menos propensos a la ruptura homolítica del enlace H-NO, apoyada por las evidencias experimentales mencionadas más arriba. Los cálculos también predicen que el enlace H-N es más fuerte en $\text{Ru}(\text{Porf})\text{HNO}$ que en $\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}$, en acuerdo con lo encontrado experimentalmente. Finalmente, para el sistema pentacianoferrato también hay un resultado experimental consistente con el resultado calculado (15 kcal/mol de estabilización de la unión H-NO en el aducto hexacoordinado con respecto al análogo pentacoordinado). En la búsqueda de las condiciones óptimas de obtención del complejo estable $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{HNO}]^{3-}$ se encontró que a valores de pH menores a 5, el agregado de 2 equivalentes del reductor de dos electrones ditionito de sodio al precursor $\{\text{FeNO}\}^6$ no producía el complejo de HNO buscado, sino que se observaba el complejo pentacoordinado $\{\text{FeNO}\}^7$ como producto principal. [83] Se sabe que a esos pHs, el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ no es estable a la labilización del ligando CN^- en posición *trans*, dando el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$

pentacoordinado $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$. Entonces podemos interpretar el resultado de la reacción con ditionito a valores de pH menores a 5 como la formación inicial del complejo pentacoordinado $\{\text{FeNO}\}^8 [\text{Fe}(\text{CN})_4\text{HNO}]^{2-}$ y su posterior reoxidación al complejo $\{\text{FeNO}\}^7 [\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$, que es el producto final observado.

Como conclusión importante de esta parte podemos decir que del análisis crítico de los resultados experimentales en relación a la obtención de distintos complejos de HNO reportados junto con los cálculos aquí realizados pudimos establecer el rol del sexto ligando en la estabilización de complejos de HNO. Estos resultados deberían considerarse como punto de partida en los futuros intentos de obtención de complejos de HNO de porfirinas de hierro, aún elusivos.

3.3. Parte Experimental

Consideraciones generales

La porfirina de partida, 5,10,15,20-[Tetrakis-(pentafluorofenil)]porfirina (TFPPH₂) fue comprada a Frontier Scientific y usada tal cual se recibió. Todos los demás reactivos se usaron tal cual se recibieron, excepto Co(C₅H₅)₂ (C₅H₅ = Cp), adquirido en Sigma-Aldrich, el cual fue purificado por sublimación. Todos los solventes fueron destilados y secados de acuerdo a los procedimientos establecidos, como se comentó en el Capítulo 2. El Co(Cp)₂ es un reductor fuerte, y es sensible al oxígeno y la humedad, por lo que se debe manipular en condiciones estrictas de atmósfera inerte.

Síntesis

Fe^{III}(TFPPBr₈)Cl

La porfirina TFPPBr₈H₂ y su complejo de hierro(III), Fe^{III}(TFPPBr₈)Cl, fueron sintetizados de acuerdo a procedimientos descritos en literatura, aunque con algunas modificaciones menores. En un procedimiento típico se partió de 500 mg de TFPPH₂. El primer paso, la inserción de Zn²⁺ no se llevó a cabo siguiendo el procedimiento habitual de reflujo en dimetilformamida (DMF), ya que encontramos un reporte indicando que tal procedimiento resulta en el reemplazo de los cuatro átomos de flúor en la posición para de los grupos fenilo, por grupos dimetilamino, N(CH₃)₂ (sustitución nucleofílica aromática). En cambio, el uso de CH₃CN seco mejoró considerablemente el rendimiento de reacción. La reacción fue realizada en atmósfera inerte para evitar la oxidación de la porfirina, y se monitoreó por UV-Visible y cromatografía en capa delgada (CCD). Una vez completa (alrededor de 6 horas a reflujo), el solvente se evaporó en vacío y el producto se extrajo con CH₂Cl₂ o CHCl₃, se filtró para eliminar la sal de Zn²⁺, y se evaporó el solvente en vacío.

El segundo paso, la reacción de bromación, se llevó a cabo en CH_3OH seco, bajo nitrógeno, a reflujo. El rendimiento es afectado considerablemente por el tiempo de reacción, disminuyendo considerablemente para largos tiempos. Después de 1 hora, se detuvo la reacción agregando agua fría, resultando en la precipitación del producto, $\text{Zn}(\text{TFPPBr}_8)$. El sólido se disolvió en CH_2Cl_2 o CHCl_3 , se realizó una extracción con agua, se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 , se filtró y se eliminó el solvente en vacío. El producto se purificó por cromatografía en columna (fase fija: alúmina neutra, fase móvil: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 5%), recolectando la segunda fracción eluida, correspondiente a $\text{Zn}(\text{TFPPBr}_8)$. En el tercer paso de síntesis, se removió el Zn^{2+} burbujeando HCl a una solución de $\text{Zn}(\text{TFPPBr}_8)$ en CH_2Cl_2 o CHCl_3 a temperatura ambiente hasta que se completó la reacción (algunos minutos) según se concluyó por CCD y espectroscopía UV-Visible. La solución resultante de $\text{TFPPBr}_8\text{H}_2$ se lavó con solución acuosa de NaHCO_3 y agua, se secó sobre Na_2SO_4 , y el solvente se eliminó en vacío. La inserción de hierro se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, en DMF, calentando a no más de 90°C para evitar la reacción de sustitución nucleofílica no deseada, mencionada anteriormente. Una vez que se completó la reacción, según se concluyó por CCD y espectroscopía UV-Visible, la porfirina de hierro(II) se extrajo al aire con CH_2Cl_2 , se lavó con HCl acuoso, con solución saturada de NaCl , finalmente con agua, se secó sobre Na_2SO_4 , y el solvente se eliminó en vacío, obteniéndose el complejo de hierro(III), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ (rendimiento global de aproximadamente 95 %).

$\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ ($\mathbf{1}^\bullet$)

Este complejo fue preparado por nitrosilación reductiva de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ con NO (g). Se burbujeó NO (g) (generado por cualquiera de los dos métodos de la Sección 2.1.3) en una solución de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ (50 mg; 0,03 mmol) en aproximadamente 10 mL de CH_2Cl_2 y 5 mL de CH_3OH .

Las soluciones diluidas de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$ son amarillo-amarronadas, mientras que las de $\mathbf{1}^\bullet$ son amarillo-verdosas. La reacción fue monitoreada por espectroscopía UV-Visible, observando el marcado cambio en las bandas de Soret de 402-440 a 430 nm. Cuando la reacción resultó completa, el solvente se eliminó al vacío. Si bien en exceso de NO la conversión fue completa (desaparición total de las bandas a 402-440 nm para dar la banda en 430 nm), al tomar el espectro UV-Visible del sólido secado al vacío se observó bastante porfirinato sin nitrosilar, por lo que fue necesario purificar el producto por cromatografía en columna. La columna se llevó

a cabo dentro de una caja de guantes o rápidamente al aire, protegiendo la solución colectada de la luz; la fase fija fue alúmina ácida, y la fase móvil CH_2Cl_2 . La primera fracción eluida corresponde al producto nitrosilado, $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ (**1**[•]), y la segunda a la porfirina de Fe(III), en su forma de oxodímero, $(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8))_2\text{O}$. La fracción correspondiente a **1**[•] se evaporó y el sólido obtenido se seco al vacío. Rendimiento: 0,030 g (60 %). Análisis elemental, calculado para $\text{C}_{44}\text{N}_5\text{OFeBr}_8\text{F}_{20}$: C, 31,28; H, 0; N, 4,15. Encontrado: C, 31,2; H, 0; N, 4,3. UV-Visible (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ($\epsilon/10^4$): 430 (10,6), 580 (1,37). IR (cm^{-1}) (pastilla de KBr): $\nu_{\text{NO}} = 1726$, corrimiento isotópico para el compuesto marcado **1**-¹⁵NO: -31.

$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$ (**1**⁻)

El reductor de un electrón utilizado, $\text{Co}(\text{Cp})_2$ (cobaltoceno) fue purificado por sublimación, para lo cual, el sólido fue calentado a no más de 60°C , en vacío ($\leq 0,1$ mmHg), depositándose en un tubo refrigerante dentro de un tubo de Schlenk. Una vez sublimado, el tubo se introdujo en una caja de guantes, y el sólido sublimado fue recolectado bajo atmósfera inerte y almacenado a -30°C en la caja. En un experimento de reducción típico, se preparó una solución de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ de concentración conocida, disolviendo 10 mg del sólido sublimado en CH_2Cl_2 , dentro de la caja o usando material de Schlenk, llevando a un volumen final de 1 mL. Se agregó un equivalente de la solución del reductor recién preparada a una solución de 8 mg de **1**[•] en aproximadamente 100 μL de CH_2Cl_2 . El producto precipitó por el agregado de 3 mL de n-hexano frío; el sólido fue separado por centrifugación y secado al vacío. Rendimiento: 90 %. Análisis elemental, calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{10}\text{N}_5\text{OFeBr}_8\text{F}_{20}\text{Co}$: C, 34,52; H, 0,54; N, 3,73. Encontrado: C, 34,6; H, 0,7; N, 3,6. UV-Visible (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ($\epsilon/10^4$) = 430 (8,14), 580 (1,65). IR (cm^{-1}) (film sólido o en CH_2Cl_2): $\nu_{\text{NO}} = 1550$, hombro. RMN ¹H (ppm) (CD_2Cl_2 - CH_2Cl_2): 4,94 (singulete ancho, 10 H, $[\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}]^+$). RMN ¹⁵N (ppm) (CD_2Cl_2 - CH_2Cl_2): +790 (singulete ancho) (vs CH_3NO_2).

1[•]- y **1**⁻-¹⁵NO

$\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)^{15}\text{NO}$ (**1**^{•-15}NO) fue preparado de la misma forma que el complejo con abundancia natural, usando ¹⁵NO (g) obtenido a partir de $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$, por el método B de la Sección 2.1.3) pero utilizando menor cantidad de reactivos, en un generador más chico. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}]^-$ (**1**⁻¹⁵NO) fue preparado de manera análoga a la del compuesto con abundancia natural, partiendo de **1**^{•-15}NO.

Instrumentación y mediciones

Las diferentes medidas fueron realizadas utilizando la instrumentación y los protocolos descritos en forma general en el Capítulo 2, por lo que aquí sólo se aclararán detalles específicos.

Espectro RMN ^1H de $\mathbf{1}^-$

Los soluciones para los espectros RMN ^1H y ^{15}N fueron preparadas disolviendo $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 en la caja de guantes. A esa solución se le agregó 1 equivalente de solución de $\text{Co}(\text{Cp})_2$, agregando posteriormente aproximadamente 25 % de CD_2Cl_2 , obteniéndose una concentración final de $\mathbf{1}^-$ aproximada de 30 mM. La señal de CH_2Cl_2 fue suprimida. La Fig. 3.26 muestra el espectro RMN ^1H obtenido entre 0 y 12 ppm, en el que se observa un singulete ancho a 4,94 ppm correspondiente a los 10 H del contraión esperado para $\mathbf{1}^-$, $[\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}]^+$. El espectro también fue medido entre -5 y 30 ppm sin observarse ninguna otra señal. Las señales a 5,55-5,19 ppm corresponden a los satélites de la señal suprimida de CH_2Cl_2 . Las señales a 2,96-2,86 ppm corresponden a los grupos metilo de dimetilformamida (DMF) remanente, proveniente de la síntesis de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)\text{Cl}$.

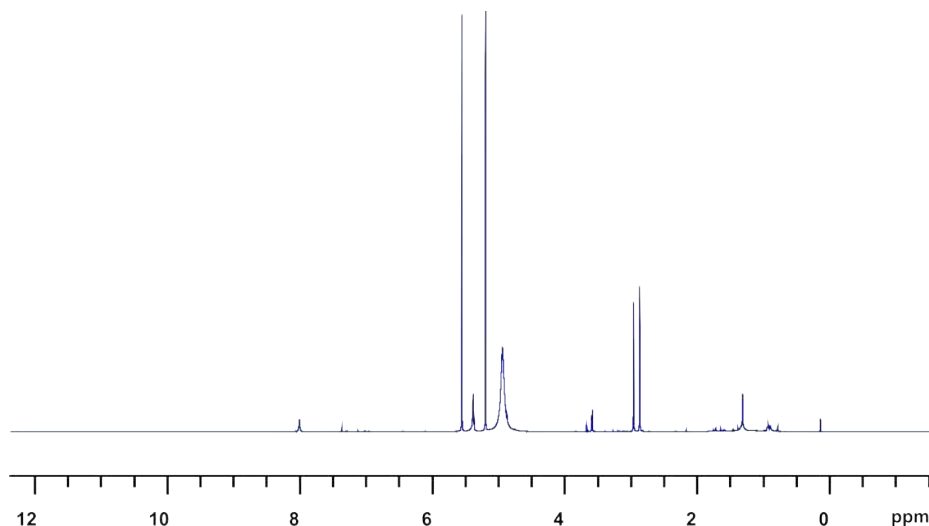


Figura 3.26: Espectro de RMN ^1H de $\mathbf{1}^-$.

Oxidación de $\mathbf{1}^-$ con $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+[\text{PF}_6]^-$ o ácido tríflico monitoreada por UV-Vis e IR

Se prepararon soluciones frescas de $\mathbf{1}^-$ en CH_2Cl_2 (por agregado de 1 equivalente de una solución fresca de cobaltoceno a $\mathbf{1}^\bullet$) en concentraciones típicas de UV-Visible

e IR (10^{-2} mM y 10 mM respectivamente). En el experimento de UV se midió la solución confirmando que la reducción fue exitosa y posteriormente se agregó 1 equivalente del oxidante, observando para ambos reactivos la conversión completa a $\mathbf{1}^\bullet$. La Fig. 3.27 muestra el resultado obtenido por espectroscopía UV-Visible. La banda intensa a 263 nm corresponde al contraión cobaltocinio. El hombro a 470 nm (espectro rojo) se debe a una pequeña cantidad de un producto de la oxidación de $\mathbf{1}^-$ con aire.

Para los experimentos de IR se tomó una pequeña alícuota de la solución concentrada y se diluyó a una concentración de UV-Visible, para medir el espectro y chequear que la reducción fue exitosa. Posteriormente, se agregó 1 equivalente del oxidante a la solución concentrada y se midió el espectro IR, observando la banda intensa a 1715 cm^{-1} atribuida a $\mathbf{1}^\bullet$.

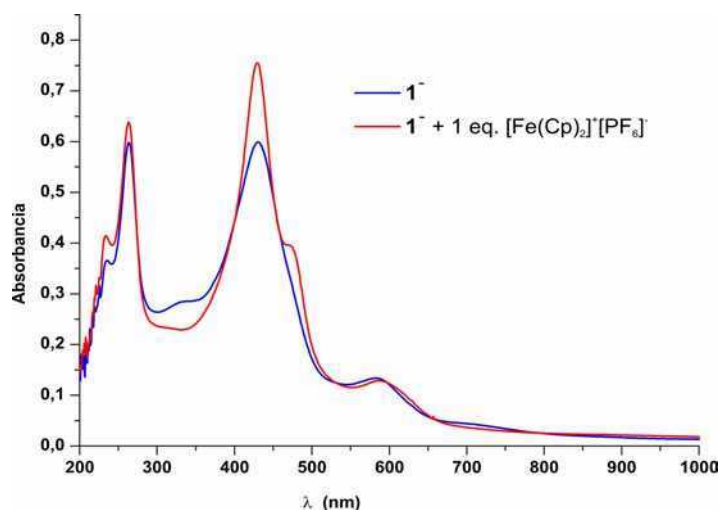


Figura 3.27: Cambios observados en el espectro UV-Visible al oxidar $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^\bullet$ con $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+[\text{PF}_6]^-$ en CH_2Cl_2 .

Metodología Computacional

Los cálculos de DFT se llevaron a cabo usando los programas y metodologías descriptas en forma general en el Capítulo 2.

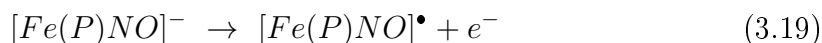
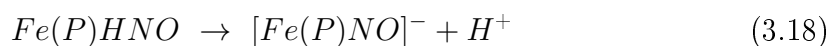
3.4. Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo hemos descrito la preparación y caracterización de un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ porfirínico, $\mathbf{1}^-$, que se obtuvo cuantitativamente por reducción del precursor $\{\text{FeNO}\}^7 \mathbf{1}^\bullet$, y a diferencia de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ y $[\text{Fe}(\text{OEP})\text{NO}]^-$, puede ser aislado y es estable en solución de CH_2Cl_2 desoxigenado. La mayor estabilidad de $\mathbf{1}^-$ comparada con $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ y $[\text{Fe}(\text{OEP})\text{NO}]^-$, los únicos complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ porfirínicos reportados previamente, se logró gracias a la presencia de los sustituyentes atractores en TFPPBr_8^{2-} , lo que se evidencia en el marcado desplazamiento positivo del potencial de reducción en el voltograma de $\mathbf{1}^\bullet$. Notablemente, a pesar del marcado efecto de los sustituyentes atractores en el potencial de reducción, la influencia en la estructura electrónica de $\mathbf{1}^-$ es más sutil, y no resulta marcadamente diferente de la de otros complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$, lo que convierte a $\mathbf{1}^-$ en un buen candidato para un modelo de los complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ hémicos, biológicamente relevantes.

A partir de los resultados espectroscópicos (UV-Visible, IR y RMN ^{15}N) complementados con los cálculos DFT, pudimos asignar la estructura electrónica de $\mathbf{1}^-$ como intermedia entre $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$ y $\text{Fe}^I\text{NO}^\bullet$, análoga a la encontrada en otros complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ (Porf = Porfina, TPP y OEP), pero con cierta influencia de los sustituyentes atractores, retirando algo más de densidad electrónica de la entidad FeNO en $\mathbf{1}^-$, resultando en una distancia Fe-N más larga, una distancia N-O más corta y una frecuencia ν_{NO} un poco mayor. De todos modos, mostramos que el cambio en la estructura electrónica de un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ es mucho mayor al cambiar el coligando porfirinato por uno no porfirínico, como el ligando cíclico alifático cyclam-ac. En este caso, no hay orbitales del ligando de energía comparable a los de la entidad FeNO, capaces de aceptar densidad electrónica, lo que conlleva a una localización mayor de densidad electrónica sobre el ligando NO en el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ resultando en una distancia N-O considerablemente más larga, una ν_{NO} mucho menor y una carga mucho más negativa sobre el NO, comparadas con los

análogos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ (Tabla 3.3). No sólo eso, sino que el cambio en esos parámetros al reducir el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ a $\{\text{FeNO}\}^8$ es mucho mayor para el complejo con el ligando no porfirínico, consistente con un mayor grado de reducción del ligando NO. Es interesante notar que para el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ no porfirínico reportado recientemente que se muestra en la Fig. 3.20, se encontró una estructura electrónica similar a la de los complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ dado que se trata de un complejo con un ligando similar a un porfirinato.

En conclusión, hemos podido confirmar la hipótesis planteada de que un ligando porfirinato con sustituyentes atractores permitiría obtener un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ más estable. Sin embargo, el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ protonado, el complejo de HNO, sigue siendo elusivo. Los cálculos de la Tabla 3.4 muestran que la estabilidad relativa del complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}\}^8$ con respecto al complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ es similar para los tres complejos (Porf = Porfina, TPP o TFPPBr₈), lo que implica que los sustituyentes atractores contribuyen a estabilizar la forma $\{\text{FeNO}\}^8$ *deprotonada*, pero no la *protonada* con respecto a la oxidación, consistente con los resultados obtenidos en este trabajo. Podemos interpretar el efecto nulo de los sustituyentes atractores sobre la estabilización de la forma protonada, descomponiendo la reacción de ruptura homolítica del enlace H-NO en dos pasos, ecuaciones 3.18 y 3.19.



Veamos entonces cuál es el efecto de los sustituyentes atractores en cada una de las reacciones anteriores. La primera reacción, deprotonación del complejo de HNO, se ve favorecida por la presencia de sustituyentes atractores, mientras que sobre la segunda, oxidación del complejo de NO⁻, el efecto es contrario. Evidentemente estos dos efectos contrapuestos se cancelan entre sí, resultando en el efecto nulo de los sustituyentes atractores en la estabilización del complejo de HNO, tal como se observó experimentalmente.

Por otra lado, establecimos una hipótesis acerca de la estabilidad de complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ protonados, que fue apoyada por cálculos DFT, que propone la presencia del sexto ligando como un elemento clave para hacer menos favorable la ruptura homolítica del enlace H-NO, probablemente la causa principal de inestabilidad de complejos de HNO.

Capítulo 4

Espectroelectroquímica del Complejo

$\{\text{FeNO}\}^7 \text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$:

Evidencias para NO^+ , NO^\bullet y NO^-

Coordinados

Espectroelectroquímica del complejo $\{\text{FeNO}\}^7 \text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$: Evidencias para NO^+ , NO^\bullet y NO^- Coordinados

4.1. Introducción

La técnica de espectroelectroquímica es una herramienta poderosa que ha sido usada ampliamente para establecer el sitio de transferencia electrónica en nitrosilos metálicos $\{\text{MNO}\}^n$ y en otros sistemas. [43, 15, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 72] En el caso de complejos porfirínicos, los tres componentes (el ligando porfirinato, el metal y NO) son activos desde el punto de vista rédox, por lo que la determinación de estados de oxidación individuales no es trivial. En los trabajos más recientes, el complemento de los resultados experimentales con cálculos DFT resulta fundamental para determinar inequívocamente el sitio de transferencia electrónica en estos sistemas complejos. Los primeros experimentos de espectroelectroquímica con complejos $\{\text{MNO}\}^n$ porfirínicos fueron con los metales hierro y cobalto; [61, 21, 91, 92, 93] años más tarde el estudio se extendió también a complejos porfirínicos de manganeso, rutenio y osmio. [89, 90, 86] En el caso de hierro, las especies $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ y $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ (Porf = TPP y OEP) obtenidas electroquímicamente fueron suficientemente estables para caracterizarse por UV-Visible e IR; [61, 21, 91, 16, 72] en el caso de TPP se logró caracterizar también el producto de reducción del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$, la especie dianiónica $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^{2-}$, sólo por espectroscopía UV-Visible, ya que resultó muy inestable para poder medir el espectro vibracional. [16]

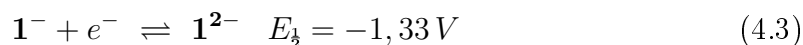
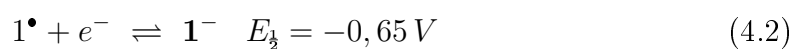
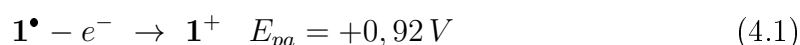
En el capítulo anterior mostramos que el porfirinato $[\text{TFPPBr}_8]^{2-}$, con sustituyentes fuertemente atractores, forma el complejo $\{\text{FeNO}\}^7 \text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ ($\mathbf{1}^\bullet$),

que presenta dos reducciones reversibles y una oxidación irreversible en CH₂Cl₂. El foco de ese capítulo fue la estabilización de la especie {FeNO}⁸ en un modelo hémico, completando la caracterización espectroscópica y de reactividad de esos sistemas. En este capítulo reportamos resultados experimentales (espectroelectroquímica UV-Visible e IR) y computacionales (cálculos de estructura electrónica DFT) para los tres procesos de transferencia electrónica de **1**[•]. Así, completamos la caracterización de **1**⁻ expuesta en el capítulo anterior, y ahora nos concentramos en los otros productos de transferencia electrónica de **1**[•]: el potencial complejo {FeNO}⁹, **1**²⁻, que podría involucrar el radical NO²⁻, y el complejo {FeNO}⁶, **1**⁺. Por otro lado, el interés en **1**⁺ radica en que podría reaccionar con H⁻ para dar el complejo {FeNO}⁸ protonado, Fe^{II}(TFPPBr₈)HNO (vía 1 de la Fig. 3.11), que no pudo obtenerse por reacción de **1**⁻ con H⁺. Esa reacción fue exitosa en la obtención de un complejo Ru^{II}(Porf)HNO, [66] pero se descartó en un primer momento como vía de obtención de Fe^{II}(TFPPBr₈)HNO debido a la esperada dificultad de obtener el complejo {FeNO}⁶, **1**⁺, dada la naturaleza fuertemente atractora de [TFPPBr₈]²⁻. Sin embargo, como los cálculos del capítulo anterior sugieren que la presencia de los atractores de electrones no ejercen un efecto de estabilización sobre la forma *protonada* {FeNO}⁸ se consideró la posibilidad de utilizar una porfirina sin atractores de electrones como TPP (meso-tetrafenilporfirina). Se preparó el complejo [Fe^{II}(TPP)NO]⁺ (**2**⁺) y se ensayó su reactividad con NaBH₄, con el objetivo de obtener el complejo de HNO ({FeNO}⁸). Esta reacción se reportó para complejos {MNO}⁶ de rutenio [67, 66] y más recientemente de hierro, [35] e iridio.[36] Sin embargo, esta reacción no ha sido reportada anteriormente para complejos {FeNO}⁶ de porfirinatos, probablemente debido a la insistencia en la literatura, aparentemente errónea, acerca de la imposibilidad de trabajar con complejos {FeNO}⁶ de porfirinatos en ausencia de una atmósfera de NO (g). [94]

4.2. Resultados y Discusión

4.2.1. Electroquímica

La Fig. 4.1 muestra un voltograma típico de $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 , en el que se observan tres procesos monoeléctricos, los cuales pueden representarse por las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3.



Las cuplas 2-2' y 3-3' representan las dos reducciones reversibles de $\mathbf{1}^\bullet$ (ecuaciones 4.2 y 4.3), las cuales están desplazadas +770 y +940 mV de las correspondientes reducciones del complejo análogo $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ ($\mathbf{2}^\bullet$). [61] Dicho complejo exhibe tres oxidaciones dentro de la ventana del solvente, mientras que $\mathbf{1}^\bullet$ exhibe sólo una oxidación irreversible a $E_{pa} = +0,92$ (marcada como 1 en la Fig. 4.1), desplazada +670 mV respecto de la primera oxidación de $\mathbf{2}^\bullet$.

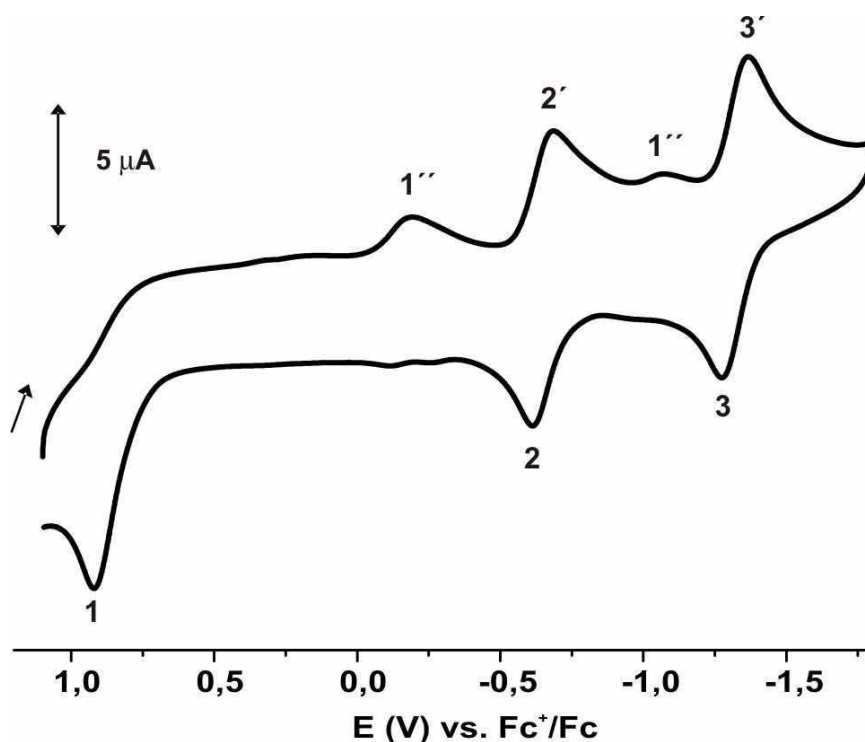
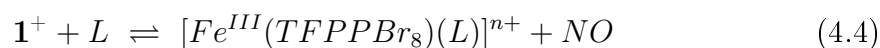


Figura 4.1: Voltagrama completo de **1•** en CH₂Cl₂ / 0,1 M Bu₄NPF₆ a 100 mV s⁻¹.

La oxidación irreversible de **1•** está asociada a dos ondas pequeñas de reducción a -0,2 y -1,1 V (marcadas como 1'' en la Fig. 4.1), que corresponden a las cuplas [Fe^{III}(TFPPBr₈)]⁺/Fe^{II}(TFPPBr₈) y Fe^{II}(TFPPBr₈)/[Fe^{II}(TFPPBr₈)]⁻, respectivamente. Estas señales están ausentes en el voltagrama cuando no se alcanza el valor de potencial de oxidación, confirmando que corresponden a una especie generada después de la oxidación de **1•**. Este resultado sugiere que el ligando NO se pierde una vez que se forma la especie **1⁺**, debido a la reacción de la ecuación 4.4, que fue reportada para complejos {FeNO}⁶ derivados de las porfirina TPP y OEP. [61, 91]



L = ligando neutro (n = 1) o aniónico (n = 0)

Como se comentó en la sección 3.1.2, hay antecedentes en la literatura acerca de la labilidad del ligando NO en complejos {FeNO}⁶ porfirínicos, y un estudio teórico reciente mostró que esta inestabilidad está asociada a la presencia de un

estado de espín alto, próximo en energía al estado fundamental de bajo espín. [60] La reacción de la ecuación 4.4 ha sido reportada para los complejos $\{\text{FeNO}\}^6 \mathbf{2}^+$ y $[\text{Fe}(\text{OEP})\text{NO}]^+$ en presencia de ligandos fuertemente donores como 1-metilimidazol, piridina, o solventes con número donador más alto que 20, como dimetilformamida, dimetilacetamida o dimetilsulfóxido, como así también en presencia de haluros (Cl^- , Br^- o I^-). [61, 91] Sin embargo, incluso a concentraciones bastante altas de ligandos fuertemente donores, la especie hexacoordinada $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{L})]^+$ es suficientemente estable, y la frecuencia de estiramiento N-O en IR pudo ser medida, previo a la disociación del ligando NO. De todos modos, $\mathbf{1}^+$, debido a la presencia de los sustituyentes fuertemente atractores, es mucho más susceptible de sufrir la reacción de la ecuación 4.4 y es posible que un anión débilmente coordinante como PF_6^- , a altas concentraciones como en el experimento de voltametría cíclica, pueda desplazar al ligando NO.

4.2.2. Espectroelectroquímica

La reversibilidad de la primera y segunda ondas de reducción nos permitió caracterizar los productos reducidos de $\mathbf{1}^\bullet$, $\mathbf{1}^-$ y $\mathbf{1}^{2-}$, por métodos espectroelectroquímicos. Tanto en los experimentos de absorción de UV-Visible como IR, las reducciones fueron totalmente reversibles, pudiendo recuperarse el espectro de $\mathbf{1}^\bullet$ al revertir el potencial.

Reducción al complejo $\{\text{FeNO}\}^8$

La Fig. 4.2 muestra los espectros de UV-Visible e IR, obtenidos durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^\bullet$ a $\mathbf{1}^-$. Estos cambios están de acuerdo con lo observado en la reducción química de $\mathbf{1}^\bullet$ con cobaltoceno, para dar $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\mathbf{1}^-]$, Fig. 3.17 y 3.18. Sin embargo, en el experimento de espectroelectroquímica UV no se observan isobásticos (indicando la presencia de otra especie además de $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$), y aparece una banda importante alrededor de 475 nm, atribuida al porfirinato de Fe(II) sin NO, probablemente debido a la fotolabilización parcial del ligando NO en $\mathbf{1}^\bullet$, debido a la exposición prolongada a la luz UV. Por otro lado, el experimento de espectroelectroquímica, en el que se puede monitorear la conversión progresiva de $\mathbf{1}^\bullet$ en $\mathbf{1}^-$, constituye una evidencia más sólida para la asignación de la banda ν_{NO} parcialmente enmascarada de $\mathbf{1}^-$, ya que la misma va apareciendo progresivamente a medida que desaparece la ν_{NO} de $\mathbf{1}^\bullet$. Dicha asignación se confirmó en el experimento realizado con $\mathbf{1}^\bullet$ - ^{15}NO , en el que se observa el corrimiento isotópico esperado.

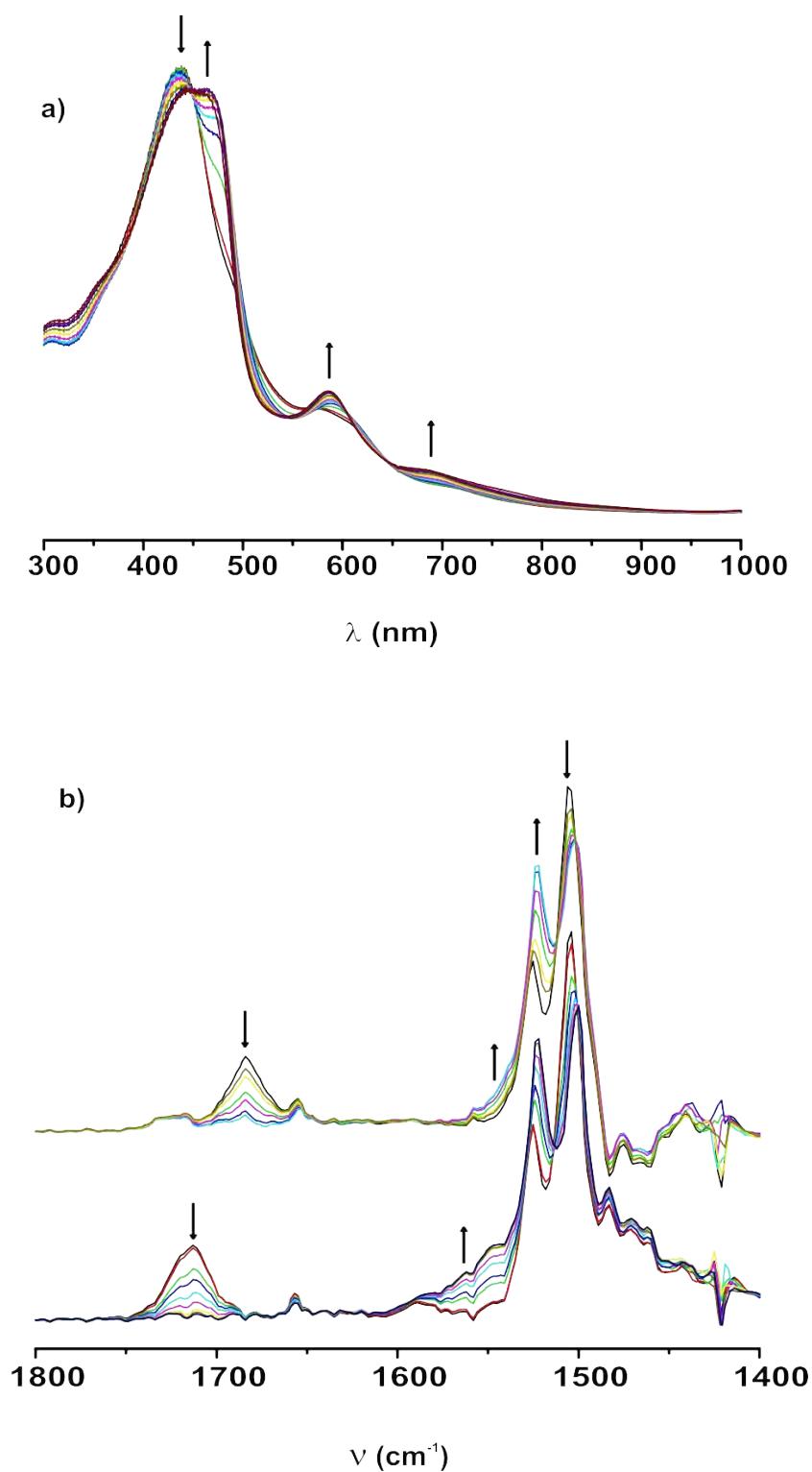


Figura 4.2: a) Cambios espectrales observados en UV-visible durante la reducción electroquímica de **1**[•] a **1**⁻ en CH₂Cl₂ / 0,1 M Bu₄NPF₆. b) Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de **1**[•] (abajo) y de **1**[•]-¹⁵NO (arriba) en CH₂Cl₂ / 0,1 M Bu₄NPF₆.

Además, se monitoreó la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^\bullet$ por espectroscopía de EPR, resultando en la desaparición del triplete correspondiente a $\mathbf{1}^\bullet$ (Fig. 3.14) sin la aparición de ninguna señal nueva, confirmando que $\mathbf{1}^-$ es diamagnético, tal como se estableció en la sección 3.2.4 a partir de la observación de la señal en el espectro de RMN ^{15}N .

Reducción del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$: cambio en la distribución electrónica

La Fig. 4.3 muestra los espectros de UV-Visible e IR, obtenidos durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^{2-}$.

Dado que la segunda onda de reducción en el voltograma de $\mathbf{1}^\bullet$ resulta perfectamente reversible, nos propusimos especialmente caracterizar el producto $\mathbf{1}^{2-}$, que podría tratarse de un complejo $\{\text{FeNO}\}^9$ (reducción centrada en el hierro o el ligando NO, dando el ion NO^{2-}), aunque dada la deficiencia electrónica del porfirinato TFPPBr_8^{2-} es previsible una reducción centrada en el anillo porfirínico, dando un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ coordinado a un radical porfirinato reducido por un electrón, TFPPBr_8^{3-} . Tanto en el experimento de UV-Visible como el de IR, la reacción fue reversible, pudiéndose recuperar totalmente el espectro de $\mathbf{1}^-$ al aumentar el potencial aplicado, indicando que $\mathbf{1}^{2-}$ es un producto relativamente estable.

Para la reducción de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^-$ ($\mathbf{2}^-$), fueron registrados cambios significativos en la banda de Soret y las bandas Q, indicando un proceso de reducción centrado en el anillo porfirínico, similar a lo observado en nuestro caso; en ese sistema no pudo medirse el espectro vibracional de $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^{2-}$ ($\mathbf{2}^{2-}$), debido a la inestabilidad del producto. [16] El cambio importante en las bandas de IR al reducir $\mathbf{1}^-$, de 1522 y 1500 a 1516 y 1494 cm^{-1} , respectivamente, sugieren la reducción del anillo porfirínico. La banda asociada al estiramiento N-O en $\mathbf{1}^-$ desapareció dando origen a una nueva banda muy ancha y asimétrica alrededor de 1590 cm^{-1} . Si la estructura electrónica de $\mathbf{1}^{2-}$ correspondiera a un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ con un ligando radical porfirinato $\text{TFPPBr}_8^{3-\bullet}$, $[\{\text{FeNO}\}^8(\text{TFPPBr}_8^{3-\bullet})]^{2-}$, debería dar origen a una señal de EPR alrededor de $g = 2,00$ y a una frecuencia de estiramiento N-O un poco más baja que la de $\mathbf{1}^-$ (ver sección 4.2.3). Sin embargo, al monitorear la reducción de $\mathbf{1}^-$ por EPR no se observó señal a $g = 2,00$ a temperatura ambiente o 243 K, y la frecuencia asociada al estiramiento N-O aumentó, dos puntos que no son consistentes con la estructura electrónica propuesta para $\mathbf{1}^{2-}$. Por otro lado, los cálculos DFT (sección 4.2.3) apoyan la importancia de descripciones alternativas para $\mathbf{1}^{2-}$, como $[\{\text{FeNO}\}^7(\text{TFPPBr}_8^{4-})]^{2-}$, correspondiente a estados de espín mayores a 1/2.

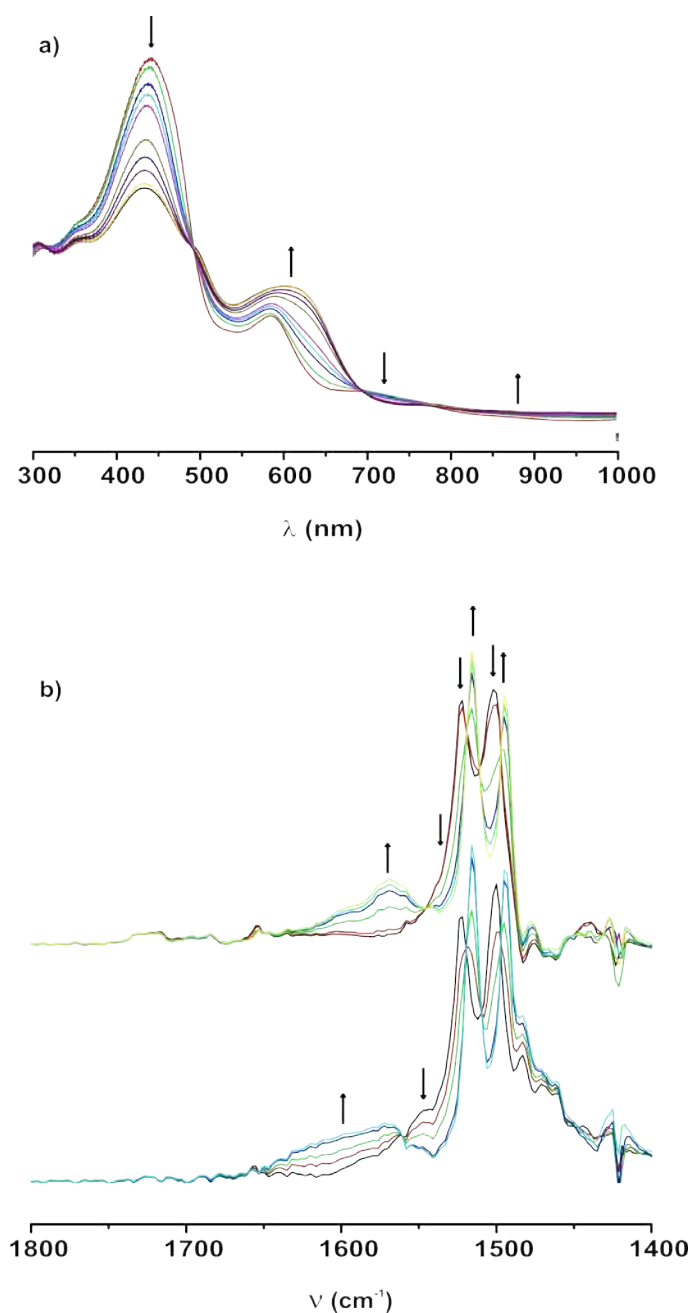


Figura 4.3: a) Cambios espectrales observados en UV-visible durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^-$ a $\mathbf{1}^{2-}$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 . b) Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de $\mathbf{1}^-$ (abajo) y de $\mathbf{1}^{-\text{15NO}}$ (arriba) en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 .

Oxidación al complejo $\{\text{FeNO}\}^6$

La irreversibilidad de la oxidación observada en la voltametría cíclica de $\mathbf{1}^\bullet$ (Fig. 4.1) nos motivó a confirmar que la supuesta reacción propuesta en la ecuación

4.4 está ocurriendo posteriormente a la transferencia electrónica. Después de la oxidación de $\mathbf{1}^\bullet$, una nueva señal ancha alrededor de 1830 cm^{-1} aparece en el espectro de IR, mientras que desaparece la banda asociada al estiramiento N-O en $\mathbf{1}^\bullet$, a 1715 cm^{-1} (Fig. 4.4).

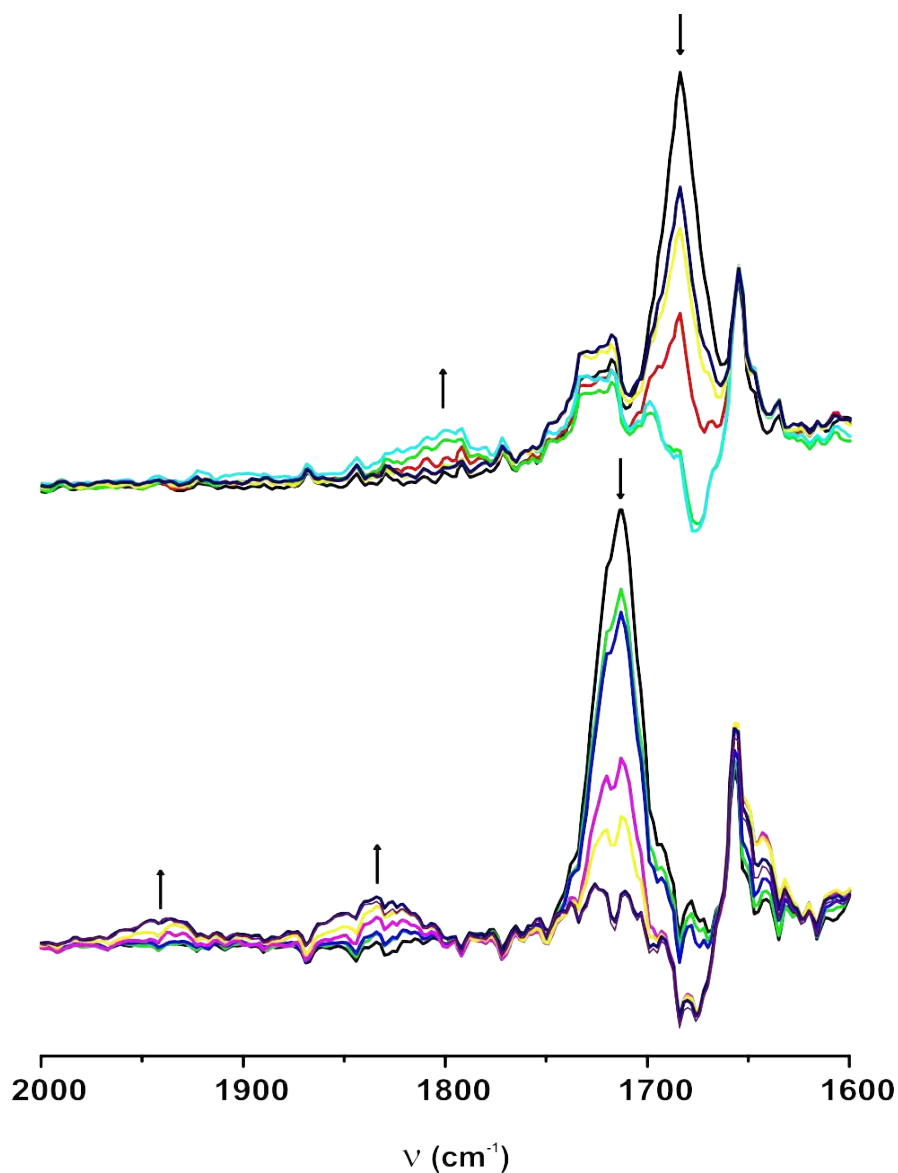


Figura 4.4: Cambios espectrales observados en FTIR durante la oxidación electroquímica de $\mathbf{1}^\bullet$ (abajo) y de $\mathbf{1}^\bullet\text{-}^{15}\text{NO}$ (arriba) en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 .

En el experimento de oxidación del compuesto $\mathbf{1}^\bullet$ enriquecido en ^{15}NO esta señal aparece alrededor de 30 cm^{-1} más abajo, indicando que corresponde a una señal atribuible a la entidad NO. En el experimento con el compuesto de abundancia natural también se observa la aparición de otra señal ancha alrededor de 1930 cm^{-1} ,

en el rango esperado para el estiramiento N-O en un complejo {FeNO}⁶ porfirínico. [91, 21, 59] La otra señal observada a frecuencias más bajas podría asignarse a NO en solución (un valor de 1840 cm⁻¹ fue reportado para el NO no coordinado). [2]

Sin embargo, en otros experimentos de IR en solución en los que se propone la pérdida del ligando NO en complejos nitrosilados no se ha observado una señal atribuida a NO, por lo que también podríamos asignar dicha señal a otra forma del complejo oxidado {FeNO}⁶ **1**⁺, como por ejemplo un aducto de Lewis con el anión del electrolito soporte utilizado, PF₆⁻. En un trabajo reciente se estudió la interacción de complejos porfirínicos {FeNO}⁶ con una molécula de imidazol, observando la formación de aductos estables, y en el caso de porfirinatos con sustituyentes fuertemente atractores se observó una disminución en la frecuencia de IR con respecto al complejo {FeNO}⁶ sin interacción con imidazol. [95] Si bien el anión PF₆⁻ es una base extremadamente más débil que imidazol, el complejo **1**⁺ podría ser lo suficientemente electrofílico para formar un aducto estable con una base muy débil. Sin embargo, al realizar cálculos DFT de **1**⁺ con un ion PF₆⁻ no se observó un cambio significativo de la entidad FeNO y la frecuencia ν_{NO} no se vio modificada. La intensidad relativa de las nuevas señales asociadas a un estiramiento N-O con respecto a la señal original de **1**[•] es muy baja, lo cual indica la pérdida parcial del ligando NO del complejo oxidado **1**⁺ como se propuso en la ecuación 4.4, a partir del resultado observado en la voltametría cíclica. Sorprendentemente, a pesar de la irreversibilidad observada en la voltametría cíclica, pudimos recuperar el espectro de **1**[•] al disminuir el potencial aplicado, lo cual sugiere que en caso de ocurrir, la pérdida del ligando es sólo parcial, y existe un equilibrio como el propuesto en la ecuación 4.4.

En favor de la hipótesis de la ocurrencia de la reacción 4.4 en la que el anión PF₆⁻ presente en exceso actúa como el ligando entrante *L*, la voltametría de **1**[•] en una solución del electrolito con el anión muy débilmente coordinante BARF⁻ (BARF⁻ = [B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄]⁻ (Fig. 4.5), mostró una onda de oxidación **1**[•] ⇌ **1**⁺ parcialmente reversible, en contraste con la onda totalmente irreversible observada en presencia de PF₆⁻ (Fig. 4.1). El electrolito soporte utilizado fue [NBu₄][BARF], el que fue preparado por intercambio de contraión entre [NBu₄][PF₆] y [Na][BARF], según procedimientos descritos en literatura. [96, 97]

Si bien en estas condiciones se observa que la especie oxidada **1**⁺ es más estable, dado que se observa una onda de vuelta de reducción (no observada en la Fig. 4.1), la cupla no resulta totalmente reversible dado que muestra una separación entre el pico anódico y catódico considerablemente mayor a 59 mV. Lamentablemente, la cupla

se encuentra muy próxima al límite de oxidación impuesto por el anión BARF^- , lo que dificulta la realización de una experiencia de espectroelectroquímica en este medio. La estabilidad relativa observada para $\mathbf{1}^+$ en estas condiciones nos motivó a intentar obtener $\mathbf{1}^+$ por oxidación química.

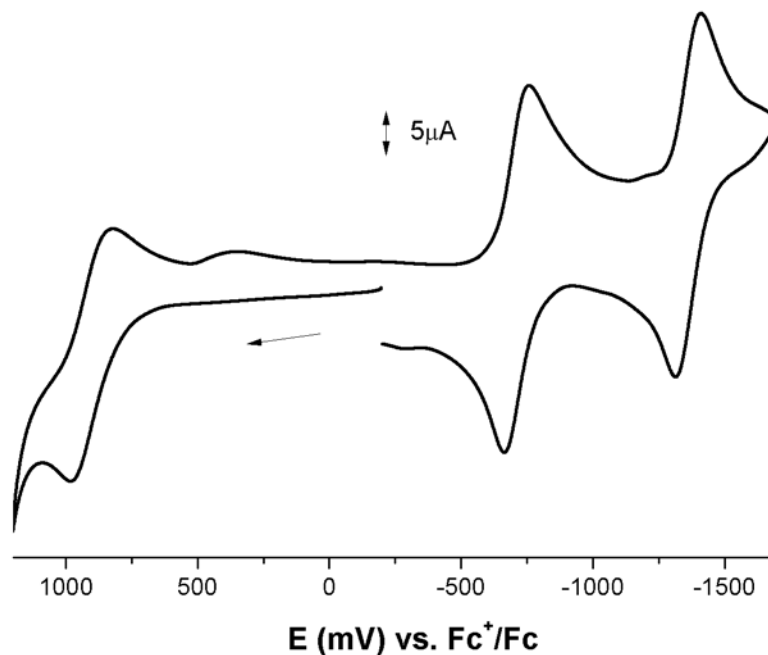


Figura 4.5: Voltagrama completo de $\mathbf{1}^\bullet$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M NBu_4BARF a 100 mV s^{-1} .

Sin embargo, la oxidación química de $\mathbf{1}^\bullet$ tampoco es una tarea fácil, dado que el potencial de oxidación es muy alto ($E \approx +0,9 \text{ V}$), por lo que la disponibilidad de oxidantes suficientemente fuertes es limitada, [42] con la complicación adicional de la posible reacción de la especie particularmente electrofílica $\mathbf{1}^+$ con algún nucleófilo proveniente del oxidante empleado. Uno de los oxidantes elegidos fue nitrato de cérico amónico, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$, pero el producto de la reacción de $\mathbf{1}^\bullet$ con este oxidante no fue $\mathbf{1}^+$, probablemente debido a la reacción con el anión nitrato. Por este motivo se preparó la sal $\text{Ce}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_4$, triflato de cerio(IV), por reacción de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$ con K_2CO_3 y posteriormente 4 equivalentes de ácido trifílico, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, según procedimientos descritos en literatura. [98] Sin embargo, la reacción de $\mathbf{1}^\bullet$ con este oxidante tampoco resultó una vía exitosa de obtención de $\mathbf{1}^+$. Dado que uno de los intereses principales en el complejo $\{\text{FeNO}\}^6 \mathbf{1}^+$ es por su

posibilidad de reaccionar con un hidruro para dar un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ protonado, $\text{Fe}^{II}(\text{TFPPBr}_8)\text{HNO}$, y que como se concluyó en el capítulo anterior, no se espera que los sustituyentes atractores ejerzan un efecto de estabilización de ese complejo a la oxidación, como sí ocurre con el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ deprotonado, $\mathbf{1}^-$, se consideró utilizar un complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ más asequible, proveniente de un porfirina sin atractores de electrones, como TPP.

Preparación del complejo $\{\text{FeNO}\}^6 [\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{1-MeIm})]^+$ y su reacción con trietilborohidruro de sodio (NaBEt_3H)

Como habíamos comentado al discutir las posibles vías de obtención de un complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ (Fig. 3.11), en un primer momento descartamos la reacción del complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ con hidruro debido a los antecedentes en literatura acerca de la inestabilidad de los complejos $\{\text{FeNO}\}^6$. Sin embargo, el camino que seguimos, reducción monoelectrónica del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$, permitió obtener el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ *deprotonado*, pero la reacción de éste con ácido no dio el complejo de HNO buscado. La vía de reacción con hidruro parece conveniente para la obtención del complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ protonado, dado que se obtendría directamente por ataque nucleofílico sobre el NO^+ coordinado, y además se puede partir de un complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ *hexacoordinado* que daría lugar a un complejo de HNO *hexacoordinado*, esperadamente más estable que el complejo *pentacoordinado* obtenido por reacción del complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ *pentacoordinado* deprotonado con H^+ (sección 3.2.6). Además, en esta última reacción, el ataque de H^+ podría ocurrir sobre el átomo de oxígeno del complejo $\{\text{FeNO}\}^8$, dando inicialmente el complejo con NOH coordinado, que según cálculos DFT resulta menos estable que el aducto de HNO. [57] Como consideramos valioso probar esta alternativa (que ha sido reportada para la obtención de varios complejos de HNO, incluyendo el de un porfirinato de rutenio), decidimos preparar el complejo $\{\text{FeNO}\}^6 \mathbf{2}^+$ y estudiar su reacción con un hidruro, posterior al agregado de un sexto ligando.

Sorprendentemente, a pesar de encontrar publicaciones en las que se insiste en la imposibilidad de obtener una especie $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ hexacoordinada en ausencia de exceso de NO (g) (para evitar la reacción 4.4), [94, 60] al mismo tiempo, encontramos un trabajo en el que se obtiene dicha especie por oxidación química del complejo $\{\text{FeNO}\}^7 \text{Fe}(\text{OEP})\text{NO}$ con AgPF_6 sin necesidad de una atmósfera de gas NO. [99] Efectivamente, al reaccionar el complejo $\{\text{FeNO}\}^7 \text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}$ ($\mathbf{2}^\bullet$) ($\nu_{\text{NO}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$) con 1 equivalente de AgBF_4 en diclorometano, el espectro IR

indicó la formación cuantitativa de la especie $\{\text{FeNO}\}^6 \mathbf{2}^+$ ($\nu_{\text{NO}} = 1850 \text{ cm}^{-1}$), y por agregado de 1 equivalente de 1-metilimidazol, se obtuvo conversión completa a la especie $\{\text{FeNO}\}^6$ hexacoordinada, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{1-MeIm})]^+$ ($\nu_{\text{NO}} = 1920 \text{ cm}^{-1}$), sin signos de pérdida del ligando NO (Fig. 4.6).

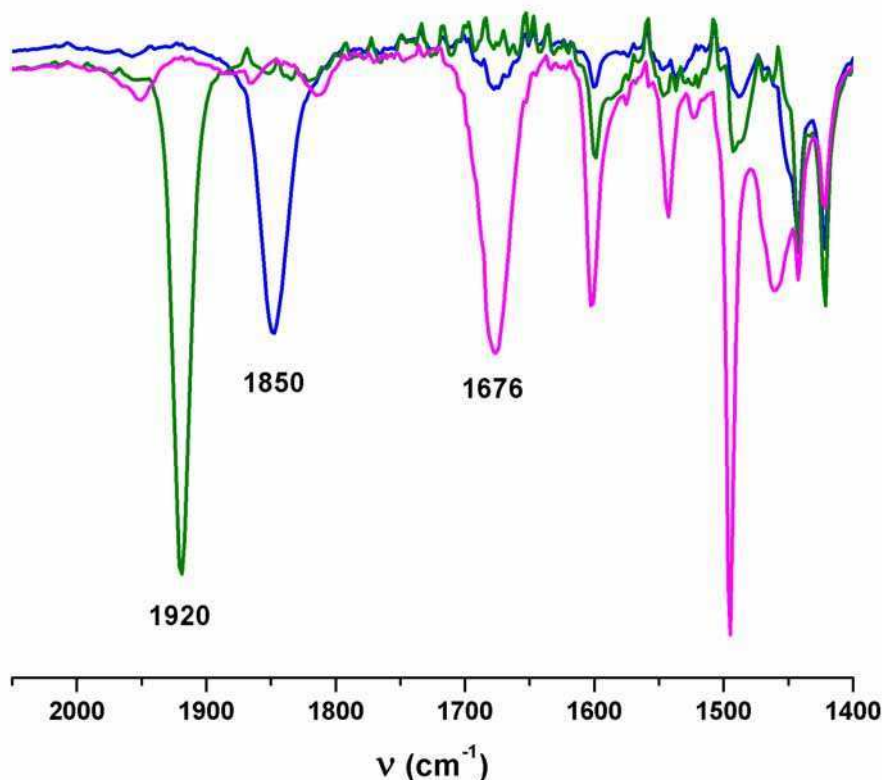
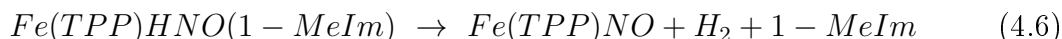
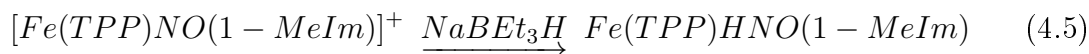


Figura 4.6: Espectros de IR de $\mathbf{2}^+$ (azul), $\mathbf{2}^+(\text{1-MeIm})$ (verde) y después del agregado de NaBH_4 a $\mathbf{2}^+(\text{1-MeIm})$ (rosa), en CH_2Cl_2 .

La especie pentacoordinada $\mathbf{2}^+$ fue obtenida previamente en solución por oxidación electroquímica, [91] mientras que la especie hexacoordinada fue obtenida como el sólido $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{1-MeIm})][\text{BF}_4]$ por reacción de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})][\text{BF}_4]$ con exceso de NO (g) en presencia de 1-MeIm. [60] Lamentablemente, el posterior agregado de NaBH_4 a $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{1-MeIm})]^+$ resultó en la generación de la especie $\{\text{FeNO}\}^7 \mathbf{2}^\bullet$ ($\nu_{\text{NO}} = 1676 \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 4.6), sin duda debido a la ruptura homolítica del enlace H-NO del complejo $\text{Fe}(\text{TPP})\text{HNO}(\text{1-MeIm})$ inicialmente formado (ecuaciones 4.5 y 4.6).



Si bien esta vía tampoco arrojó el producto de HNO deseado, representa la prueba experimental de que la razón de la menor estabilidad de los complejos {Fe(Porf)HNO}⁸ con respecto a los análogos de rutenio y otros complejos {MHNO}⁸ es, como se propuso en el capítulo anterior, su tendencia a la ruptura del enlace H-NO y no la labilidad del ligando HNO, como se sugirió en una publicación reciente. [80]

4.2.3. Cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Se llevaron a cabo cálculos de DFT para obtener más información de la estructura electrónica de **1** en los distintos estados de oxidación y para apoyar la interpretación de los cambios observados en IR para los tres procesos de transferencia electrónica. La Tabla 4.1 muestra las distancias de enlace y ángulos en la unidad FeNO para **1**[•] (s = 1/2), **1**⁻ (s = 0 y 1), **1**²⁻ (s = 1/2, 3/2 y 5/2) y **1**⁺ (s = 0).

Tabla 4.1: Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (grados) seleccionados para las estructuras calculadas de **1**[•], **1**⁻, **1**²⁻ y **1**⁺.

	d(NO)	d(FeN)	∠FeNO
1 [•] (s = 1/2)	1,182	1,711	144,4
1 ⁻ (s = 0)	1,201	1,790	122,7
1 ⁻ (s = 1)	1,188	1,702	144,3
1 ²⁻ (s = 1/2)	1,204	1,756	128,4
1 ²⁻ (s = 3/2)	1,193	1,699	143,9
1 ²⁻ (s = 5/2)	1,186	1,742	152,9
1 ⁺ (s = 0)	1,166	1,623	180,0

Los parámetros de enlace calculados para **1**[•] y **1**⁻ concuerdan bien con los encontrados para complejos relacionados, tal como se discutió en el capítulo anterior (ver Tabla 3.1). Los cálculos también reproducen bien los cambios generalmente observados en la conversión {FeNO}⁷ → {FeNO}⁶ (**1** → **1**⁺), esto es, acortamiento de las distancias N-O y Fe-NO y aumento del ángulo Fe-N-O para dar una estructura li-

neal. [10, 59] Un resultado interesante es que los parámetros para $\mathbf{1}^{2-}$ son fuertemente dependientes del estado de espín del complejo. Los parámetros para los estados de espín intermedio y alto ($s = 3/2$ y $5/2$, respectivamente) son muy diferentes a los del estado de bajo espín ($s = 1/2$); en particular el ángulo Fe-N-O es considerablemente más bajo para el estado $s = 1/2$. Estas diferencias pueden interpretarse asumiendo una redistribución electrónica en los estados de espín mayor a $1/2$, resultando en una estructura electrónica mejor descrita como $\{[\text{FeNO}]^7(\text{TFPPBr}_8^{4-})\}^{2-}$ en lugar de $\{[\text{FeNO}]^8(\text{TFPPBr}_8^{3-})\}^{2-}$, que es la descripción que mejor se ajusta al estado de bajo espín. Como se comentó en el capítulo anterior, se observó un cambio similar en la estructura electrónica de los estados singulete y triplete de $\mathbf{1}^-$; mientras que el primero es mejor descrito como un complejo $\{[\text{FeNO}]^8(\text{TFPPBr}_8^{2-})\}^-$, el estado triplete se ajusta mejor a la descripción $\{[\text{FeNO}]^7(\text{TFPPBr}_8^{3-\bullet})\}^-$. Esto quiere decir que al pasar del complejo $\mathbf{1}^\bullet$ $\{[\text{FeNO}]^7(\text{TFPPBr}_8^{2-})\}$ a $\mathbf{1}^{2-}$, ambos electrones son principalmente alojados en orbitales del ligando porfirinato, en el caso que el estado final sea de alto espín, dando entonces el complejo $\{[\text{FeNO}]^7(\text{TFPPBr}_8^{4-})\}^{2-}$. Además calculamos las cargas para los distintos estados de espín de $\mathbf{1}^{2-}$ (Tabla 4.2), para ver si la distribución de carga en ellos se ajustaba a las estructuras electrónicas propuestas a partir de las diferencias observadas en los parámetros de enlace. Efectivamente, los estados de espín intermedio y alto presentan una mayor carga negativa en el ligando porfirinato, y consecuentemente una entidad FeNO con menor densidad electrónica, comparados con el estado de bajo espín. Esto es consistente con el cambio de estructura electrónica propuesto, como se discutió anteriormente. Los cálculos de DFT indican que el estado de espín intermedio de $\mathbf{1}^{2-}$ ($s = 3/2$), está sólo 2,7 Kcal/mol sobre el estado de espín bajo ($s = 1/2$), lo que sugiere una posible contribución importante del estado de espín intermedio al estado fundamental de $\mathbf{1}^{2-}$. Más aún, la mayoría de los funcionales de DFT tienden a favorecer estados de bajo espín en metales de transición, [100] por lo que la estabilización relativa del estado de bajo espín de $\mathbf{1}^{2-}$ podría estar sobreestimada.

Tabla 4.2: Energías relativas y cargas naturales calculadas para $\mathbf{1}^{2-}$ en tres estados de espín diferentes.

	Energía (Kcal/mol)	Carga Fe	Carga NO	Carga Porf
$\mathbf{1}^{2-}$ ($s = 1/2$)	0	0,58	-0,18	-2,40
$\mathbf{1}^{2-}$ ($s = 3/2$)	+2,7	0,68	-0,08	-2,60
$\mathbf{1}^{2-}$ ($s = 5/2$)	+15,3	1,16	-0,15	-3,01

Para determinar el efecto de los sustituyentes atradores de electrones en la es-

estructura electrónica de $\mathbf{1}^{2-}$, llevamos a cabo cálculos similares para $[\text{Fe}(\text{Porfina})\text{NO}]^{2-}$. Si bien encontramos resultados similares en cuanto a la redistribución electrónica para los estados de espín intermedio y alto, la energía relativa de estos estados resultó más alta en este caso, siendo 7,4 y 19,6 kcal/mol para los estados de espín intermedio y alto, respectivamente. Es decir, los cálculos sugieren que los sustituyentes atractores en $\mathbf{1}^{2-}$ contribuyen a la estabilización de los estados de espín mayor a 1/2, lo cual puede también estar relacionado con la distorsión provocada por los sustituyentes (Fig. 3.21). De hecho, la existencia de estados de espín intermedio ha sido reportada en complejos de hierro con porfirinatos con la misma distorsión que TFPPBr₈²⁻ (silla de montar). [101, 102]

Por otro lado, se calcularon las frecuencias de IR para $\mathbf{1}$ en diferentes estados de oxidación y de espín (para $\mathbf{1}^{2-}$) (Tabla 4.3), para ayudar la interpretación de los cambios observados en los experimentos de espectroelectroquímica. En acuerdo con los resultados experimentales, los cálculos predicen un cambio significativo en ν_{NO} para la oxidación y la primera reducción de $\mathbf{1}^\bullet$. Las mejores descripciones para las estructuras electrónicas de $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{1}^\bullet$ y $\mathbf{1}^-$ son $[\{\text{FeNO}\}^6(\text{TFPPBr}_8^{2-})]^+$, $[\{\text{FeNO}\}^7(\text{TFPPBr}_8^{2-})]^\bullet$ y $[\{\text{FeNO}\}^8(\text{TFPPBr}_8^{2-})]^-$, respectivamente; por lo tanto, en los dos procesos, la entidad FeNO es *esencialmente* el sitio de transferencia electrónica. De todos modos, los cambios en ν_{NO} para ambos procesos son menores que los observados en otras series $\{\text{MNO}\}^{6-8}$ con coligandos no porfirínicos, debido a una cierta contribución de orbitales del ligando porfirínico en los orbitales frontera de $\mathbf{1}$. También los cambios en ν_{NO} son menores que los encontrados en las series $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^{6-8}$ (Porf = TPP, OEP), indicando menor contribución de orbitales del ligando porfirínico en esos casos, debido a la ausencia de sustituyentes fuertemente atractores, presentes en $\mathbf{1}$.

Tabla 4.3: Bandas correspondientes a ν_{NO} (cm⁻¹) experimentales y calculadas para $\mathbf{1}^\bullet$, $\mathbf{1}^-$, $\mathbf{1}^{2-}$ y $\mathbf{1}^+$.

	Experimental (cm ⁻¹)	Calculada (cm ⁻¹)
$\mathbf{1}^\bullet$	1715	1759
$\mathbf{1}^-$	1550	1635
$\mathbf{1}^{2-}$	1590	1609 (s = 1/2); 1716 (s = 3/2); 1758 (s = 5/2)
$\mathbf{1}^+$	1930	1918
$\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{1}^+$	+215	+159
$\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{1}^-$	-165	-124
$\mathbf{1}^- \rightarrow \mathbf{1}^{2-}$	+40	-26 (s = 1/2); +81 (s = 3/2); +123 (s = 5/2)

Para la segunda reducción, el cambio de ν_{NO} a mayores frecuencias observado experimentalmente, fue encontrado en los cálculos sólo para los estados de espín intermedio y alto (última fila de la Tabla 4.3). Entonces, los cálculos de DFT junto con los resultados de electroquímica sugieren que el estado de spin = 3/2 parece ser una descripción válida para el estado fundamental de $\mathbf{1}^{2-}$. Consecuentemente, proponemos una de las siguientes posibilidades: i) $s = 3/2$ es el estado fundamental de $\mathbf{1}^{2-}$, ii) el estado fundamental es una mezcla mecánico-cuántica de distintos estados de espín con una contribución importante del estado $s = 3/2$, o iii) por lo menos dos estados de espín ($s = 1/2, 3/2$, y/o $5/2$) están presentes en equilibrio térmico. Las tres situaciones son compatibles con los resultados experimentales y los cálculos; las últimas dos, aunque no son tan frecuentes, se han encontrado en porfiratos de hierro, [103, 104] y la señal ν_{NO} tan ancha observada para $\mathbf{1}^{2-}$ sugiere que la tercer situación podría ser la que está ocurriendo.

4.3. Parte Experimental

La síntesis del complejo nitrosilado **1**[•] fue descrita en la Parte Experimental del Capítulo 3.

Los aspectos experimentales acerca de las técnicas de voltametría cíclica y electroquímica, usadas en este capítulo, y la metodología computacional utilizada, han sido descriptos en el Capítulo 2.

El electrolito soporte [NBu₄][BARF] se preparó por mezclado de [NBu₄][PF₆] con NaBARF [97] en MeOH y precipitación con agua, según el procedimiento reportado en literatura. [96]

El complejo Fe(TPP)NO (**2**[•]) fue preparado por burbujeo de NO (g) a una solución de Fe^{III}(TPP)Cl en CH₂Cl₂-MeOH-piridina, según el procedimiento reportado. [105]

4.4. Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo se estudió el comportamiento redox del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ $\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}$ ($\mathbf{1}^\bullet$) mediante experimentos de electroquímica y cálculos computacionales. $\mathbf{1}^\bullet$ presentó tres procesos redox de un electrón: dos reducciones reversibles y una oxidación irreversible. El considerable cambio de ν_{NO} de 1715 a 1550 cm^{-1} indica que la primera reducción ($\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{1}^-$) involucra en gran medida a la entidad FeNO , tal como se discutió en el capítulo anterior. Para la segunda reducción ($\mathbf{1}^- \rightarrow \mathbf{1}^{2-}$) se observó, sorprendentemente, un cambio de ν_{NO} a 1590 cm^{-1} . Los cambios importantes en las vibraciones asociadas a modos del ligando porfirinato, así como los cambios significativos en las bandas de absorción UV-Visible indican un proceso centrado en el anillo porfirínico. Los cálculos DFT predicen el corrimiento de ν_{NO} a mayores frecuencias observado para la transición $\mathbf{1}^- \rightarrow \mathbf{1}^{2-}$, sólo para estados de espín intermedio y alto de $\mathbf{1}^{2-}$. En cuanto a la oxidación de $\mathbf{1}^\bullet$, la onda irreversible en la voltametría cíclica sugiere que la especie catiónica $\mathbf{1}^+$ se disocia en presencia del posible ligando entrante PF_6^- dando la porfirina de hierro(III) y NO; sin embargo en presencia de un anión más débilmente coordinante, como BARF^- , la onda de oxidación resulta cuasi-reversible, indicando la mayor estabilidad de $\mathbf{1}^+$. Los intentos de obtener $\mathbf{1}^+$ por oxidación química no fueron exitosos, aunque sabíamos que dado el alto potencial de oxidación (+0,9 V), la tarea era difícil. Con el interés de ensayar la reactividad de un complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$ hexacoordinado frente a hidruro (reacción previamente reportada en varios sistemas $\{\text{MNO}\}^6$ para dar complejos $\{\text{MHNO}\}^8$ pero no en porfirinatos de hierro) preparamos el complejo $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{1-MeIm})]^+$, $\mathbf{2}^+(\text{1-MeIm})$, mucho más asequible que $\mathbf{1}^+$. La reacción de $\mathbf{2}^+(\text{1-MeIm})$ con hidruro produjo el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ $\mathbf{2}^\bullet$, mostrando que la inestabilidad de complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}\}^8$ se debe a la labilidad del enlace N-H del HNO coordinado, y no a la labilidad del ligando.

Capítulo 5

Estudio del Comportamiento Rédox de Complejos $\{\text{ReNO}\}^6$ con Un Ligando Derivado de Pentametilciclopentadienilo

Estudio del Comportamiento Rédox de Complejos $\{\text{ReNO}\}^6$ con un Ligando Derivado de Pentametilciclopentadienilo

5.1. Introducción

En los dos capítulos anteriores se hizo énfasis en la importancia de complejos nitrosilados porfirínicos $\{\text{FeNO}\}^n$ en química bioinorgánica. En este capítulo y el siguiente, se pretende enfatizar la importancia de los complejos $\{\text{MNO}\}^n$ en química de coordinación en general y en organometálica, puntualizando la influencia del ligando “simple” NO en la estructura y reactividad de los complejos metálicos. La riqueza del NO^\bullet en química de coordinación, se basa, como se comentó en el Capítulo 1, en su capacidad de adquirir distintos estados de oxidación al coordinarse a un centro metálico (NO^+ , NO^\bullet , NO^- o incluso NO^{2-} [106]), resultando en complejos con marcadas diferencias estructurales y de reactividad. Aquellos complejos en los que el ligando NO presente mayor carácter de NO^+ presentarán reactividad nucleofílica, mientras que los que presenten un ligando más rico en electrones reaccionarán con electrófilos. En particular en este capítulo, elegimos estudiar el comportamiento rédox de un complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un derivado de pentametilciclopentadienilo y CO. Este tipo de complejos, con un anillo ciclopentadienilo coordinado más otros 3 ligandos monodentados reciben el nombre de “half sandwich” o “piano-stool”, y hay varios ejemplos con varios metales de transición y en particular con ligando NO. [3] Sin embargo, en pocos trabajos se reporta el comportamiento rédox de los complejos estudiados.

5.1.1. Ideas y objetivos

El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento rédox de un complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un derivado de pentametilciclopentadienilo con un brazo con funcionalidad amina, capaz de coordinarse intramolecularmente al metal, y evaluar la estructura electrónica de los distintos estados accesibles. El uso de un ligando con un brazo con un grupo amino que pueda coordinarse al metal resulta atractivo, ya que la posibilidad de estar o no coordinado al metal puede dar lugar a complejos $\{\text{MNO}\}^n$ con distinto número de coordinación, y por tanto, como se mencionó en el Capítulo 1, con estructuras electrónicas bien distintas. En particular, se ha reportado en literatura un complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ muy similar a los que presentamos aquí, sin los sustituyentes metilo en el anillo; [107] sin embargo, el comportamiento rédox del mismo no fue estudiado. La presencia de un sustituyente amino en el brazo del anillo (y no una fosfina, por ejemplo), radica en que las aminas, a diferencia de las fosfinas, no tienen habilidad π aceptora, por lo que se unen más debilmente a metales de transición en bajos estados de oxidación como los complejos de Re^I aquí presentados, dando lugar a la posibilidad de coordinación o no del brazo por cambios en densidad electrónica del metal, como en la conversión $\{\text{ReNO}\}^6 \rightarrow \{\text{ReNO}\}^{7/8}$.

5.2. Resultados y Discusión

5.2.1. Preparación del complejo $\{\text{ReNO}\}^6$

La preparación del complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ involucra tres pasos de síntesis, que se muestran en la Fig. 5.1. En el primer paso, se lleva a cabo la coordinación del anillo ciclopentadienilo, obteniéndose el complejo neutro de renio(I) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Re}^I(\text{CO})_3$) (**3**). Posteriormente, por irradiación de una solución de **3** ($\lambda = 300$ nm) durante 2 horas, se obtiene el complejo ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Re}^I(\text{CO})_2$) (**4**),¹ con el grupo dimetilamino coordinado intramolecularmente, tal como se corroboró por difracción de rayos X (Fig. 5.2). En el último paso de síntesis, la reacción de **4** con 2 equivalentes de NOBF_4 en CH_3CN da el complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{NO})\text{Re}^I(\text{CO})_2(\text{NO})$][BF_4]₂ (**5**²⁺). La formación de **5**²⁺ requiere dos equivalentes de NOBF_4 , probablemente un ion NO^+ forme un aducto ácido-base de Lewis con el grupo dimetilamino del anillo ciclopentadienilo, y el otro se coordine al centro de renio(I), resultando un complejo con dos cargas positivas, con dos aniones BF_4^- como contraiones. El mismo producto fue postulado para la reacción entre NOBF_4 y el complejo ($\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Re}^I(\text{CO})_2$), análogo a **4** pero sin los cuatro grupos metilo en el anillo ciclopentadienilo. [107]

¹La notación $\eta^5:\eta^1$ indica el anillo de ciclopentadienilo coordinado tipo “half-sandwich” (η^5) y el grupo dimetilamino también coordinado al metal (η^1)

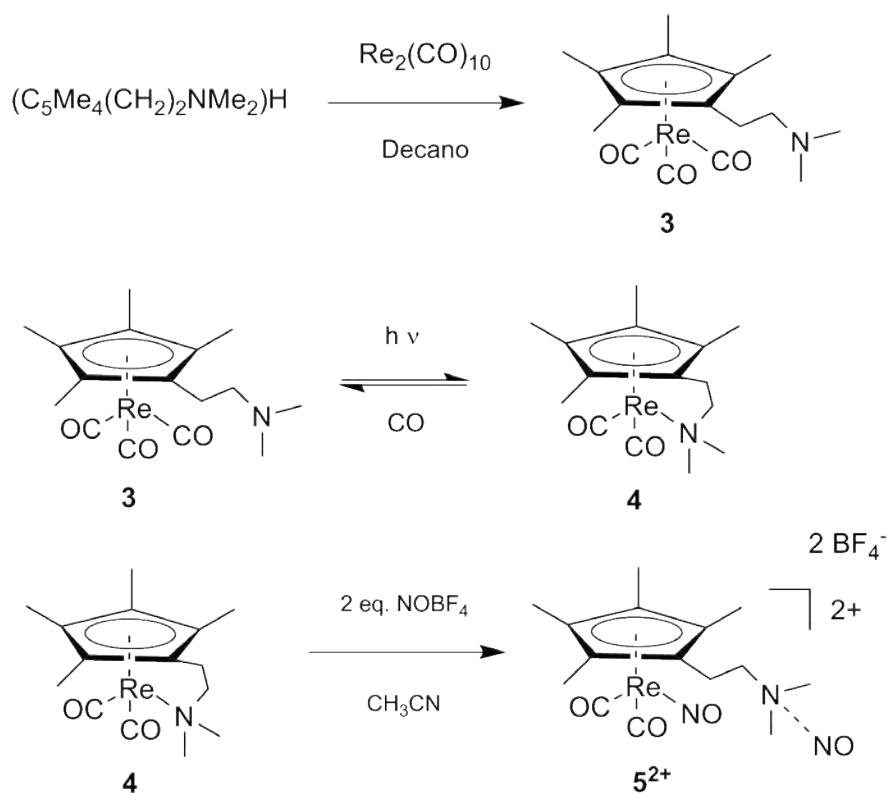


Figura 5.1: Esquema de síntesis del complejo $\{\text{ReNO}\}^6 5^{2+}$.

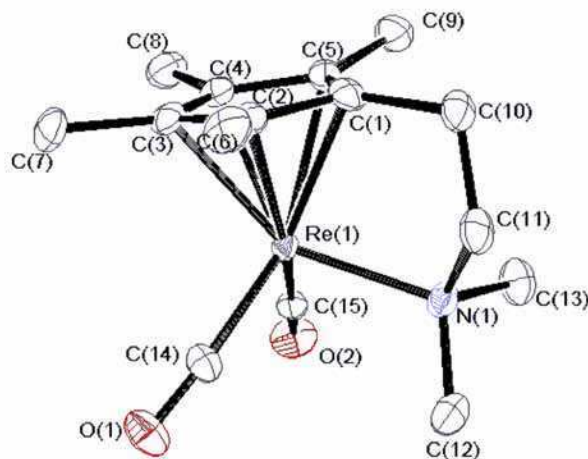


Figura 5.2: Diagrama ORTEP de **4**, mostrando elipsoides con un nivel de probabilidad del 50%. Se omiten los átomos de hidrógeno.

El complejo fue inicialmente preparado por Fernando Godoy (Universidad de Santiago de Chile) y colaboradores, quienes llevaron a cabo la caracterización espec-

troscópica de los complejos, y también obtuvieron la estructura de **4** por difracción de rayos X .

Para la realización de los experimentos mostrados en esta tesis se requirió preparar más cantidad del complejo 5^{2+} , sintetizándolo nosotros a partir del precursor **4**, preparado por Fernando Godoy. También sintetizamos el derivado enriquecido en ^{15}NO , 5^{2+-15}NO .

5.2.2. Caracterización espectroscópica de 5^{2+} y cálculos DFT

El nuevo complejo $\{\text{ReNO}\}^6 5^{2+}$ fue caracterizado por espectroscopías de RMN ^1H y ^{13}C e IR . La Fig. 5.3 muestra los espectros de IR de **4**, 5^{2+} y 5^{2+-15}NO .

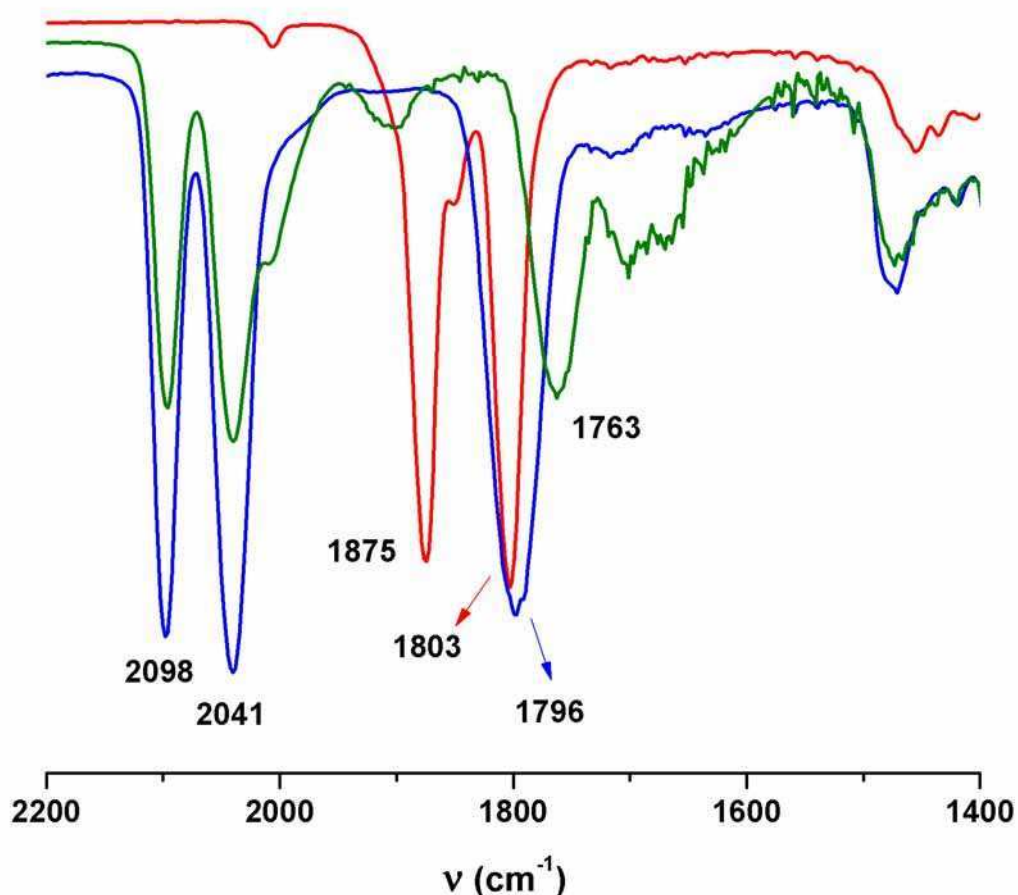


Figura 5.3: Espectros de IR de **4** (rojo), 5^{2+} (azul) y 5^{2+-15}NO (verde) en estado sólido (film de solución de CH_3CN).

Las señales asociadas a los estiramientos C-O en **4** aparecen a 1875 y 1803 cm⁻¹, valores considerablemente más bajos que las frecuencias de estiramiento C-O de **5**²⁺, a 2098 y 2041 cm⁻¹, consistente con la disminución de retrodonación de densidad electrónica hacia los ligandos CO en **5**²⁺, debido a la presencia del ligando NO⁺, otro ligando aceptor π , que compite con los ligandos CO por la densidad electrónica del metal. La banda a 1796 cm⁻¹ en **5**²⁺ es asignada al estiramiento N-O, tal como se confirma en el espectro IR de **5**²⁺-¹⁵NO, en el que la señal aparece a 1763 cm⁻¹, con el corrimiento isotópico esperado. Por otro lado, para el complejo análogo a **5**²⁺, [(η^5 -C₅H₄(CH₂)₂NMe₂NO)Re^I(CO)₂(NO)][BF₄]₂, se reportaron frecuencias de IR a 2111, 2056 y 1819 cm⁻¹, [107] alrededor de 15-20 cm⁻¹ mayores que las de **5**²⁺, consistente con la mayor capacidad donora del anillo ciclopentadienilo tetrametilado de **5**²⁺ con respecto al anillo sin los grupos metilo.

En la Fig. 5.4 se muestra la estructura optimizada por DFT de **5**²⁺, en la que se observa una entidad ReNO lineal, consistente con la asignación Re^INO⁺, tal como se ha observado en otros complejos {ReNO}⁶ con ligandos ciclopentadienilo. [107, 108]

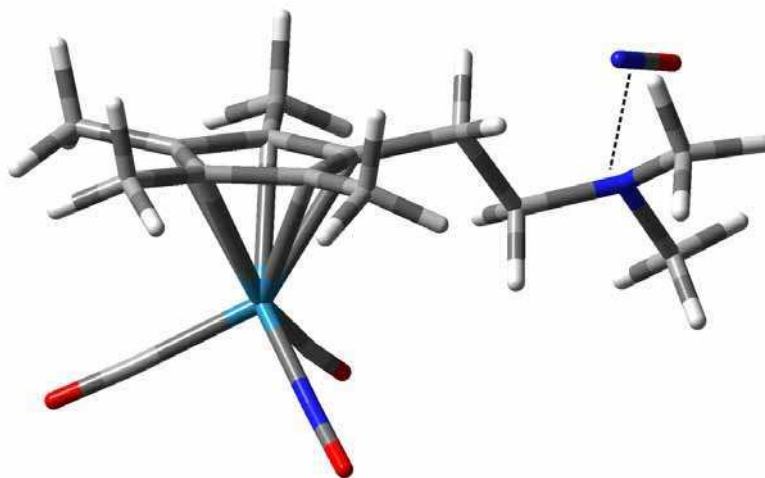


Figura 5.4: Estructura calculada de **5**²⁺.

Para esta estructura el cálculo predice cuatro bandas de igual intensidad, dos correspondientes a los estiramientos C-O a 2093 y 2039 cm⁻¹ (en excelente acuerdo con los valores experimentales) y dos correspondientes a estiramientos N-O a 1956 y 1887 cm⁻¹. Sin embargo, para otra estructura con una orientación distinta del brazo del anillo, en la que el NO⁺ unido a la amina se acerca más al metal, se observa sólo una señal de estiramiento N-O intensa, a 1892 cm⁻¹. Esta estructura resultó

sólo 3 kcal/mol menos estable que la mostrada en la Fig. 5.4. Experimentalmente se observa una única señal ν_{NO} a 1796 cm^{-1} , pero como se puede observar en la Fig. 5.3, es bastante más ancha que las señales ν_{CO} , por lo que puede corresponder a dos modos superpuestos.

En el espectro de RMN ^1H de $\mathbf{5}^{2+}$, se observan dos singletes atribuidos a los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo, a 2,30 y 2,36 ppm, cada una integrando para 6 H, más un singlete a 2,91 ppm, correspondiente a los 6 H de los grupos metilo de la amina, superpuesto con un triplete atribuido a uno de los grupos CH_2 , por lo que la integración total resulta 8 H aproximadamente, y finalmente a 3,10 ppm aparece el triplete asociado al otro metileno.

También se preparó $[\mathbf{5}^{2+}][\text{BARF}]_2$ (BARF = Tetrakis[(3,5-trifluorometil)fenil]borato), obtenido por reacción de $[\mathbf{5}^{2+}][\text{BF}_4]_2$ con NaBARF en MeOH o THF. El cambio de contraión aumento la solubilidad de $\mathbf{5}^{2+}$ en solventes menos polares, como CH_2Cl_2 . El espectro de RMN ^1H del complejo en $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ (Fig. 5.5), mostró las señales atribuidas a $\mathbf{5}^{2+}$ mencionadas anteriormente, más dos señales a 7,60 y 7,74 ppm correspondientes al contraión BARF; de las integrales de esas señales con respecto a las de los grupos metilo del anillo de $\mathbf{5}^{2+}$ se obtuvo un relación 2,25:1 de BARF a $\mathbf{5}^{2+}$, en buen acuerdo con la estequiometría 2:1 esperada.

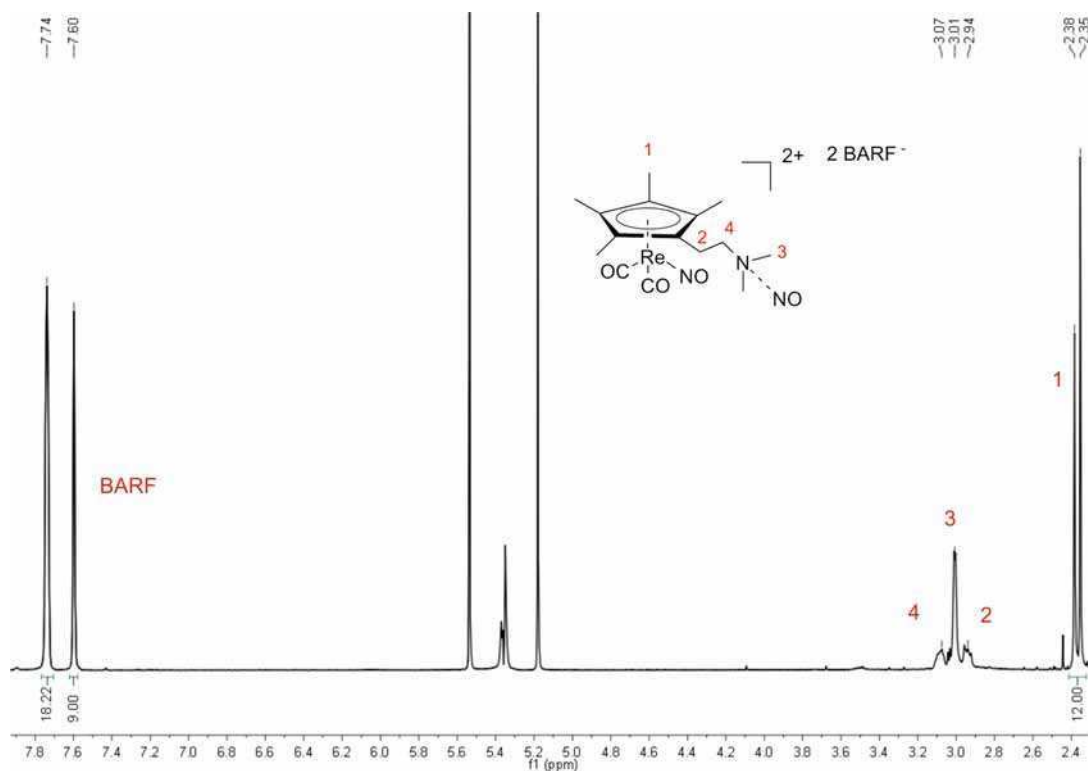


Figura 5.5: Espectro RMN ^1H de $[\mathbf{5}^{2+}][\text{BARF}]_2$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$.

5.2.3. Electroquímica

La Fig. 5.6 muestra un voltagrama de $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN , utilizando electrodo de trabajo de platino, en el que se observa una primera reducción cuasirreversible a un potencial de -930 mV . La separación de sólo 30 mV entre la onda de oxidación y la de reducción indica un proceso de 2 electrones, representado en la ecuación 5.1.

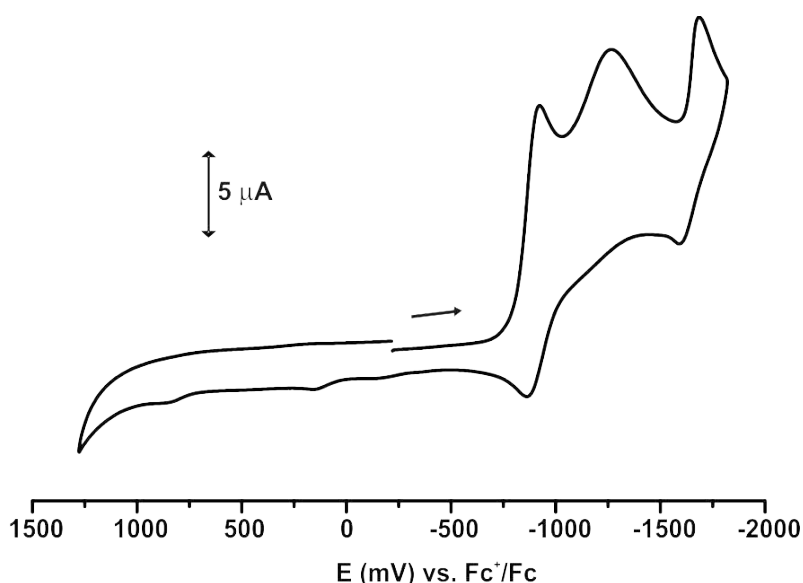
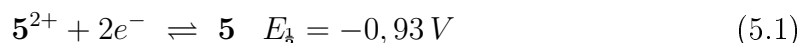


Figura 5.6: Voltagrama de $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN / $0,1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ a 100 mV s^{-1} , electrodo de trabajo de Pt.

También se observan 2 procesos irreversibles a potenciales más negativos, que podrían corresponder a reducciones adicionales de $\mathbf{5}$, o reducciones de productos generados a partir de la descomposición de $\mathbf{5}$ (la cupla $\mathbf{5}^{2+} \rightleftharpoons \mathbf{5}$ no es totalmente reversible).

5.2.4. Reducción química o electroquímica de $\mathbf{5}^{2+}$

Consistente con la observación de una onda de reducción de 2 electrones para $\mathbf{5}^{2+}$ ($E = -0,93\text{ V}$), el agregado de sólo 1 equivalente del reductor de un electrón $\text{Co}(\text{Cp})_2$ ($E = -1,33\text{ V}$) a una solución de $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN resultó en la conversión parcial de $\mathbf{5}^{2+}$, quedando exceso del mismo sin reaccionar, tal como se observó por espectroscopía IR (Fig. 5.7). Por otro lado, al agregar 2 equivalentes de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ se observó la desaparición casi total de las bandas atribuidas a $\mathbf{5}^{2+}$. Además, al

medir el espectro EPR después del agregado de un equivalente de reductor, no se observó ninguna señal, indicando la ausencia de productos paramagnéticos (en el caso del renio se han caracterizado por EPR algunos complejos paramagnéticos, que muestran señales características con particiones debidas al acoplamiento con el espín nuclear del Re). [109] El análisis cuidadoso de los espectros de IR permitió concluir que no se observan bandas atribuidas al producto reducido por 2 electrones (**5**), complejo $\{\text{ReNO}\}^8$, al menos en forma apreciable, sino bandas asociadas a otros complejos nitrosilados o sin ligando NO, productos de descomposición de **5**.

Las bandas a 2097, 2042 (ν_{CO}) y 1802 cm^{-1} (ν_{NO}) son las correspondientes al complejo $\mathbf{5}^{2+}$, no reducido, presente en la solución debido al agregado de sólo 1 equivalente de reductor. Las bandas a 1880 y 1803 cm^{-1} son atribuidas al complejo no nitrosilado **4**, producto que resultaría de la descomposición de **5**, por pérdida de 2 moléculas de NO^\bullet . Por otro lado, las bandas a 2005 y 1910 cm^{-1} corresponden a **3**, el complejo de renio(I) con tres ligandos CO. La formación de **3** implica que también debería observarse un producto con menos de dos ligandos CO. Justamente, las bandas que quedan por asignar en las Fig. 5.7 y 5.8, a 1980 y 1710 cm^{-1} podrían corresponder a las frecuencias ν_{CO} y ν_{NO} del complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un solo ligando CO, $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)\text{Re}^I(\text{CO})(\text{NO})]^+$ (**6**⁺).

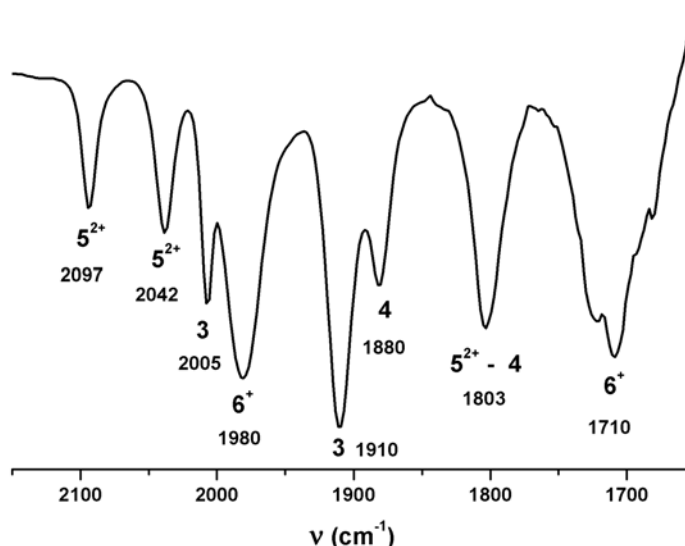


Figura 5.7: Espectro de IR obtenido después del agregado de 1 equiv. de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ a $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN .

Los valores considerablemente menores de las bandas de $\mathbf{6}^+$ comparadas con las de $\mathbf{5}^{2+}$, son esperados dado que al remover uno de los ligandos CO, aceptor π fuerte, y al mismo tiempo coordinarse el grupo amino, donador, la retrodonación hacia los otros ligandos aceptores es mayor. Por otro lado, otro punto a favor de esta asignación es que para el complejo $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)\text{Re}^I(\text{CO})(\text{NO})]^+$, análogo a $\mathbf{6}^+$ pero sin los cuatro grupos metilo en el anillo ciclopentadienilo, se reportaron frecuencias ν_{CO} y ν_{NO} en CH_3CN a 2006 y 1743 cm^{-1} , [107] similares a las de $\mathbf{6}^+$, alrededor de 30 cm^{-1} mayores, lo cual es esperable debido a la naturaleza menos donora del ligando ciclopentadienilo sin sustituyentes metilo.

También se realizó un experimento de espectroelectroquímica en el mismo solvente, observándose los mismos cambios espectrales al aplicar un potencial menor a -0,93 V (Fig 5.8).

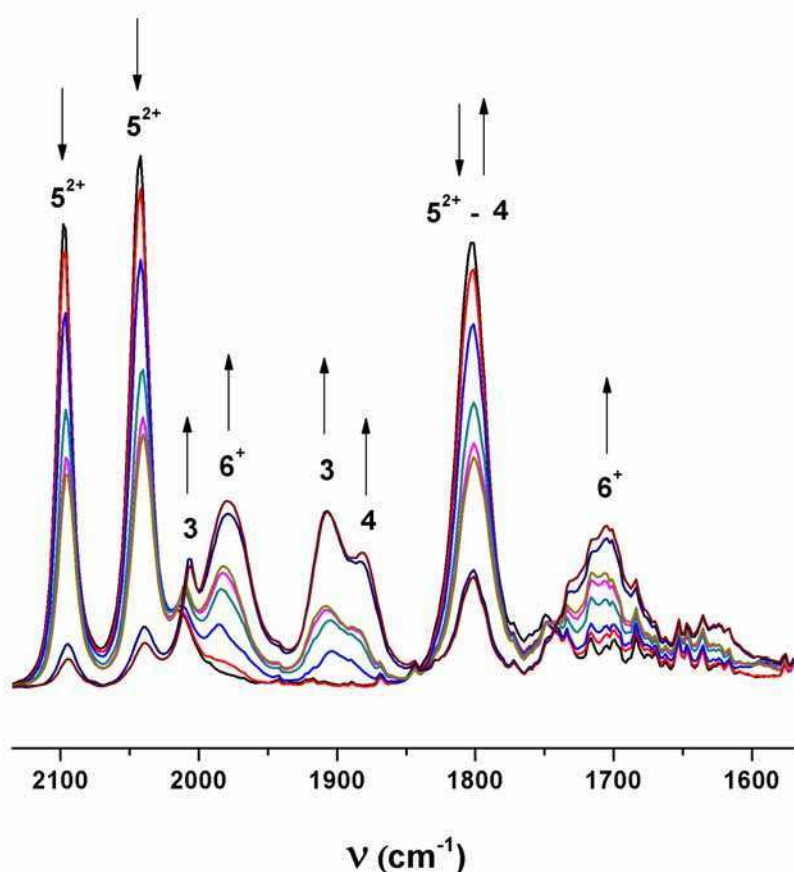


Figura 5.8: Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de $\mathbf{5}^{2+}$ en CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6 .

En la Fig. 5.9 se muestran las reacciones postuladas para explicar la formación de **3**, **4** y **6⁺** después de la reducción dielectrónica de **5²⁺**.

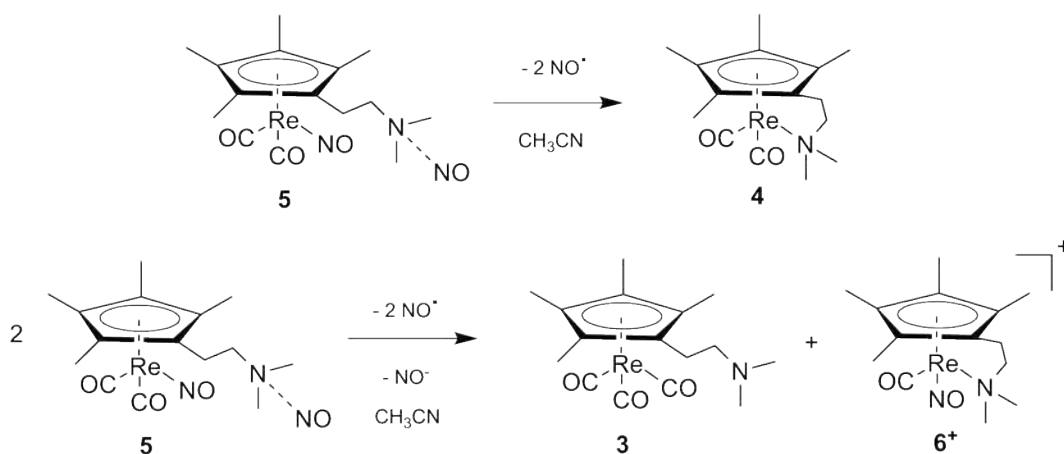


Figura 5.9: Reacciones propuestas para explicar la presencia de los productos observados después de la reducción dielectrónica de **5²⁺**.

Si bien una de las ideas de este capítulo, era caracterizar distintos complejos $\{\text{ReNO}\}^n$ con distintos valores de n y evaluar la coordinación o no del grupo dimetilamino para los distintos valores de n , el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ **5** no pudo ser observado, a pesar de la onda cuasirreversible presente en la voltametría cíclica. Como perspectiva de este capítulo, queda entonces explorar el comportamiento redox de otros complejos $\{\text{ReNO}\}^6$ con este derivado de ciclopentadienilo u otro. Uno de tales complejos podría ser **6⁺**, el cual debería ser asequible teniendo en cuenta que se ha sintetizado el análogo con el ligando ciclopentadienilo sin grupos metilo, como mencionamos anteriormente. Además, al tener el complejo **6⁺** un solo ligando CO, a diferencia de **5²⁺**, presenta el grupo dimetilamino coordinado, el cual podría ser expulsado al agregar densidad electrónica en la entidad ReNO, como en la reducción de $\{\text{ReNO}\}^6$ a $\{\text{ReNO}\}^8$. Detrás de esta idea, se realizaron cálculos DFT para optimizar la estructura del complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ **6⁺** y el producto de reducción por 2 electrones, el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ **6⁻**. Para el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ se consideró la posibilidad de coordinación o no del grupo dimetilamino. Efectivamente, la estructura electrónica fue muy dependiente de la presencia o no del ligando dimetilamino. En la Fig. 5.10 se muestran la estructuras optimizadas de **6⁺** y ambos isómeros de **6⁻** (con el grupo amino coordinado y sin coordinar) y en la Tabla 5.1 se presentan los parámetros de enlace y las frecuencias de IR calculados para los tres complejos.

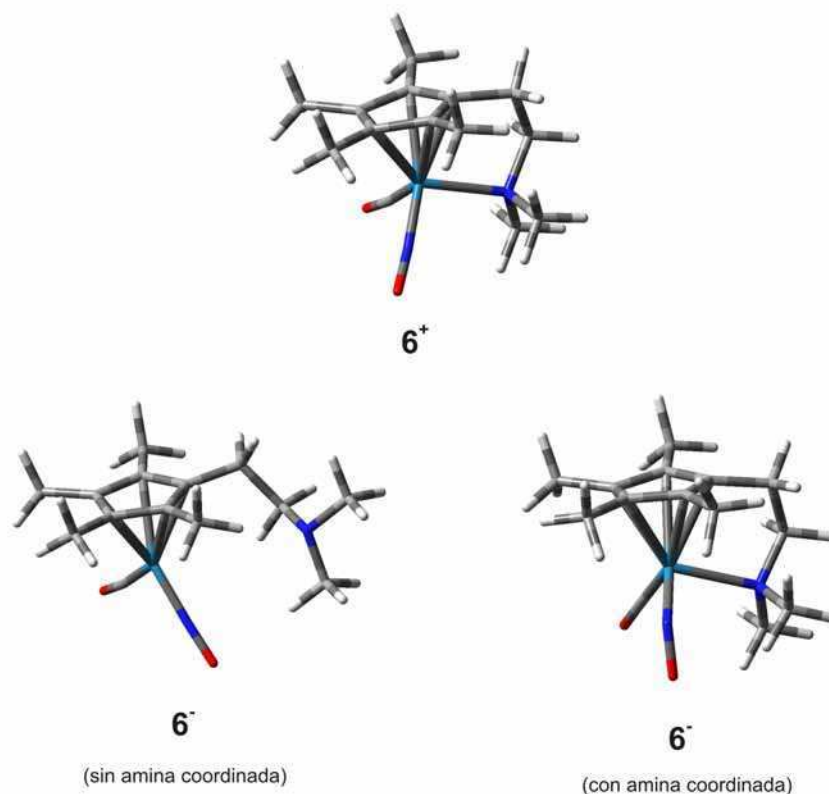


Figura 5.10: Estructuras calculadas de 6^+ y los dos isómeros de 6^- .

Tabla 5.1: Parámetros de enlace de los grupos MNO y frecuencias ν_{NO} de 6^+ y los dos isómeros de 6^- .

	6^+	6^- (sin amina)	6^- (con amina)
$\angle\text{Re-N-O}$ ($^\circ$)	175,1	177,4	134,4
$d(\text{NO})$ (\AA)	1,184	1,222	1,265
$d(\text{ReN})$ (\AA)	1,809	1,793	1,887
ν_{CO} (cm^{-1})	2004	1876	1808
ν_{NO} (cm^{-1})	1827	1662	1370

Como puede apreciarse en la tabla, la presencia del ligando amina cambia dramáticamente la distribución electrónica en la entidad $\{\text{ReNO}\}^8$ (complejo 6^-). El complejo sin el ligando amina muestra una entidad ReNO lineal, siendo la descripción $\text{Re}^{-1}\text{NO}^+$ la que mejor se ajusta a su estructura electrónica, mientras que cuando el ligando amino se encuentra coordinado, la entidad ReNO es fuertemente angular, con parámetros de enlace típicos de complejos con NO^- coordinado (distancias Re-N y N-O más largas, frecuencia ν_{NO} mucho menor), por lo que el complejo es mejor descrito como $\text{Re}^{+1}\text{NO}^-$. Este cambio importante de la estructura electrónica de

la entidad MNO de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ al cambiar el número de coordinación tiene precedentes en la literatura, como ya mencionamos en el Capítulo 1 para complejos $\{\text{MNO}\}^8$ de cobalto y rodio. [14, 12] Por otro lado, para el complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ $\mathbf{6}^+$ no se observó un cambio significativo en la estructura electrónica debido a la ausencia o presencia del ligando amina: en ambos casos la estructura electrónica se ajusta a $\text{Re}^{+1}\text{NO}^+$, y las frecuencias de IR calculadas difieren en sólo 20 cm^{-1} . En este caso, la estructura más estable (por 43 kcal/mol) fue la que presenta coordinación intramolecular de la amina (que es la única estructura que se muestra en la Fig. 5.10 para $\mathbf{6}^+$), resultado esperable dado que el complejo sin el ligando amina resulta un complejo insaturado, de 16 electrones. En cambio, para el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ ($\mathbf{6}^-$), la ausencia o presencia del ligando amina no implica un cambio en la cantidad de electrones del metal en el complejo, ambos son de 18 electrones, ya que cuando se elimina el ligando amina (donor de 2 electrones), el ligando NO cambia de NO^- (donor de 1 electrón) a NO^+ (donor de 3 electrones). Es por ello que para el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ es razonable considerar *a priori* la posibilidad de coordinación o no de la amina, y de hecho, la estructura más estable en este caso fue sin la amina coordinada, por 25 kcal/mol . Vemos así que al reducir $\mathbf{6}^+$ por 2 electrones, el ligando NO funciona como reservorio electrónico, expulsándose al mismo tiempo el ligando amino de la esfera de coordinación.

5.3. Parte Experimental

Reacción de **4** con 2 eq. de NOBF₄. Formación de [5²⁺][BF₄]₂

A una solución de **4** (100 mg, 0,230 mmol) en CH₃CN (15 mL), se agregó 2 equivalentes de NOBF₄ (56 mg 95 % , 0,460 mmol), bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción fue monitoreada por IR, tomando una pequeña alícuota de la solución y midiendo el film de la solución sobre una ventana de NaCl, previa evaporación del solvente. Se observó la conversión casi completa de **4** en 5²⁺. Se eliminó el solvente al vacío y el residuo aceitoso se lavó con éter, y luego se recristalizó de CH₃CN-éter, obteniéndose finalmente [5²⁺][BF₄]₂ con un rendimiento aproximado del 90 %.

Caracterización de 5²⁺. RMN ¹H (CD₃CN): 3.10 (m, 2H, CH₂N), 2.91 (s y m, 6H, NMe₂ y 2H, CH₂), 2.36 (s, 6H, C₅Me₄), 2.30 (s, 6H, C₅Me₄) . RMN ¹³C {¹H} (CD₃CN): 186.0 (s, Re-CO), 103.1 (s, C₅Me₄), 100.7 (s, C₅Me₄), 56.9 (s, CH₂), 43.8 (s, NMe₂), 20.9 (s, CH₂N), 10.2 (s, C₅Me₄), 10.0 (s, C₅Me₄). IR (CH₃CN, cm⁻¹): 2097, 2042 (ν_{CO}), 1802 (ν_{NO}).

Reacción de [5²⁺][BF₄]₂ con NaBARF. Formación de [5²⁺][BARF]₂

Se llevó a cabo la reacción de [5²⁺][BF₄]₂ con 1 equivalente de NaBARF en THF o MeOH, dejando reaccionar por unos minutos. Se eliminó el solvente al vacío.

Caracterización de [5²⁺][BARF]₂. RMN ¹H (CH₂Cl₂-CD₂Cl₂): 7.74 (s, 16H, BARF), 7.60 (s, 8H, BARF), 3,07 (m, 2H, CH₂N), 3,01 (s, 6H, NMe₂), 2,94 (m, 2H, CH₂), 2,38 (s, 6H, C₅Me₄), 2,35 (s, 6H, C₅Me₄).

Metodología Computacional

Los cálculos de DFT se llevaron a cabo usando los programas y metodologías descriptas en forma general en el Capítulo 2.

5.4. Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo se preparó un complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ y se estudió su comportamiento redox. El complejo presentó una reducción dielectrónica cuasirreversible, pero al llevar a cabo la reducción química o electroquímica, el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ no fue observado, sino sólo otros complejos, con o sin ligando NO. Uno de los productos de descomposición fue asignado al complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un único ligando CO, y con la amina coordinada intramolecularmente (complejo $\mathbf{6}^+$). Este complejo, que ha sido reportado para otro derivado de ciclopentadienilo, no fue sintetizado en esta tesis pero se consideró como un buen candidato para estudiar la conversión $\{\text{ReNO}\}^{6 \rightarrow 8}$, dado que al estar inicialmente la amina coordinada, podría ocurrir una expulsión de la misma al añadir los 2 electrones a la entidad ReNO. Por ello se realizaron cálculos DFT de los complejos $\{\text{ReNO}\}^6 \mathbf{6}^+$ y $\{\text{ReNO}\}^8 \mathbf{6}^-$ (con y sin amina coordinada), encontrando que el complejo $\{\text{ReNO}\}^8 \mathbf{6}^-$ sin amina coordinada, que resulta mejor descrito $\text{Re}^{-1}\text{NO}^+$, es la estructura más estable, por 25 kcal/mol. Queda como perspectiva de este capítulo, preparar el complejo $\mathbf{6}^+$ y llevar a cabo su reducción para verificar o no lo predicho por los cálculos, y estudiar el mismo proceso para otros complejos análogos, con otros grupos en el brazo del anillo.

Capítulo 6

Estudio del Comportamiento Rédox
de Complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con
Ligandos Pinza: Caracterización y
Reactividad de Complejos
Paramagnéticos $\{\text{RhNO}\}^9$

Estudio del Comportamiento Rédox de Complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con Ligandos Pinza: Caracterización y Reactividad de Complejos Paramagnéticos $\{\text{RhNO}\}^9$

6.1. Introducción

El enfoque en este capítulo es similar al del capítulo anterior, buscamos explorar complejos organometálicos $\{\text{MNO}\}^n$ con distintos valores de n y caracterizar su estructura electrónica y eventualmente su reactividad. Para ello, elegimos un sistema bastante diferente al del capítulo anterior: el metal es rodio, elemento de la segunda serie de transición y del grupo 9, y los ligandos comprenden, además de NO, ligandos pinza tridentados, neutros o aniónicos.

6.1.1. Complejos metálicos con ligandos pinza

El control de las propiedades de centros metálicos por medio de un sistema de ligandos bien definido es el mayor desafío en química inorgánica y organometálica. El uso de ligandos quelantes es un método bastante versátil para lograr esto. En complejos organometálicos con un enlace metal-carbono (M-C) directo, el uso de un ligando quelante conlleva a la formación de un metalociclo, lo que provee estabilización adicional del enlace M-C. Los primeros complejos organometálicos con ligandos monoaniónicos tridentados, frecuentemente llamados “ligandos pinza”, fueron reportados a finales de la década del 70. Estos ligandos se suelen nombrar con los símbolos de los tres elementos que se coordinan al centro metálico; en forma

general, ECE, donde E es un donador neutro de dos electrones, como NR_2 , PR_2 , OR , o SR , mientras que C representa el átomo de carbono aniónico, alquílico o arílico. Los trabajos pioneros de Bernard Shaw con complejos metálicos con ligandos pinza tipo PCP (Fig. 6.1) inspiraron a muchos otros a investigar en este tema.

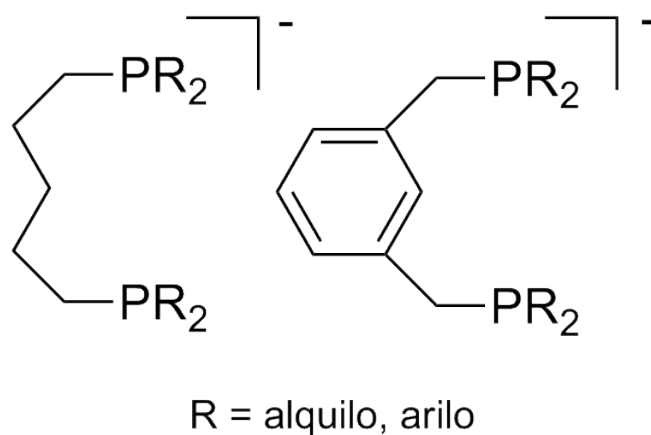


Figura 6.1: Ligandos pinza tipo PCP.

A pesar de que los primeros complejos metálicos con este tipo de ligandos fueron reportados más de 30 años atrás, siguen siendo un tema de intensa investigación en la actualidad, dado que cubren todos los aspectos de la química organometálica moderna y también presentan aplicaciones en muchos otros campos. En las últimas décadas, el interés y la actividad en esta área han crecido dramáticamente, encontrando un número creciente de publicaciones acerca de aspectos mecanísticos, estructurales, catalíticos, sintéticos y teóricos sobre estos sistemas. [110] Los descubrimientos más destacados han sido la generación de catalizadores eficientes para importantes procesos orgánicos, activación de enlaces fuertes C-O y C-C, y atrapamiento de varios intermediarios y moléculas inusuales. [110, 111, 112]

Los complejos metálicos con ligandos pinza presentan un balance único de estabilidad vs reactividad, que puede controlarse por modificaciones sistemáticas en el ligando, modulando los parámetros estéricos y electrónicos. Las posibilidades son muchas: se pueden variar sistemáticamente los sustituyentes en el esqueleto alquílico o en las posiciones *meta* y *para* del anillo aromático, los sustituyentes de los dos átomos E coordinados al metal, los átomos E coordinados al metal, el propio metal M y el tipo de ligandos auxiliares. Por otro lado, también se han reportado complejos con ligandos pinza tipo ENE, es decir en los que se cambia el átomo de carbono unido al metal por un átomo de nitrógeno. En particular, los ligandos pinza tipo PNP y PNN

derivados de piridina, han mostrado ser el complemento perfecto para la actividad de distintos metales, especialmente debido a una novedosa forma de cooperación metal-ligando basada en un proceso reversible de aromatización-dearomatización del ligando, facilitando reacciones de activación de enlace inusuales y el desarrollo de nuevos catalizadores, ambientalmente benignos. [113] Como un hallazgo particularmente destacado entre las varias aplicaciones de este tipo de complejos vale la pena mencionar la liberación consecutiva de H_2 (térmica) y de O_2 (inducida por luz) a partir de agua (“water splitting”), promovida por el complejo de rutenio con un ligando tipo PNN, mostrado en la Fig. 6.2. [114]

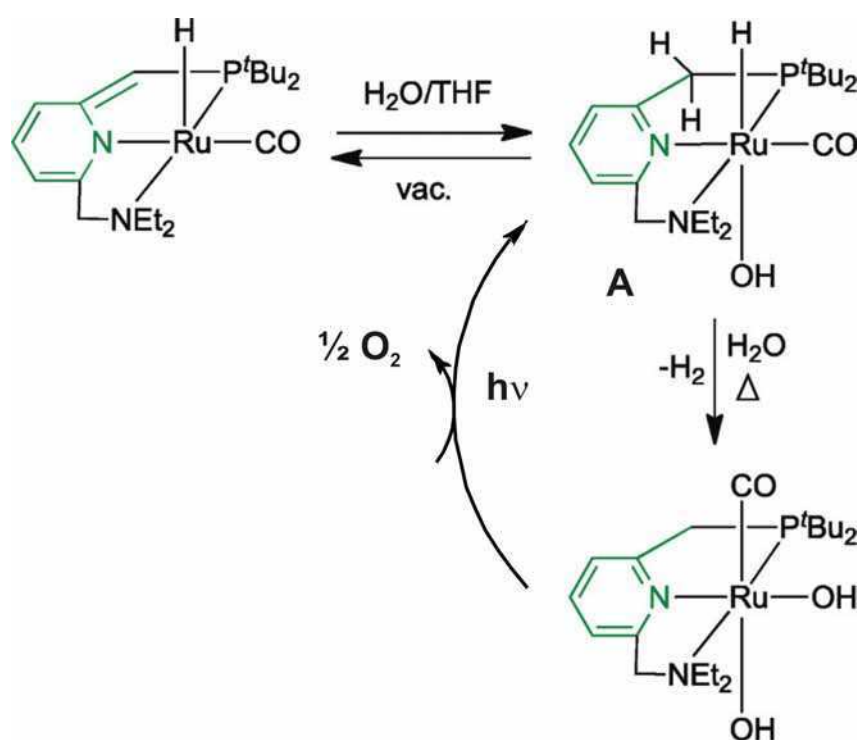


Figura 6.2: Liberación de H_2 y O_2 a partir de H_2O , promovida por un complejo de rutenio con un ligando pinza tipo PNN.

6.1.2. Complejos $\{\text{RhNO}\}^n$ tetra y pentacoordinados

En contraste con la gran cantidad de publicaciones acerca de la estructura, reactividad e interconversión rédox de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ ($n = 6, 7$ y 8) penta y hexacoordinados, [15, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 72, 9] los complejos $\{\text{MNO}\}^8$ tetracoordinados con geometría plano-cuadrada son menos frecuentes; sólo unos pocos complejos con iridio fueron reportados muchos años atrás, pero su comportamiento rédox no fue estudiado. [115, 116] Previamente en el laboratorio se prepararon y caracterizaron

una serie de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligandos pinza: tetracoordinados con geometría plano-cuadrada (formalmente $\text{Rh}^{\text{I}}\text{NO}^+$) y pentacoordinados con estructura de pirámide tetragonal (formalmente $\text{Rh}^{\text{III}}\text{NO}^-$). [12, 117] Como se observa en la Fig. 6.3, los complejos tetracoordinados presentan parámetros característicos de complejos de NO^+ (entidad RhNO cuasilineal, frecuencia ν_{NO} alta y desplazamiento bajo en RMN ^{15}N), mientras que los parámetros de los pentacoordinados se ajustan bien a los característicos para complejos de NO^- (entidad RhNO fuertemente angular, frecuencia ν_{NO} baja y desplazamiento alto en RMN ^{15}N).

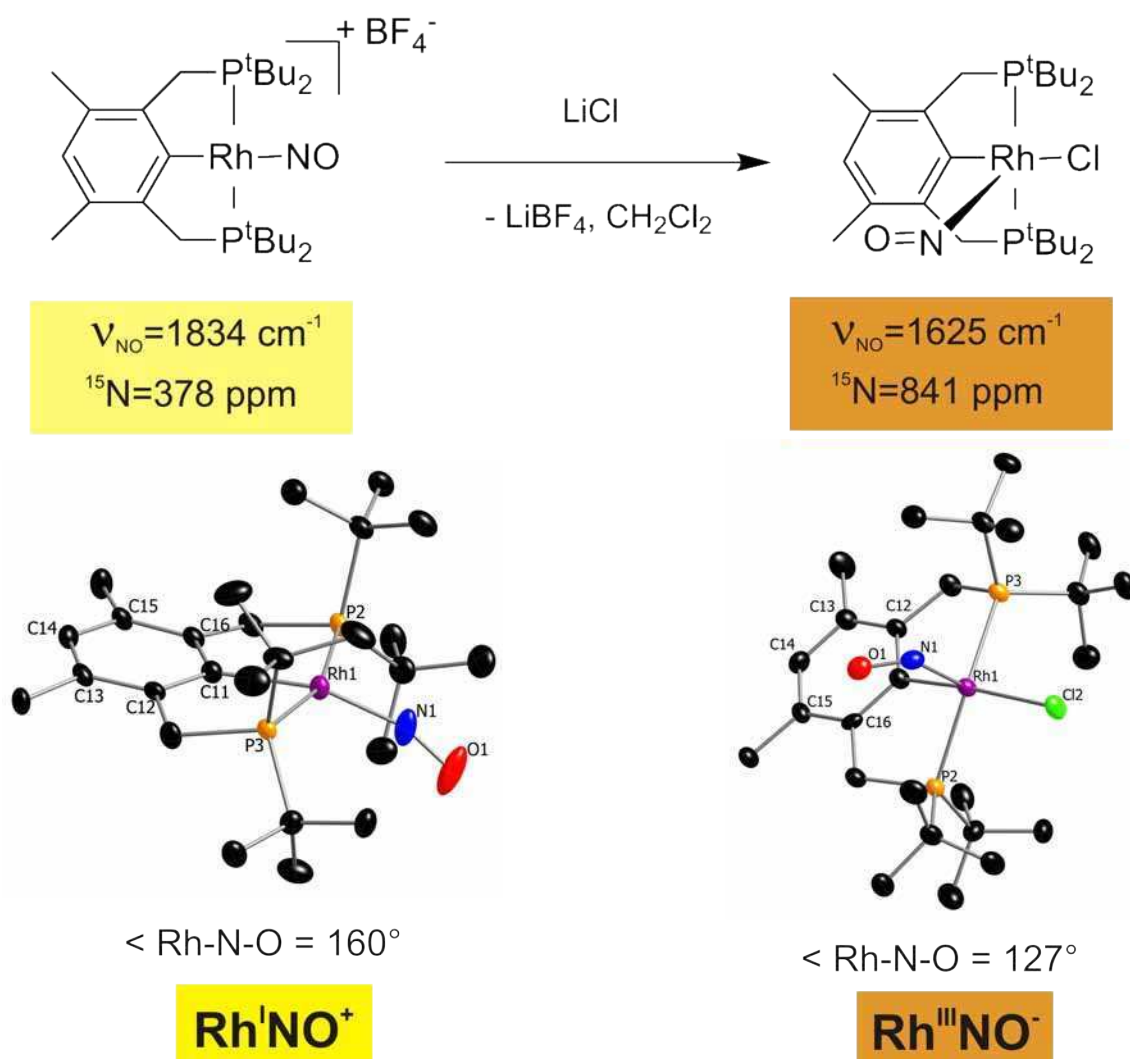


Figura 6.3: Parámetros característicos de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetra y pentacoordinados.

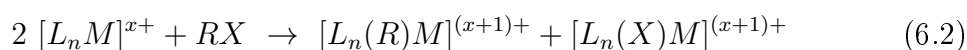
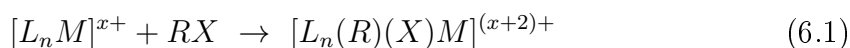
El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento rédox de estos complejos $\{\text{RhNO}\}^8$, para evaluar la estructura electrónica y reactividad de complejos

$\{\text{RhNO}\}^n$ con $n \neq 8$, con especial interés en complejos paramagnéticos. En particular, no hay antecedentes de complejos $\{\text{MNO}\}^9$ cuadrado-planos.

Además de la diversidad de *reactividad sobre el ligando NO* en complejos $\{\text{MNO}\}^n$, el carácter rédox activo del ligando NO también puede influenciar la *reactividad sobre el metal*, como se ejemplificará en la sección siguiente con complejos con otros ligandos rédox activos.

6.1.3. Antecedentes de reactividad de complejos paramagnéticos de 17 electrones

La adición oxidativa (AO) es una transformación fundamental en química organometálica y constituye muchas veces el paso de activación clave en muchas aplicaciones de síntesis orgánica, en procesos estequiométricos o catalíticos. Generalmente las dos partes del sustrato se adicionan al mismo centro metálico, incrementando el estado de oxidación y el número de coordinación del metal en 2. Sin embargo, si la adición de dos ligandos no está favorecida (debido a que implica un estado de oxidación o un número de coordinación muy alto del metal en el producto), se puede dar la adición oxidativa binuclear, que se da típicamente en complejos paramagnéticos. Estas dos situaciones se ejemplifican en las reacciones 6.1 y 6.2.



Como puede verse en las reacciones anteriores, para que sea favorable una AO sobre un centro metálico es necesario que el metal se encuentre en un estado de oxidación más bajo que el máximo posible, dado que en el producto final el metal tendrá un número de oxidación mayor. Ejemplos clásicos de AO mononuclear se encuentran con complejos de metales d^8 como Co(I), Rh(I), Ir(I) y Pt(II) o metales d^{10} como Ni(0) y Pd(0). Hace ya varios años, se ha reconocido la aplicación de los complejos paramagnéticos en diversas transformaciones orgánicas y ha habido varias publicaciones acerca del rol de complejos monoméricos de 17 electrones en la activación de enlaces carbono-halógeno mediante reacciones de AO binuclear. Por ejemplo, se han reportado las reacciones del complejo monomérico d^7 de 17 electrones, $[\text{Co}^{II}(\text{CN})_5]^{3-\bullet}$, con haluros de alquilo y arilo (ecuación), [118, 119] olefinas, [120] H_2 , [121] halógenos [122] y SO_2 . [123]

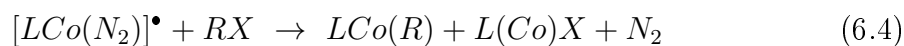


Por otro lado, la ruptura térmica o fotoquímica del enlace metal-metal en $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PPh}_3$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$, [124] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [125] y $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_4(\text{p-tolyl})$) [126] genera los monómeros paramagnéticos de 17 electrones, los cuales reaccionan con haluros de alquilo via AO binuclear. En el caso de complejos de $\text{Rh}(0)$ se han reportado unas pocas reacciones de activación de enlaces C-H. [127, 128, 129, 130, 131]

En los últimos años, ha surgido un enfoque interesante de usar ligandos rédox activos como reservorios de electrones en complejos metálicos para llevar a cabo reacciones de formación o ruptura de enlaces centradas en el metal.

En 2006, Frech. y colaboradores explotaron esta idea usando un complejo de rodio con un ligando pinza PCP derivado de naftaleno. [132]

El complejo de rodio(I) de 16 electrones, a diferencia del análogo con el ligando PCP fenilo, presentó una reducción fácilmente asequible (gracias a la naturaleza rédox activa del ligando), dando un complejo paramagnético que reacciona vía adición oxidativa con sustratos como agua y cloruro de bencilo. Interesantemente, si bien el electrón desapareado se encuentra principalmente alojado en el ligando, tal como se concluyó por el espectro de EPR, presenta reactividad centrada en el metal, similar a la de muchos complejos paramagnéticos de 17 electrones. Ejemplos clásicos de ligandos rédox activos son las bipyridinas, terpiridinas, y, especialmente, las 2,6-diiminopiridinas, que se unen fuertemente a los centros metálicos y proveen protección estérica. [133] Por ejemplo, recientemente Zhu y colaboradores mostraron que el complejo paramagnético $\text{LCo}(\text{N}_2)$ ($\text{L} = 2,6\text{-bis}(2,6\text{-dimetilfeniliminoetil})\text{piridina}$, (Fig. 6.4), reacciona con varios haluros de alquilo y arilo RX , incluyendo cloruros de arilo no activados, para dar una mezcla de LCoR y LCoX (adición oxidativa binuclear), reacción representada por la ecuación 6.4. [134, 135]



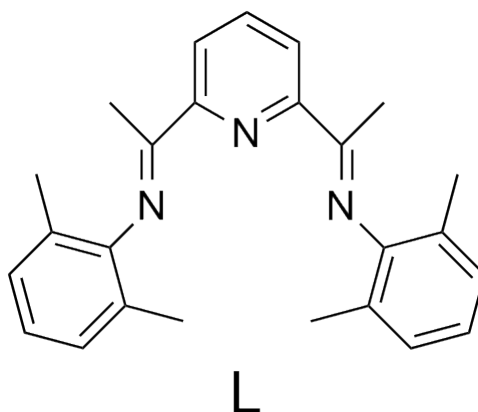


Figura 6.4: Ligando tridentado 2,6-bis(2,6-dimetilfeniliminoetil)piridina.

6.1.4. Ideas y objetivos

En los ejemplos mencionados en la sección anterior, se destaca el rol primordial de los ligandos rédox no inocentes (naftilo y diiminopiridina), los cuales presentan orbitales vacíos de baja energía que facilitan la reducción del complejo de 16 electrones, haciendo asequible un estado de oxidación *formal* 0 del metal, el cual no podría obtenerse en ausencia de dichos ligandos. Sin embargo, lo interesante es que si bien los complejos reducidos son mejor descriptos como metales monovalentes coordinados a un ligando reducido, reaccionan en forma similar a complejos de 17 electrones. Detrás de esta idea, en este capítulo buscamos evaluar la reactividad de distintos estados rédox de complejos de rodio con ligandos pinza y NO. El NO es un ligando no inocente bien conocido que facilitará la reducción de precursores de rodio de 16 electrones. En este capítulo se mostrarán los resultados acerca del comportamiento rédox de varios complejos de rodio $\{\text{RhNO}\}^8$ de 16 electrones con los ligandos pinza tipo PCP y PNP mostrados en la Fig. 6.5, algunos de los cuales se reducen fácilmente dando complejos paramagnéticos $\{\text{RhNO}\}^9$, que participan de reacciones de AO binuclear con haluros de alquilo y arilo. En los ejemplos mencionados anteriormente, los ligandos naftilo y diiminopiridina cumplen la doble función de proveer una esfera de coordinación robusta y protección estérica (ligandos tridentados fuertemente unidos al metal) y los orbitales vacíos disponibles de baja energía (actividad rédox), mientras que en nuestro caso separamos ambas funciones en dos ligandos distintos: los ligandos pinza tipo PCP y PNP proveen una esfera de coordinación estable y protección estérica, y el ligando NO la actividad rédox.

Además, la caracterización de la especie $\{\text{RhNO}\}^9$ es interesante dado que hay

muy pocos complejos de este tipo (sólo tres complejos $\{\text{MNO}\}^9$ reportados previamente), en contraste con la gran cantidad de sistemas $\{\text{MNO}\}^n$ reportados para $n = 4, 5, 6, 7, 8$ y 10 . [8, 9] Los tres complejos $\{\text{MNO}\}^9$ reportados en literatura son todos de cobalto y ninguno de ellos se obtuvo por reducción del precursor $\{\text{CoNO}\}^8$. [136, 137, 138]

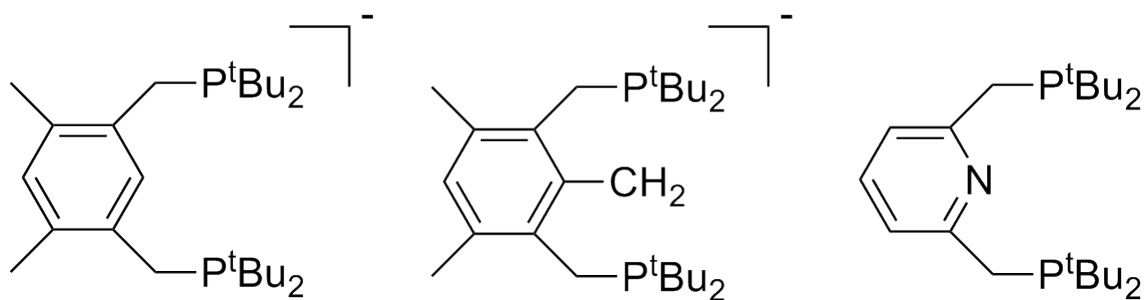


Figura 6.5: Ligandos pinza PCP y PNP presentes en los complejos de este capítulo.

6.2. Resultados y Discusión

6.2.1. Experimentos con complejos $\{\text{Rh}(\text{PCP})\text{NO}\}^8$

Se trabajó con los complejos nitrosilados tetracoordinados de rodio, $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (**7**⁺) y $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (**8**⁺), y con el complejo nitrosilado pentacoordinado $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**), previamente sintetizados en el laboratorio. [12, 117]. Todos estos complejos se denotan como $\{\text{RhNO}\}^8$ según Enemark y Feltham; cabe destacar que los tetracoordinados muestran una entidad RhNO cuasilineal mientras que en los pentacoordinados la misma es fuertemente angular, debido al distinto número de coordinación como se mencionó anteriormente.

En la Fig. 6.6 se muestran los pasos de la síntesis del precursor común de estos complejos, $\text{RhPCP}^t\text{Bu}(\text{CH}_3)\text{Cl}$.

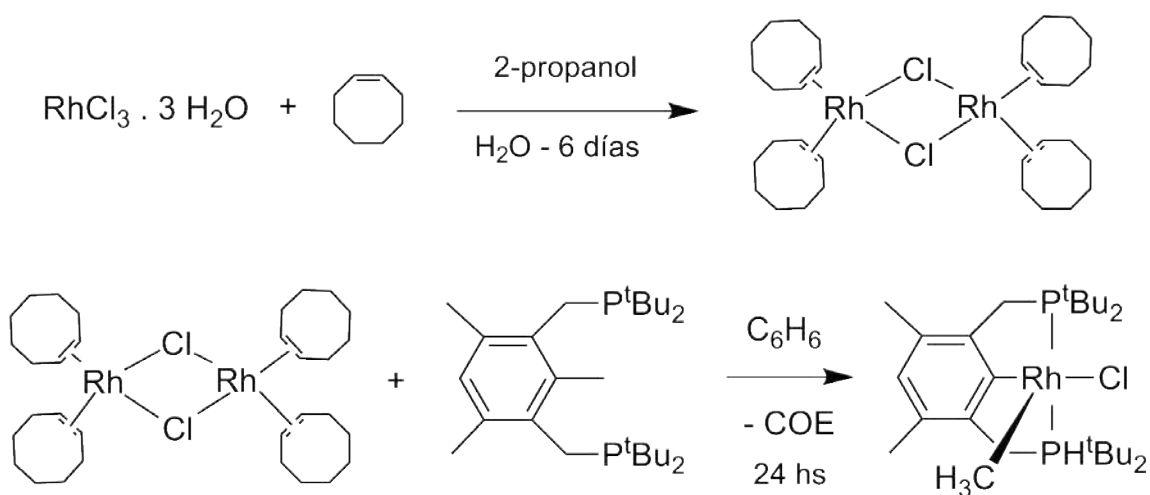


Figura 6.6: Síntesis $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)\text{Cl}$, precursor de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP.

En el primer paso, se parte del precursor de rodio comercial, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que en presencia de cicloocteno al cabo de 6 días a temperatura ambiente y en atmósfera inerte, da como producto el dímero de Rh(I) puentado por cloruro. [139] Este complejo dimérico de rodio es el precursor de todos los complejos con ligandos pinza (PCP y PNP) utilizados en este capítulo. En el siguiente paso, ocurre la activación del enlace C-C del compuesto 1,3-bis[(di-*ter*-butilfosfino)metil]-2,4,6-trimetilbenceno, dando el complejo neutro de Rh(III), $\text{RhPCP}^t\text{Bu}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, precursor de todos los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP utilizados en este trabajo. En la Fig. 6.7 se muestran los pasos de síntesis de los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ a partir de dicho precursor.

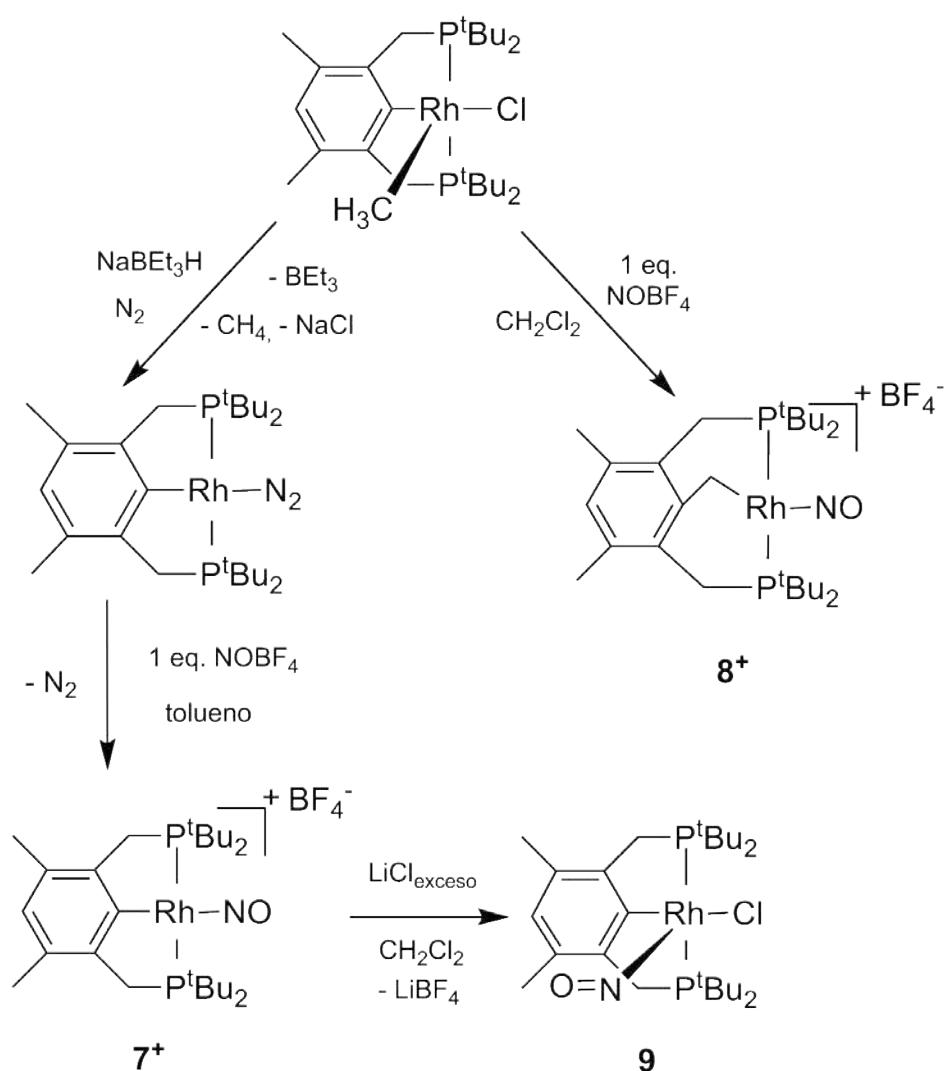


Figura 6.7: Síntesis de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP.

La formación de **8⁺** se da a partir de un mecanismo complejo (Fig. 6.8), tal como

fue postulado previamente. [12, 117] El mecanismo por el cual ocurre el reordenamiento del precursor $\text{RhPCP}^t\text{Bu}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, probablemente involucra en un primer paso el ataque electrofílico del NO^+ sobre el centro metálico para dar el complejo **A** (Fig. 6.8). Esta especie inestable, pobre en electrones, podría formar el complejo metilarenio **B**, por migración del metilo al anillo aromático. Este desplazamiento del metilo ya fue observado en la síntesis de complejos σ -arenios. [140] El complejo **B** puede luego dar eliminación β de hidrógeno para formar el complejo **C**, que por eliminación reductiva de HCl forma el complejo bencílico catiónico de $\text{Rh}(\text{I})$ $\mathbf{8}^+$. En literatura hay antecedentes de un complejo bencílico neutro similar de $\text{Rh}(\text{I})$. [140]

Debido a la generación *in situ* de HCl , se obtiene también el complejo metilarenio ya publicado en literatura, [140] como producto de la reacción de $\text{RhPCP}^t\text{Bu}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ con HCl , liberándose hidrógeno. Este subproducto se obtiene en un 20 % aproximadamente, el que se puede separar mediante recrystalización de CH_2Cl_2 -dioxano obteniéndose $\mathbf{8}^+$ con un rendimiento aproximado del 60 %.

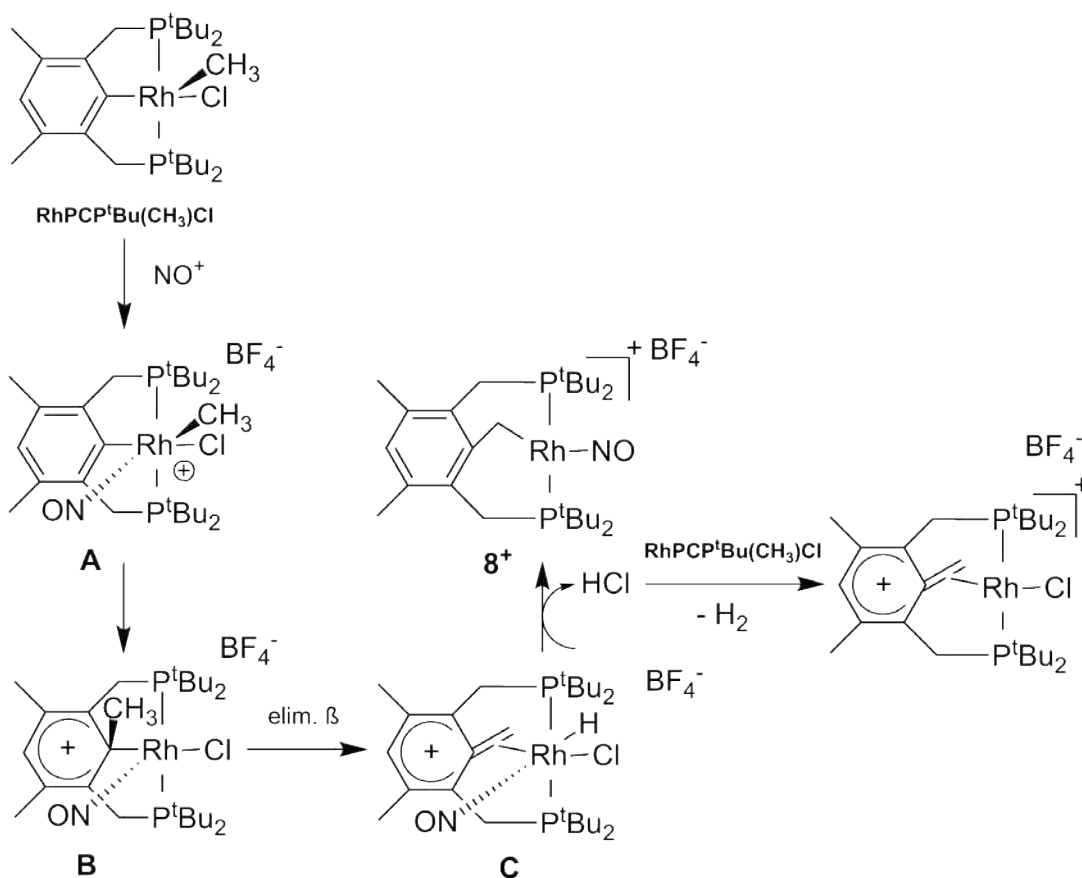


Figura 6.8: Mecanismo propuesto para la formación de $\mathbf{8}^+$.

6.2.1.1. Electroquímica

Las Fig. 6.9 muestra el voltagrama de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (7^+) en CH_2Cl_2 , en el que se observa una reducción reversible, representada por la ecuación 6.5.

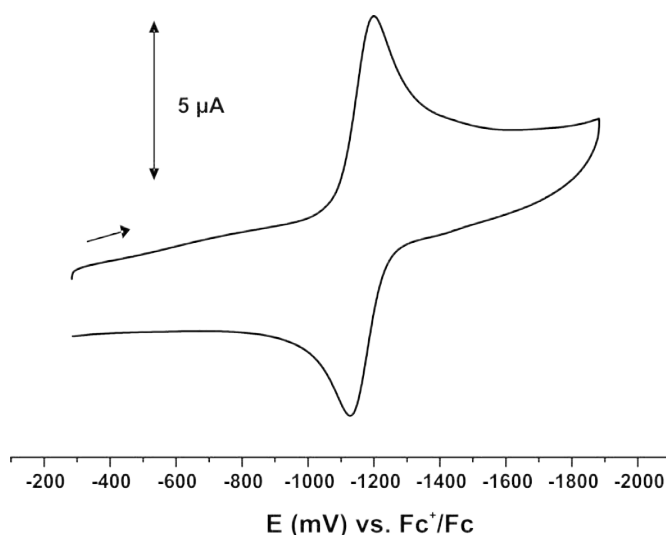
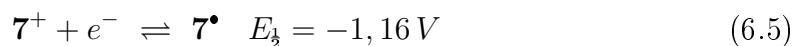
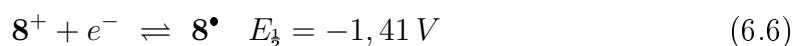


Figura 6.9: Voltagrama de 7^+ en CH_2Cl_2 / $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ a 100 mV s^{-1} .

Análogamente, el complejo $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (8^+) exhibe una reducción reversible (ecuación 6.6) a un potencial aproximadamente 250 mV más negativo que el de la reducción de 7^+ , como se observa en la Fig. 6.10.



El proceso de reducción de 8^+ es menos favorable que el de 7^+ debido a la mayor capacidad donora del ligando bencílico, lo cual se refleja también en las frecuencias de estiramiento N-O de ambos complejos, 1834 cm^{-1} para 7^+ y 1726 cm^{-1} para 8^+ .

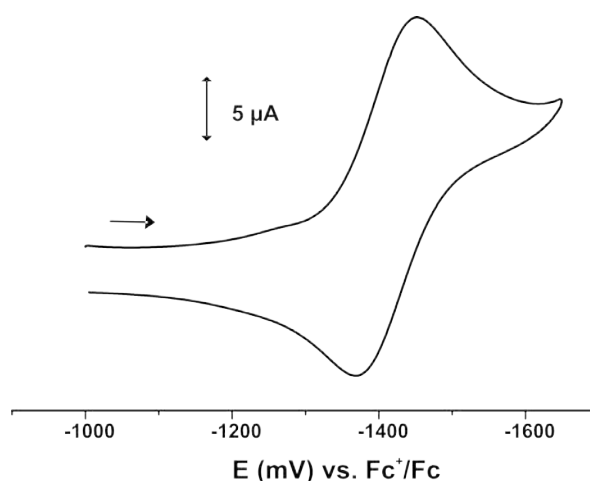
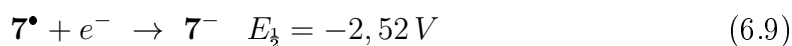
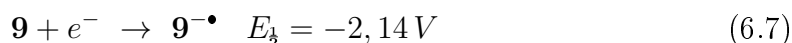


Figura 6.10: Voltagrama de 8^+ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1} .

En contraste con las reducciones monoeléctricas accesibles de los complejos 7^+ y 8^+ , el complejo de rodio(I) estructuralmente relacionado, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{CO})$ [141] no presenta reducción alguna en la amplia ventana del solvente THF, hasta $-3,0 \text{ V}$, mientras que el complejo 7^+ presenta una segunda onda de reducción (irreversible) a $-2,49 \text{ V}$ en ese solvente. Esto prueba la actividad rédox del ligando no inocente NO, que permite acceder a estados de oxidación formales bajos en estos complejos.

También se estudió el comportamiento rédox del complejo nitrosilado pentacoordinado $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**), el cual, a diferencia de los complejos tetracoordinados, presentó una oxidación irreversible en CH_2Cl_2 a $+0,65 \text{ V}$, y dos reducciones irreversibles a $-2,14$ y $-2,52 \text{ V}$ en THF, respectivamente (Fig. 6.11). El potencial de la última onda de reducción es, dentro del error, el mismo al del correspondiente a la segunda reducción de 7^+ en THF, lo que sugiere la pérdida del ligando cloruro después de la primera reducción de **9**, dando 7^\bullet , ecuaciones 6.7 - 6.9. La irreversibilidad de la última reducción (ecuación 6.9) se debe seguramente a la pérdida del ligando NO o incluso el ligando PCP.



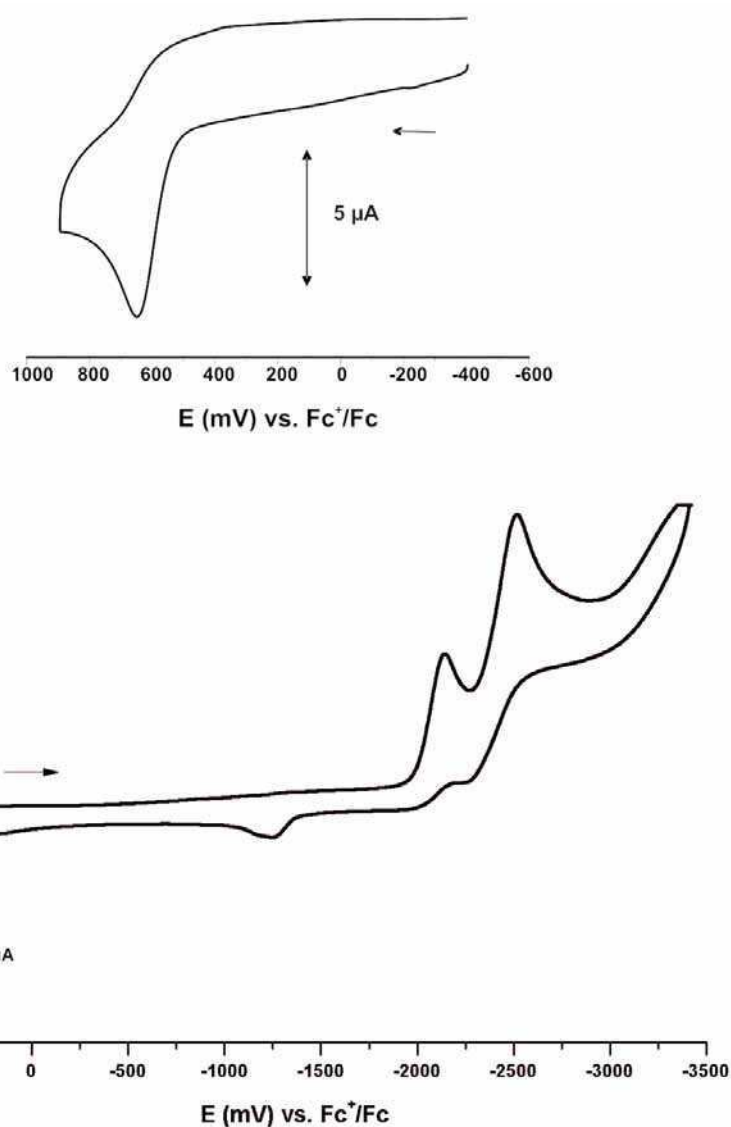
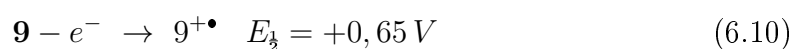


Figura 6.11: Voltagrama de **9** en CH_2Cl_2 (arriba) y THF (abajo) / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1} .

La irreversibilidad de la oxidación de **9** (ecuación 6.10) es también atribuida a la pérdida del ligando cloruro, hipótesis apoyada por la observación de la onda de reducción de $7^+/7^\bullet$ al barrer el potencial en la dirección inversa, después de haber alcanzado el potencial de oxidación de **9**.



Esto fue confirmado al medir el espectro IR de la solución obtenida después de la oxidación química con $[\text{N}(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_3][\text{SbCl}_5]$ ($E_{1/2} = +0,70 \text{ V}$) o electroquímica

(Fig. 6.12) de **9** en CH_2Cl_2 , observando la aparición de la banda del estiramiento N-O de **7**⁺, a 1834 cm^{-1} . También se observa la aparición de una banda de menor intensidad alrededor de 1724 cm^{-1} , que podría corresponder a **9**^{+•}.

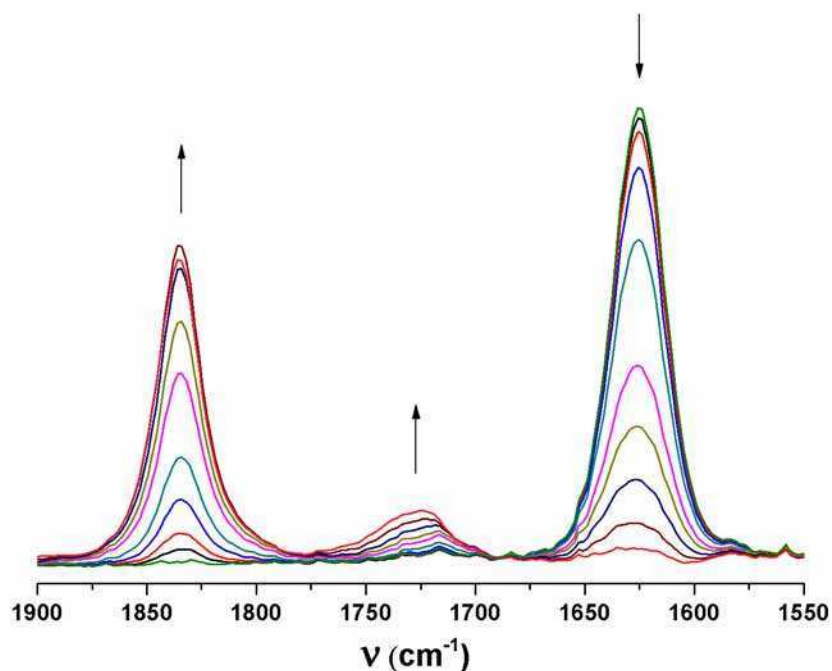


Figura 6.12: Cambios espectrales observados en FTIR durante la oxidación electroquímica de **9** en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 .

6.2.1.2. Experimentos de espectroelectroquímica y reducción química de **7**⁺ y **8**⁺

La reversibilidad observada para las reducciones de **7**⁺ y **8**⁺ en CH_2Cl_2 nos motivó a monitorear las reducciones de estos complejos por espectroelectroquímica de IR, dado que, como es sabido, la banda de estiramiento de N-O es sensible al estado de oxidación del ligando NO en complejos $\{\text{MNO}\}^n$. [9] Los espectros de IR obtenidos a partir de la reducción electroquímica de **7**⁺ se muestran en la Fig. 6.13.

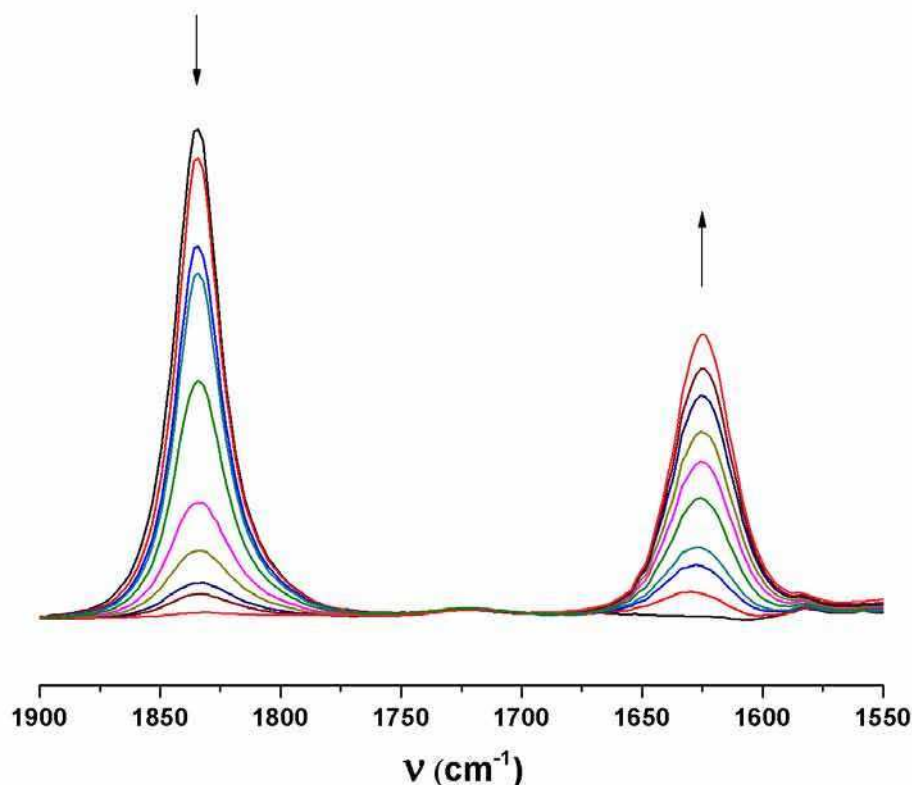
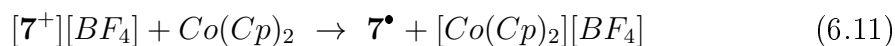


Figura 6.13: Cambios espectrales observados en FTIR durante la reducción electroquímica de 7^+ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 .

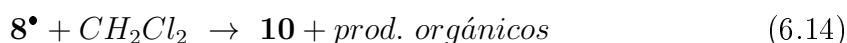
El cambio importante de -209 cm^{-1} en la banda asociada al estiramiento de NO es consistente con una reducción altamente localizada en el ligando, esperable para el complejo de Rh(I) con NO^+ coordinado, dando lugar a un complejo $\{\text{RhNO}\}^9$. Sin embargo, a pesar de la reversibilidad observada en la voltametría cíclica, en el experimento de espectroelectroquímica no se recuperó la señal de 7^+ al revertir el potencial. Por otro lado, la señal ν_{NO} observada para el producto coincide con la del complejo $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**), que se obtiene por reacción de 7^+ con Cl^- . (Fig. 6.7) [12, 117] Aparentemente, el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ 7^\bullet no es estable en CH_2Cl_2 , formando el complejo **9**, por abstracción de Cl^\bullet de CH_2Cl_2 , tal como se ha observado para varios complejos paramagnéticos de 17 electrones, como se comentó en la sección 6.1.3.

Para confirmar esta reactividad del complejo 7^\bullet , se llevó a cabo la reducción química de 7^+ en CH_2Cl_2 . Considerando el valor del potencial medio para la reducción de 7^+ de $-1,16\text{ V}$, se eligió el reductor de un electrón cobaltoceno ($E_2 = -1,33\text{ V}$)

para llevar a cabo la reducción química, el cual se utilizó también en el experimento de reducción del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ **1**[•] presentado en el Capítulo 2. La reacción de **7**⁺ con 1 equivalente de cobaltoceno en CH_2Cl_2 resultó en la formación cuantitativa de **9** y $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{BF}_4]$ (ecuaciones 6.11 y 6.12). La formación de $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{BF}_4]$ evidencia la formación inicial del compuesto reducido por un electrón, **7**[•], que es la especie reactiva que activa el enlace carbono-cloro del solvente clorado. La identidad de **9** fue confirmada por espectroscopías RMN ^{31}P y ^1H , IR y UV-Visible. Los espectros UV-Visible del complejo **9** y de los otros complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ reportados no fueron informados previamente, por lo que en este trabajo se midieron los espectros UV-Visible de todos los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$, y se asignaron las transiciones con ayuda de cálculos DFT dependientes del tiempo (sección 6.2.1.5). El destino del radical orgánico ($\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$) no fue determinado en este experimento, pero sí pudo determinarse en la reacción entre **7**[•] y algunos haluros de arilo (ver sección 6.2.1.8).



Los experimentos de electroquímica de la reducción de **8**⁺ mostraron el mismo resultado: el complejo reducido **8**[•] no es estable en CH_2Cl_2 , activando el enlace cloro-carbono del solvente para dar el nuevo complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinado $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})\text{Cl}$ (**10**). Este complejo no fue reportado previamente, ya que a diferencia de lo observado para **7**⁺, la reacción de **8**⁺ con Cl^- no produce cuantitativamente el complejo pentacoordinado **10**, sino una mezcla de **9** y **10**. La reducción química de **8**⁺ con $\text{Co}(\text{Cp}^*)_2$ ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5\text{-pentametilciclopentadienilo}$, $E_{1/2} = -1,94\text{ V}$) en CH_2Cl_2 permitió aislar y caracterizar el nuevo complejo **10** (ecuaciones 6.13 y 6.14).



Así, a pesar de la reversibilidad observada para las reducciones de **7**⁺ y **8**⁺ en CH_2Cl_2 por voltametría cíclica, los productos paramagnéticos **7**[•] y **8**[•] no pudieron obtenerse en dicho solvente, observándose la formación cuantitativa de los complejos diamagnéticos pentacoordinados con Cl^- , como se resume en la Fig. 6.14.

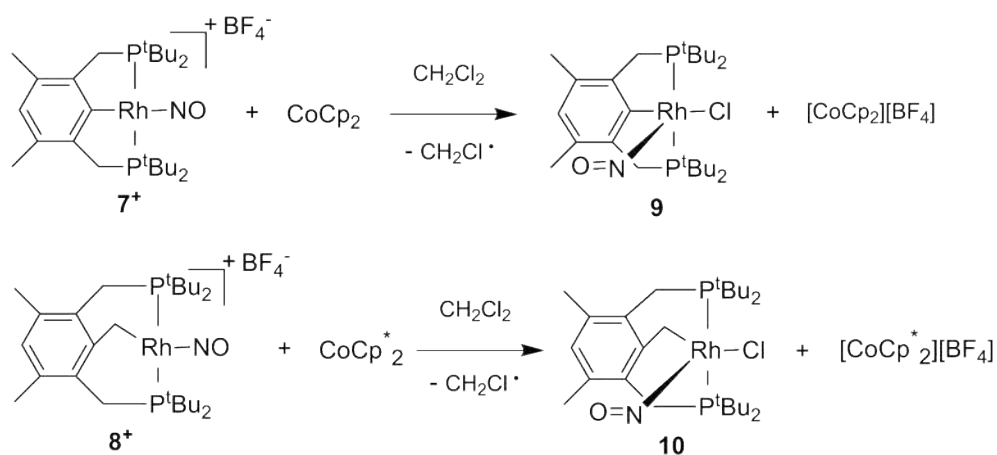


Figura 6.14: Formación de **9** y **10** por reducción de los complejos **7⁺** y **8⁺** en CH_2Cl_2 .

6.2.1.3. Caracterización espectroscópica y electroquímica de **10**

■ RMN ^{31}P

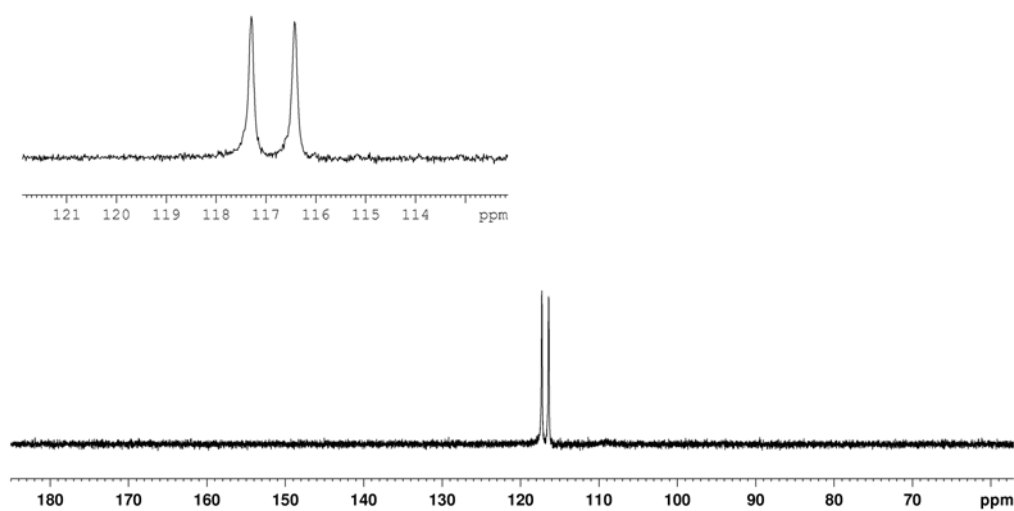


Figura 6.15: Espectro RMN ^{31}P de **10** en CH_2Cl_2 .

El espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **10** (Fig. 6.15) exhibe un doblete a 117,70 ppm con

una $^1J_{RhP}$ de 176,7 Hz, indicativo de dos núcleos de fósforo químicamente equivalentes coordinados a un centro de rodio.

■ RMN 1H

En el espectro de RMN 1H (Fig. 6.16), se observa una señal atribuida a los H del grupo metileno coordinado al rodio, como un triple doblete a 3,44 ppm con una $^3J_{PH} = 7.0$ Hz y una $^2J_{RhH} = 1.9$ Hz. El resto de las señales se detallan en la Parte Experimental.

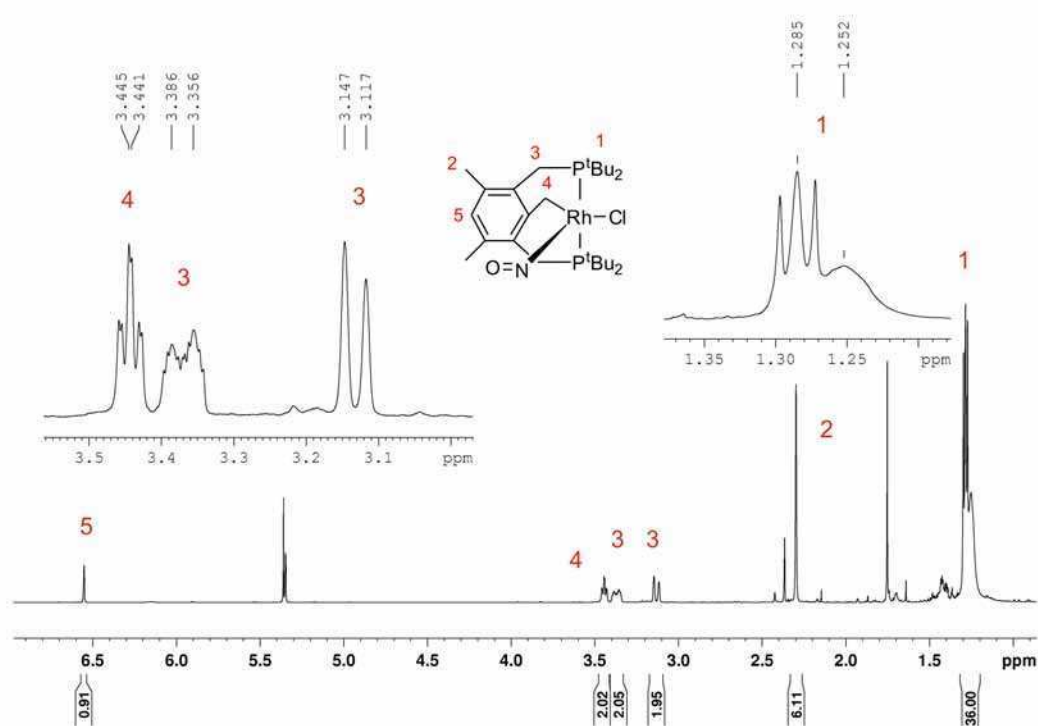


Figura 6.16: Espectro RMN 1H de **10** en CH_2Cl_2 .

■ RMN ^{13}C

En el espectro RMN $^{13}C\{^1H\}$ (Fig. 6.17) se confirma la unión del carbono del grupo metileno al rodio, que da origen a un doblete centrado en 13,39 ppm con una $^1J_{RhC} = 16.8$ Hz. El resto de las señales se detallan en la Parte Experimental.

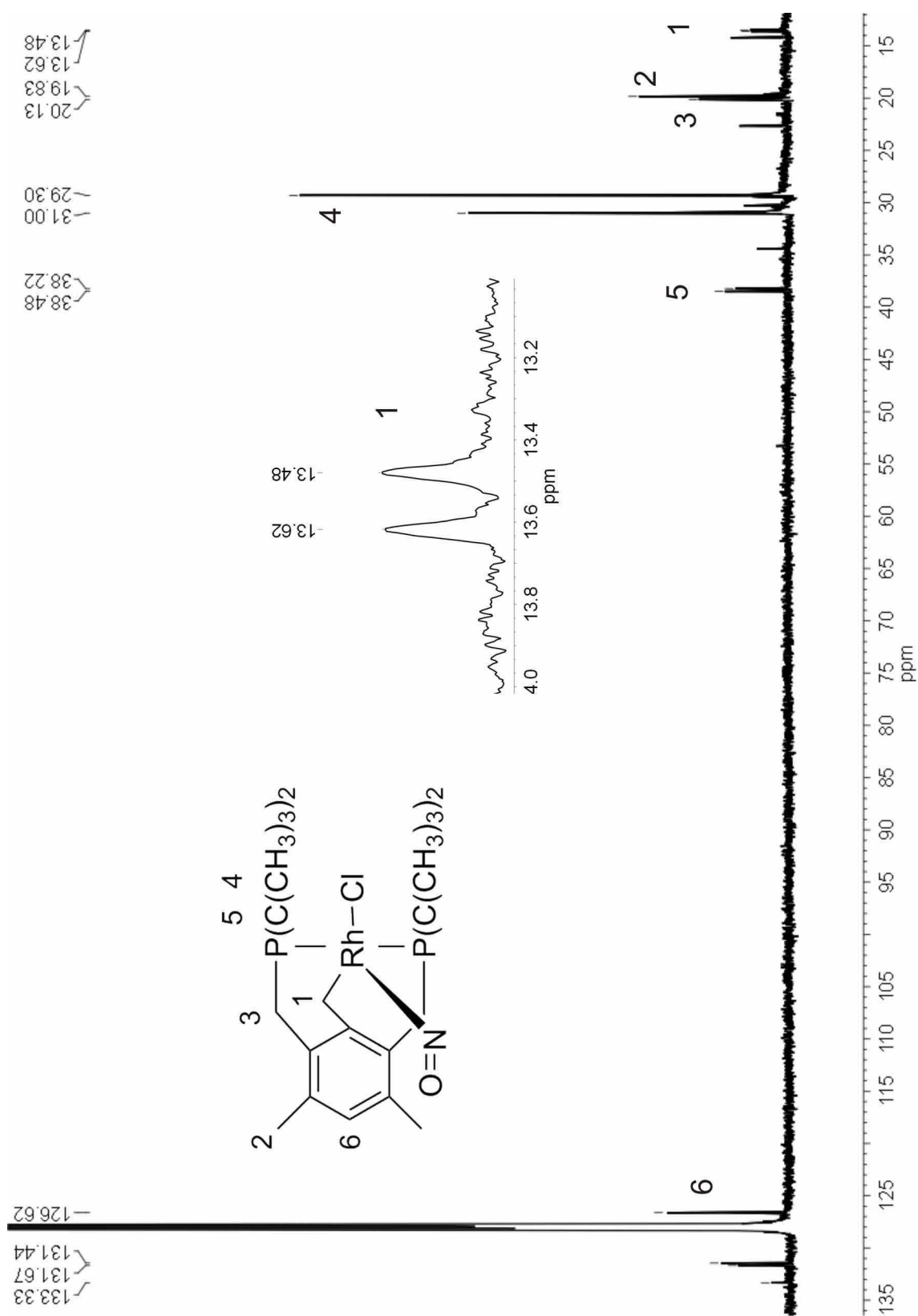


Figura 6.17: Espectro RMN ^{13}C de **10** en C_6D_6 .

- RMN ^{15}N

En el espectro de RMN ^{15}N (Fig. 6.18), la señal del complejo **10** enriquecido en ^{15}N , $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(^{15}\text{NO})\text{Cl}$, aparece como un singlete ancho a 831,38 ppm, característica de un nitrosilo angular. [62]

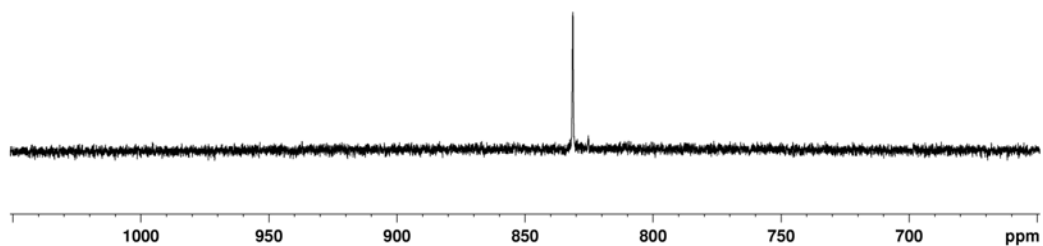


Figura 6.18: Espectro RMN ^{15}N de $10\text{-}^{15}\text{NO}$ en CH_2Cl_2 .

- IR

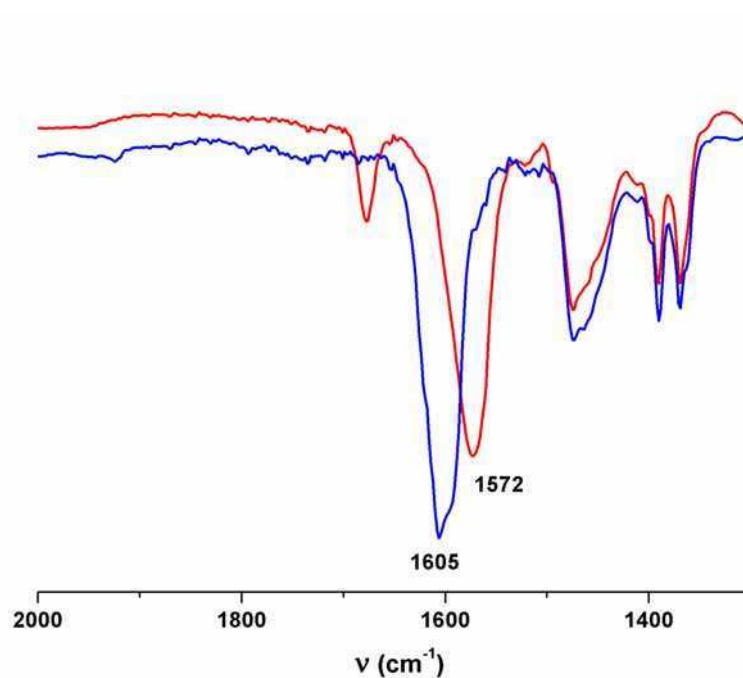


Figura 6.19: Espectro de IR de **10** (azul) y $10\text{-}^{15}\text{NO}$ (rojo) en estado sólido.

El espectro de IR en estado sólido (Fig. 6.19) muestra una señal intensa atribuible al estiramiento N-O a 1605 cm^{-1} , un valor similar al de varios complejos $\{\text{MNO}\}^8$

angulares como varios complejos pentacoordinados de cobalto(III) con geometría piramidal cuadrada [62] y al del complejo pentacoordinado de rodio(III) previamente reportado, **9**. [12] La asignación de esta banda fue confirmada midiendo el espectro de IR de **10** enriquecido en ^{15}N , que muestra una señal a 1572 cm^{-1} , con el corrimiento isotópico esperado. En el espectro, se observa también una pequeña banda a 1666 cm^{-1} correspondiente al precursor $\mathbf{8}^{+15}\text{NO}$. Toda la espectroscopía es consistente con un complejo de $\{\text{RhNO}\}^8$ angular.

También se estudió el comportamiento rédox del complejo **10** por voltametría cíclica, observando en CH_2Cl_2 una oxidación irreversible a $+0,65\text{ V}$, a un potencial idéntico al de **9**.

A modo de resumen, los datos de electroquímica, junto con las frecuencias de IR ν_{NO} de los cuatro complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ **7**⁺, **8**⁺, **9** y **10** se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Potenciales formales y ν_{NO} de los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ en CH_2Cl_2 .

Complejo	E (ΔE), V ^a	ν_{NO} (cm^{-1})
7 ⁺	-1,16 (0,072)	1834
8 ⁺	-1,41 (0,083)	1726
9	+ 0,65	1625
10	+0,65	1615

^a $E_{\frac{1}{2}}$ (ΔE) para las cuplas reversibles y E_{pc} o E_{pa} para procesos irreversibles.

Como se ve, mientras que para los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinados **7**⁺ y **8**⁺ hay una diferencia notoria en los valores de E y ν_{NO} , lo que sugiere una importante diferencia en la estructura electrónica, para los complejos pentacoordinados **9** y **10** la diferencia es mínima. Esto es consistente con la descripción de los complejos tetracoordinados como Rh^INO^+ , con una fuerte retrodonación de densidad electrónica desde el metal al ligando NO, fuertemente influenciada por las distintas capacidades donoras de los coligandos PCP fenílico en **7**⁺ y bencílico en **8**⁺ (siendo más donador el ligando bencílico). En cambio, los complejos pentacoordinados son mejor descritos como $\text{Rh}^{III}\text{NO}^-$, con una componente de retrodonación despreciable, por lo que las diferentes capacidades donoras de los ligandos PCP fenilo y bencilo no afectan demasiado al enlace.

6.2.1.4. Estructura cristalográfica de **10**

La estructura molecular de **10** fue confirmada por un estudio de difracción de rayos X de monocristales (Fig. 6.20), los que fueron obtenidos por difusión lenta de

pentano en una solución concentrada de **10** en CH_2Cl_2 , a -30°C . En la Tabla 6.2 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace de la estructura de **10**.

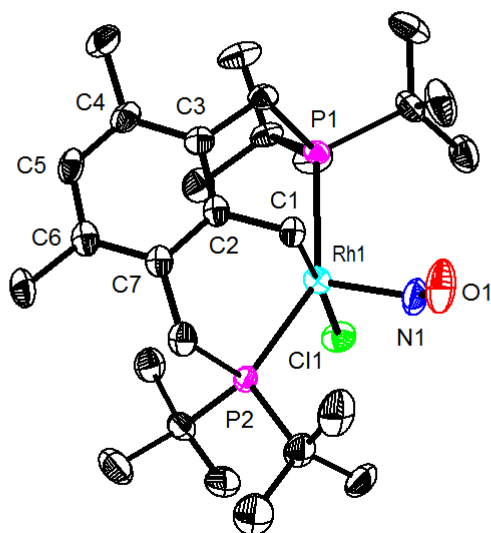


Figura 6.20: Diagrama ORTEP de **10**, mostrando elipsoides con un nivel de probabilidad del 50 %. Se omiten los átomos de hidrógeno.

Tabla 6.2: Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) para **10**.

Rh(1)-C(1)	2,089(4)	C(2)-C(3)	1,416(6)
Rh(1)-C(2)	2,509(4)	C(3)-C(4)	1,397(6)
C(1)-C(2)	1,460(5)	C(4)-C(5)	1,398(6)
Rh(1)-N(1)	1,890(4)	C(5)-C(6)	1,387(6)
N(1)-O(1)	1,175(5)	C(6)-C(7)	1,403(6)
Rh(1)-P(1)	2,4420(10)	C(7)-C(2)	1,411(6)
Rh(1)-P(2)	2,4097(10)	Rh(1)-Cl(1)	2,4615(10)
Rh(1)-N(1)-O(1)	129,6(4)	Rh(1)-C(1)-C(2)	101,5(2)
N(1)-Rh(1)-P(1)	104,75(13)	C(1)-C(2)-Rh(1)	129,6(4)
N(1)-Rh(1)-P(2)	105,06(12)	C(3)-C(2)-C(7)	120,3(4)
N(1)-Rh(1)-C(1)	89,06(17)	C(4)-C(5)-C(6)	123,5(4)
P(2)-Rh(1)-P(1)	145,18(4)	C(2)-C(3)-C(4)	119,2(4)
C(1)-Rh(1)-C(2)	129,6(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118,3(4)
N(1)-Rh(1)-Cl(1)	94,55(14)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	97,86(3)
C(1)-Rh(1)-Cl(1)	176,38(11)	P(2)-Rh(1)-Cl(1)	97,31(4)

El átomo de rodio se encuentra en el centro de una pirámide de base cuadrada deformada, con el ligando nitrosilo en el ápice de la misma, en posición *trans* al sitio de coordinación vacante, y el ligando cloruro en posición *trans* al carbono bencílico. Esta estructura es típica de otros complejos nitrosilados angulares pentacoordinados $\{\text{MNO}\}^8$, como por ejemplo, el complejo **9**. Al igual que para **9**, la entidad RhNO en **10** puede describirse como un átomo de Rh(III) coordinado a un ligando NO^- , resultando una estructura angular, con un ángulo Rh-N-O de $129,6(4)^\circ$, y una distancia N-O de $1,175(5)$ Å, ambas en el rango observado para **3** ($127,4(3)^\circ$ y $1,184(4)$ Å, respectivamente).

6.2.1.5. Espectroscopía UV-Visible

En la Fig. 6.21 se muestran los espectros UV-Vis para los cuatro complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ y en la Tabla 6.3 se presentan los máximos de absorción correspondientes.

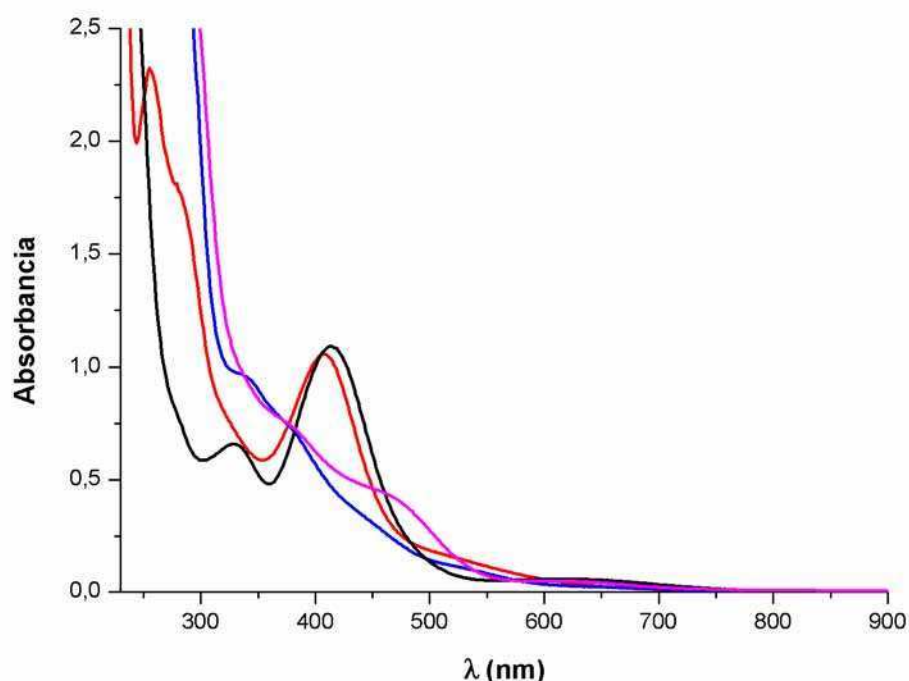


Figura 6.21: Espectros UV-Vis de **7+** (negro), **8+** (rojo), **9** (azul) y **10** (rosa) en CH_2Cl_2 .

Tabla 6.3: Bandas de UV-Visible de los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ en CH_2Cl_2 .

Complejo	$\lambda_{\text{máx}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
7⁺	329 (2813), 414 (4673), 620 (252)
8⁺	406 (2293), 530
9	371 (777), 461 (611), 635 (81)
10	339 (1315), 377 (1007), 530 (148)

Como se observa, hay una diferencia importante (posición e intensidad de las bandas) en el espectro UV-Visible al pasar de un complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinado (**7⁺** y **8⁺**) a uno pentacoordinado (**9** y **10**). Esto no es sorprendente si consideramos que al introducir un ligando extra en la esfera de coordinación, pasando de un complejo cuadrado plano a uno piramidal cuadrado, hay un cambio en la energía relativa de los orbitales d, en particular, un aumento de la energía del orbital d_{z^2} , responsable del cambio de estructura de la entidad RhNO de lineal a angular.

Las transiciones para todos los complejos son bastante bien reproducidas por cálculos TD-DFT. Las bandas intensas en el UV son atribuidas esencialmente a transiciones entre orbitales localizados en el ligando, mientras que las bandas en el visible tienen una importante contribución de transiciones MLCT, responsables del intenso color de estos complejos.

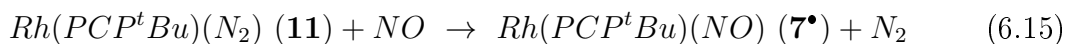
6.2.1.6. Intentos de obtener el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ de 17 electrones **7[•]**

En vistas de que la reducción de **7⁺** en CH_2Cl_2 no permitió obtener el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ **7[•]**, debido a su reacción con el solvente clorado según la ecuación 6.12, se consideraron otras vías de obtención del complejo **7[•]**. El interés radica en la caracterización de la estructura de este complejo inusual $\{\text{RhNO}\}^9$ y la posibilidad de explorar su reactividad con otros sustratos distintos de CH_2Cl_2 (otros haluros de alquilo y haluros de arilo), teniendo en cuenta lo encontrado para otros complejos paramagnéticos de 17 electrones.

Según los antecedentes en la literatura, sólo tres complejos $\{\text{MNO}\}^9$ fueron reportados previamente, todos con cobalto, pero que tienen poca relación con nuestro sistema. En primer lugar, ninguno de ellos fue obtenido por reducción monoelectrónica del precursor $\{\text{MNO}\}^8$. El primero reportado fue el complejo pentacoordinado $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NP}_3)]^-$ ($\text{NP}_3 = \text{tris}(2\text{-difenilfosfinoetil})\text{amina}$), con estructura de biparámide triagonal, en 1976. [136] Casi 30 años más tarde, en 2003, apareció una publicación de un complejo $\{\text{CoNO}\}^9$ tetracoordinado, con estructura tetraédrica, con un ligando derivado de tris(pirazolil)borato estéricamente impedido, $\text{Tp}^{t\text{-Bu,Me}}\text{Co}(\text{NO})$.

[137] Finalmente, recientemente, Wieghardt y col. reportaron resultados interesantes con un complejo $\{\text{CoNO}\}^9$ tetracoordinado similar, $\text{Tp}^*\text{Co}(\text{NO})$, con otro derivado de tris(pirazolil)borato. [138] Por medio de una variedad de técnicas espectroscópicas y cálculos DFT, pudieron proponer una descripción cualitativa del enlace en el complejo: un centro de cobalto (II) ($S = 3/2$), acoplado antiferromagnéticamente a NO^- triplete ($S = 1$). Para el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ $\mathbf{7}^\bullet$, dada la naturaleza considerablemente distinta del ligando PCP podrían esperarse una estructura electrónica y propiedades diferentes a las de los complejos $\{\text{CoNO}\}^9$ previamente mencionados.

Se consideraron dos vías alternativas para la obtención de $\mathbf{7}^\bullet$: la reducción de $\mathbf{7}^+$ con cobaltoceno en un solvente no clorado (ciclohexano, benceno, tolueno o THF), ecuación 6.11, o la reacción del complejo de Rh(I) con dinitrógeno coordinado, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{N}_2)$ ($\mathbf{11}$), reportado previamente,[142] con NO (g), ecuación 6.15. El complejo $\mathbf{11}$ parece ser un precursor conveniente dada la labilidad esperada del ligando N_2 , fácilmente desplazado por otros ligandos como CO, etileno y O_2 . [143, 141]



Reacción de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{N}_2)$ con NO (g)

La reacción se llevó a cabo en tolueno o THF desgasados, bajo atmósfera de argón. Es importante el uso de NO (g) libre de agua, dado que el precursor $\mathbf{11}$ se descompone instantáneamente en presencia de agua, por eso se tomaron los recaudos necesarios para obtener NO (g) seco, generándolo por el método A comentado en la sección 2.1.3. La reacción fue monitoreada por espectroscopías IR (Fig. 6.22).

Al burbujear cantidades crecientes de gas NO a la solución de $\mathbf{11}$, se observó en el espectro IR, la desaparición paulatina de la intensa banda a 2130 cm^{-1} atribuida al estiramiento N-N en $\mathbf{11}$, al tiempo que fue apareciendo una señal intensa en 1640 cm^{-1} , atribuible a un estiramiento N-O. Fue necesario el agregado de un gran exceso de NO para consumir completamente el precursor $\mathbf{11}$. Si bien la frecuencia a 1640 cm^{-1} podría atribuirse al estiramiento N-O en el complejo paramagnético $\mathbf{7}^\bullet$ (los cálculos de DFT predicen una disminución de aproximadamente 150 cm^{-1} al reducir el complejo $\mathbf{7}^+$ a $\mathbf{7}^\bullet$, y la señal experimental de $\mathbf{7}^+$ es 1834 cm^{-1}), al medir el espectro de RMN de ^{31}P , se obtuvo una señal bien intensa (comparable a la señal inicial del precursor $\mathbf{11}$), a $77,40 \text{ ppm}$ con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{Rh,P}} = 145,7 \text{ Hz}$ (Fig. 6.23), indicativo de la conversión cuantitativa de $\mathbf{11}$, a un nuevo producto *diamagnético* (los compuestos paramagnéticos no dan señales en el mismo

rango de ppm que los productos diamagnéticos). Se observa también en un 10 % aproximadamente, la señal de **9**, a menores ppm.

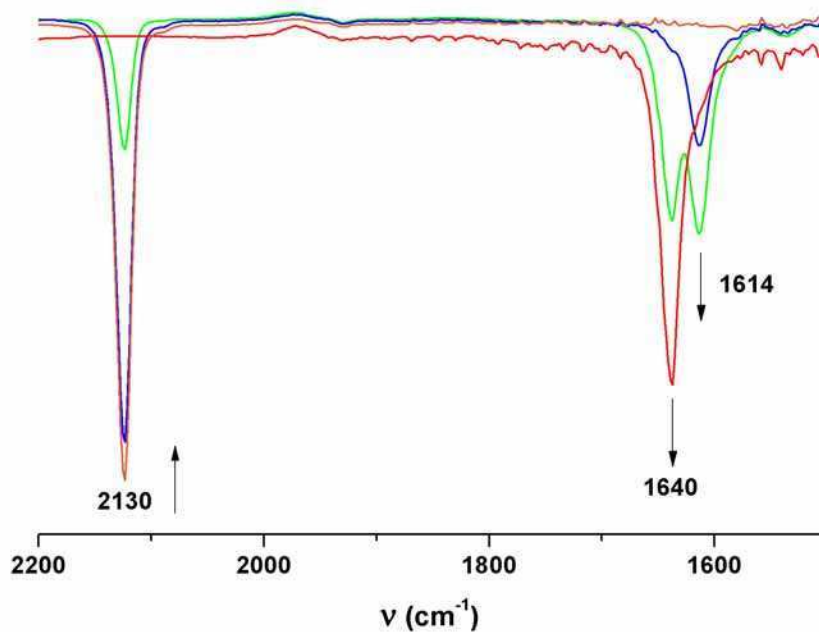


Figura 6.22: Monitoreo por IR de la reacción de **11** con NO (g) en THF. (Secuencia: naranja, azul, verde y rojo)

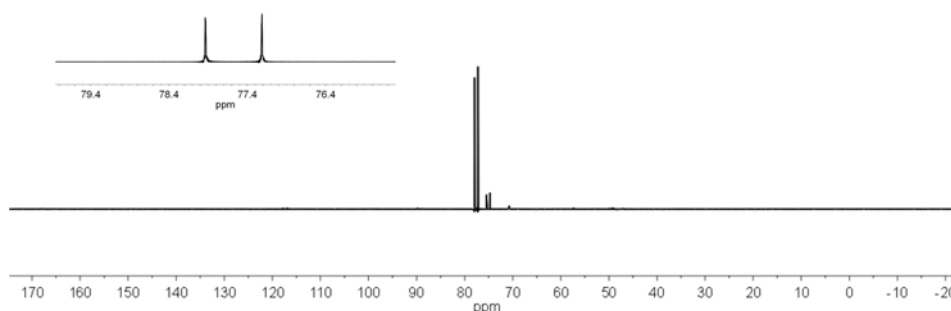


Figura 6.23: Espectro RMN ^{31}P obtenido al burbujear NO (g) a una solución de **11** en tolueno.

En la Fig. 6.22 se observa también una banda bien definida de un producto

intermediario a bajas cantidades de NO, a 1614 cm^{-1} , atribuible al producto paramagnético buscado (**7•**) (ver más adelante).

En un primer momento, consideramos la posibilidad de que el producto paramagnético **7•** se encontrara formando un dímero con un enlace N-N, dando un complejo diamagnético, para explicar el resultado experimental observado (observación por RMN ^{31}P de la formación cuantitativa de un producto diamagnético). Para analizar la viabilidad de esta hipótesis se realizaron cálculos DFT del dímero. La geometría inicial para iniciar la optimización se obtuvo tomando como punto de partida las coordenadas de la estructura cristalográfica del dímero de dinitrógeno de Rh(I) con el ligando PCP^{*i*}Pr, previamente reportado (Fig 6.24), [144] que también sirvió de inspiración para considerar la posibilidad de formación de un dímero de **7•**.

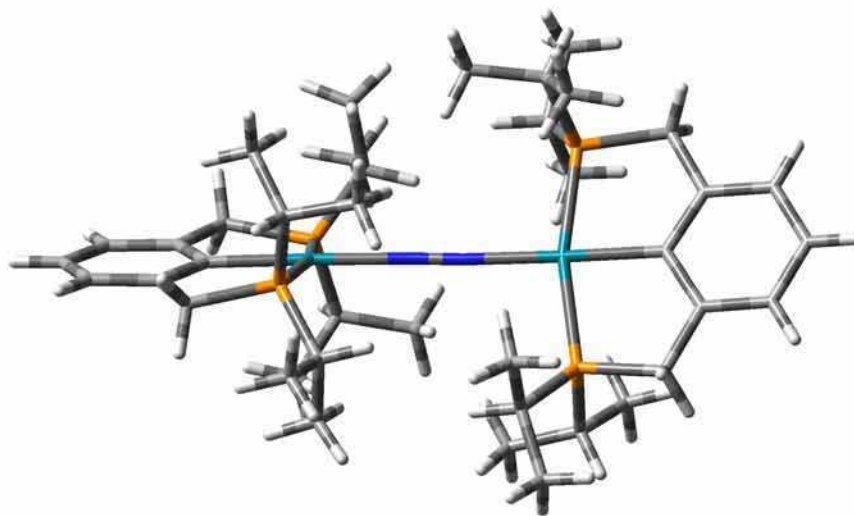


Figura 6.24: Diagrama molecular obtenido a partir de las coordenadas de la estructura cristalográfica del dímero $[\text{Rh}(\text{PCP}^i\text{Pr})]_2\text{N}_2$.

A partir de esa estructura se reemplazaron los grupos isopropilo por los terbutilo, se agregaron los átomos de oxígeno, y se aumentó la distancia N-N ya que a diferencia del dímero de dinitrógeno, en el que el enlace N-N es esencialmente el enlace

“intramolecular” en una molécula de N_2 , coordinada a dos centros de rodio, para el dímero de **7**[•] se espera un enlace “intermolecular”, entre dos moléculas de NO [•] coordinadas a rodio, bastante más largo. En la estructura optimizada (Fig. 6.25) la distancia N-N resultó ser de 1,99 Å y el dímero resultó sólo unas 2,6 Kcal/mol más estable que el monómero. Las frecuencias de IR de estiramiento N-O calculadas para el monómero y el dímero fueron de 1660 y 1554 cm^{-1} respectivamente.

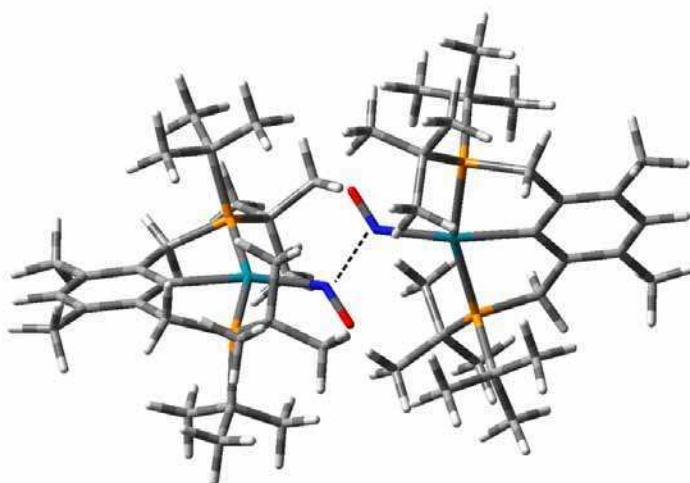
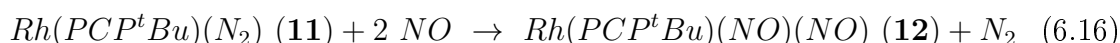


Figura 6.25: Estructura calculada del dímero de **7**[•].

Estos resultados sugieren que el monómero **7**[•] podría estar en equilibrio con el dímero, sin embargo, según los cálculos de DFT, deberían observarse dos frecuencias de estiramiento N-O en el IR, una atribuida al dímero y otra al monómero, lo cual no se encontró experimentalmente. Además, la señal obtenida en el espectro de RMN ^{31}P , que sería atribuida al dímero diamagnético, es bien intensa, lo que sugiere que de existir algo de monómero paramagnético, su concentración sería muy baja. También se realizaron cálculos de las estructuras del monómero y dímero con los ligandos PCP menos voluminosos, PCP^iPr y $PCPMe$ (reemplazo de los grupos *tert*-butilo en los átomos de fósforo, por grupos isopropilo y metilo, respectivamente), encontrando que la formación del dímero resulta favorable en 7 y 20 Kcal/mol, respectivamente, consistente con la disminución progresiva de impedimento estérico desde PCP^tBu a $PCPMe$. De hecho, mientras que para el ligando PCP^iPr se encontró experimentalmente que el monómero de dinitrógeno $Rh(PCP^iPr)(N_2)$ se encuentra en solución en equilibrio con el dímero caracterizado estructuralmente (Fig. 6.24), para el ligando PCP^tBu no se observó la formación de dímero, encontrándose solamente el monó-

mero **11** en solución. Dado el valor tan bajo de la energía calculada de formación del dímero de **7[•]**, y los antecedentes con los ligandos PCP^{*i*}Pr y PCP^{*t*}Bu con respecto a la formación del dímero de los complejos de dinitrógeno, resulta poco probable que en nuestro sistema el equilibrio esté totalmente desplazado hacia la formación del dímero, tal como se concluiría por la observación de la señal intensa en el espectro de RMN ³¹P y una única señal en el IR. Más aún, hay una evidencia experimental más fuerte que nos obliga a rechazar la hipótesis de formación de un dímero para explicar la formación de un producto diamagnético al burbujear NO (g) a una solución de **11**, que proviene del espectro RMN ¹H del producto. En dicho espectro, se observan dos señales diferentes, cada una integrando para 18 H, correspondientes a los butilos terciarios de las fosfinas, lo que indica dos grupos de butilos terciarios distintos desde el punto de vista de la simetría del complejo, lo cual no es compatible con la estructura calculada para el dímero, altamente simétrica. También se observa la inequivalencia de los protones de los grupos metileno, que presentan un cuarteto AB. Estas características son propias de complejos de RhPCP^{*t*}Bu pentacoordinados, con geometría piramidal cuadrada en torno al centro metálico, que a diferencia de los complejos tetracoordinados plano-cuadrados, no presentan un plano de simetría pasando a través del quelato Rh-PCP, resultando en la inequivalencia de los grupos butilo terciarios y los H del metileno, como se mencionó anteriormente. [12, 117] A partir de estas evidencias, descartamos la hipótesis de formación de un dímero de **7[•]** y proponemos al complejo pentacoordinado $\{\text{Rh}(\text{NO})_2\}^{10}$ Rh(PCP^{*t*}Bu)(NO)(NO) (**12**), con dos ligandos NO, como producto de la reacción del precursor **11** con NO (g), según la ecuación 6.16.



En la sección 6.2.1.7 se presenta la caracterización de **12**.

Reducción de **7⁺** con cobaltoceno en solventes no clorados

Si bien el complejo **7⁺** no es soluble en los solventes poco polares utilizados en reemplazo del CH₂Cl₂, se podría esperar que el producto **7[•]**, complejo neutro, sí lo sea. La reacción de reducción se llevó a cabo en todos los casos agregando el solvente directamente a la mezcla de los dos sólidos ($[\text{7}^+][\text{BF}_4]$ y Co(Cp)₂) en proporción 1:1. Inmediatamente se obtuvo una solución intensamente coloreada (salvo en ciclohexano, en el que se obtuvo una solución menos coloreada), indicativo de la

mayor solubilidad de los productos de la reacción en los solventes poco polares, y un precipitado amarillo. La solución obtenida se filtró y se midieron los espectros de IR, RMN ^1H y ^{31}P y EPR. En todos los casos se obtuvieron señales en el espectro de RMN ^{31}P , indicativo de la formación de productos diamagnéticos, pero también se observó la formación de $\mathbf{7}^\bullet$, que se identificó por las señales anchas características de los complejos paramagnéticos en el espectro de RMN ^1H , desplazadas a campos altos y bajos, en comparación con las señales de los análogos diamagnéticos. En el espectro de RMN ^{31}P en tolueno o benceno (Fig. 6.26) se observan 4 dobletes mayoritarios, denotados de mayor a menor desplazamiento químico, como **a**, **b**, **c** y **d**, respectivamente. Los dobletes **a** ($\delta = 79,62$ ppm, $^1J_{Rh,P} = 157,7$ Hz) y **c** ($\delta = 74,93$ ppm, $^1J_{Rh,P} = 144,2$ Hz) corresponden a las señales de los complejos conocidos $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{N}_2)$ (**11**) y $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**), respectivamente. El doblete **b** ($\delta = 77,41$ ppm, $^1J_{Rh,P} = 146$ Hz) corresponde al complejo **12**, obtenido por reacción de **11** con NO (g), tal como se comentó anteriormente. También se observa un singulete alrededor de 58,5 ppm atribuido a una forma del ligando libre.

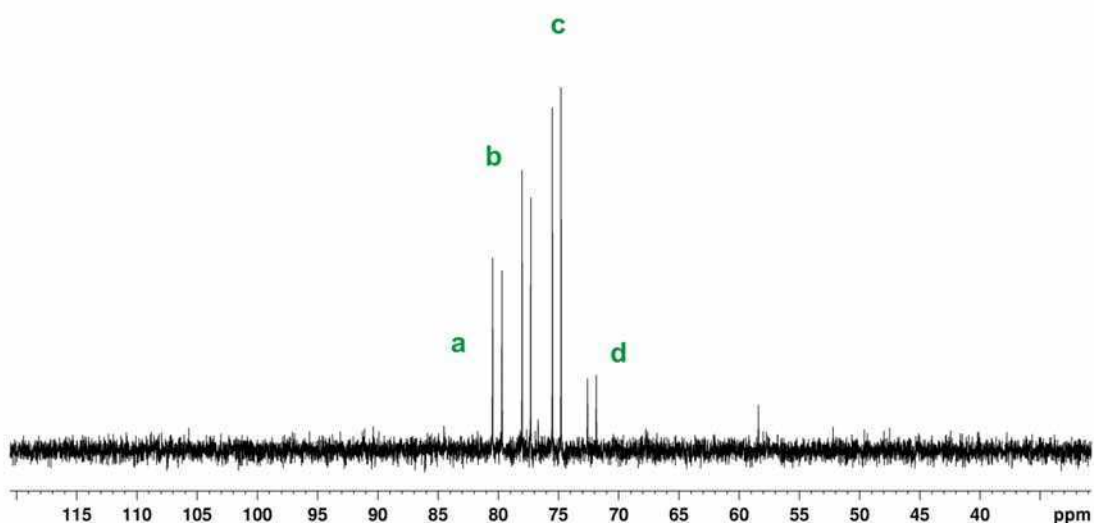


Figura 6.26: Espectro de RMN ^{31}P de la solución obtenida al reaccionar $\mathbf{7}^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en benceno bajo atmósfera de argón.

La identidad de estos complejos se confirmó al medir el espectro RMN ^1H de la mezcla de reacción, observando todas las señales correspondientes a ellos y con la misma relación relativa de las señales de uno y otro que la observada para los dobletes en el espectro de RMN ^{31}P . La observación de **11** indica que una vía de

descomposición de **7**[•] es la pérdida del ligando NO, para dar en presencia de nitrógeno, el complejo **11**, reacción opuesta a la de la ecuación 6.15. Para eliminar la vía de descomposición de **7**[•] por formación de **11**, se repitió la reacción de reducción en atmósfera de argón, con solvente desgasado mediante ciclos de congelamiento, evacuación y descongelamiento en atmósfera de argón. En estas condiciones se obtuvo en el espectro de RMN de ³¹P un doblete **a** (atribuido a **11**) menos intenso, consistente con la disminución de la concentración de N₂ en el solvente, pero el doblete **d** ($\delta = 71,92$ ppm, $^1J_{\text{Rh,P}} = 150,3$ Hz) aumentó su intensidad. Considerando este resultado, atribuimos tentativamente el doblete **d** al complejo de Rh(I) con benceno o tolueno coordinado de forma η^2 . La formación de este tipo de complejos ha sido postulada para el complejo de rodio(I) con un ligando PCP alifático, Fig. 6.27. [143] La observación de estos productos diamagnéticos sugiere que las reacciones de las ecuaciones 6.17 y 6.18 tienen lugar.

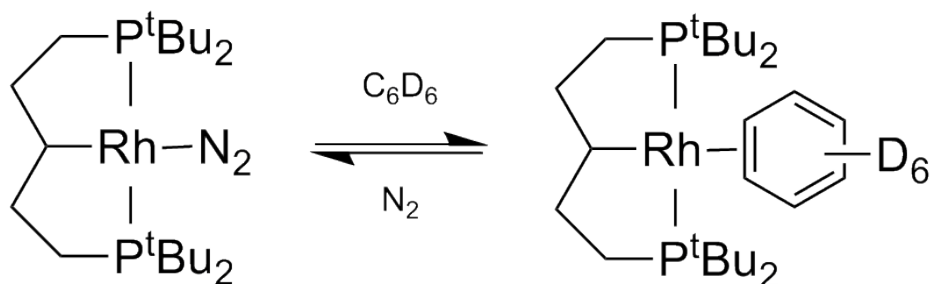
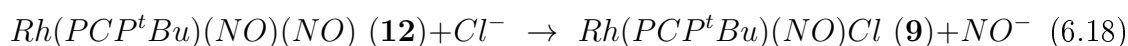


Figura 6.27: Equilibrio de sustitución del ligando N₂ por C₆D₆ en un complejo de Rh(I) con un ligando PCP alifático.



L = N₂ o solvente aromático



El Cl⁻ puede estar presente en las muestras **7**⁺ y **11**, ya que **11** se obtiene a partir del complejo pentacoordinado Rh(PCP^tBu)(CH₃)(Cl), por reacción con NaBEt₃H, dando NaCl como subproducto, y **7**⁺ se obtiene a partir de **11** (ver

Fig. 6.7). De hecho, **9** también se observa como subproducto de la reacción de **11** con NO para dar **12**, en distintas cantidades (de 10 a 50 %) según la partida del precursor **11** utilizada. Para evitar la contaminación de **7⁺** con Cl⁻ se ensayó una vía alternativa de preparación, a partir de un precursor sin Cl⁻ como ligando. La Fig. 6.28 muestra el esquema de síntesis, que involucra un primer paso de abstracción de cloruro con AgBF₄, eliminando así fácilmente el cloruro como el precipitado insoluble de AgCl. Con esta modificación, se obtuvieron los complejos **11** y **7⁺** con los mismos rendimientos, pero no logró eliminarse completamente la posible contaminación con cantidades variables de cloruro.

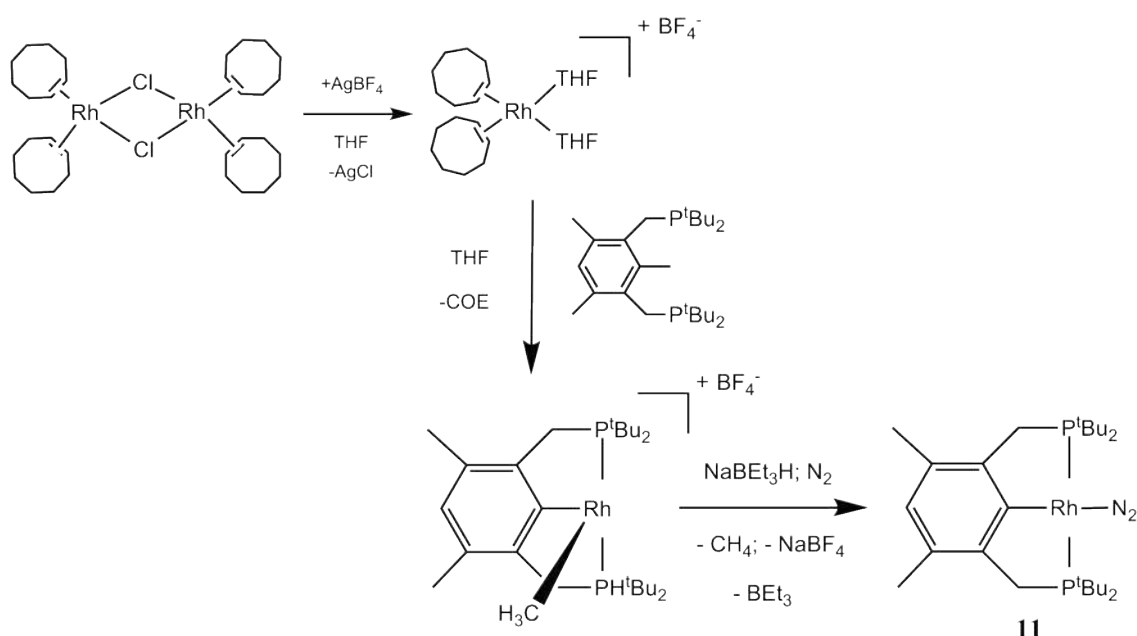


Figura 6.28: Esquema de síntesis modificado para obtener muestras del precursor **11** libres de cloruro.

Idealmente, si el rendimiento de obtención del complejo paramagnético **7[•]** fuese 100 %, no debería observarse señal alguna en el espectro de RMN ³¹P. Sin embargo, el hecho de observarlas, no implica que el rendimiento sea nulo o bajo, ya que es de esperar algún grado de descomposición de **7[•]**, dando lugar a la formación concomitante de algunos productos diamagnéticos. El problema es que, al ser paramagnético, **7[•]** no se observa en RMN ³¹P por lo que es imposible saber la proporción relativa de los productos diamagnéticos, pudiendo parecer engañosamente alta. Por otro lado, la espectroscopía IR no resulta del todo concluyente a este respecto, dado que la señal de estiramiento N-O para **7[•]** se espera, según cálculos DFT, a valores cercanos a la frecuencia de complejos nitrosilados pentacoordinados, como **9** y **12**,

en el rango de $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

La Fig. 6.29 muestra el espectro de IR obtenido para el experimento de reducción de $\mathbf{7}^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en THF, en el que se observa una única señal atribuible a un estiramiento N-O, bien intensa, en 1614 cm^{-1} . Dicho valor es cercano pero distinto al valor de ν_{NO} de $\mathbf{12}$ en el mismo solvente (1640 cm^{-1} , Fig. 6.22) y coincide con el valor de la banda asignada al intermediario observado en la reacción de $\mathbf{11}$ con NO en THF, a bajas cantidades de NO (Fig. 6.22). Por otro lado, tampoco se observa la señal de ν_{N_2} a 2130 cm^{-1} correspondiente a $\mathbf{11}$. Esto sugiere que inicialmente $\mathbf{11}$ y $\mathbf{12}$, presentes en la solución al medir RMN ^{31}P , no se encuentran en cantidad apreciable.

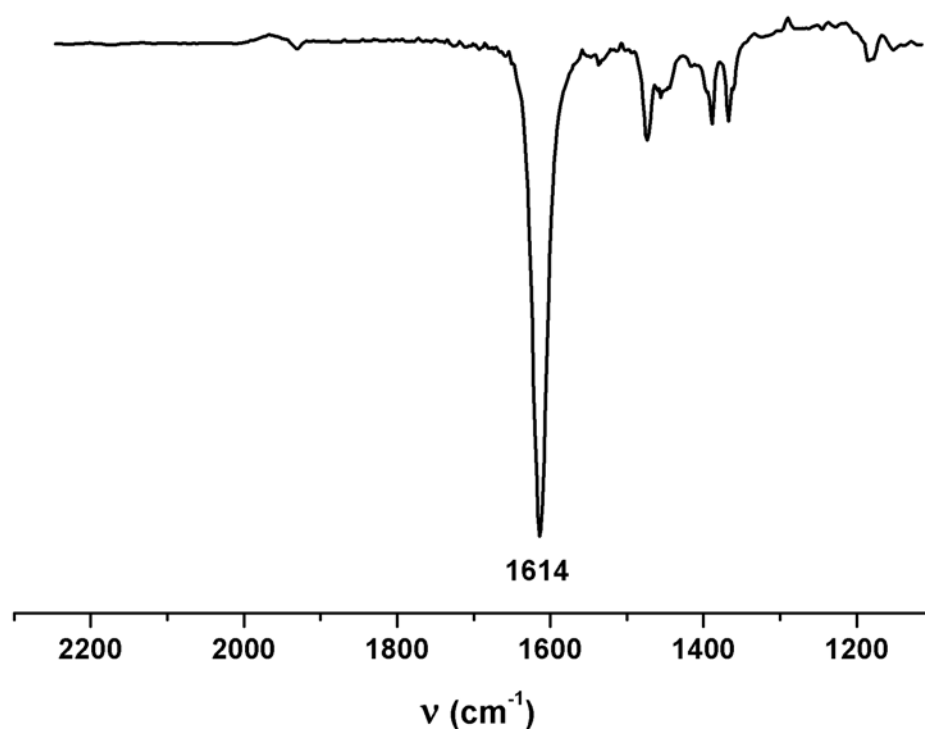


Figura 6.29: Espectro de IR de la solución obtenida al reaccionar $\mathbf{7}^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en THF bajo atmósfera de argón.

Además, en el espectro RMN ^1H de la misma solución se observan cuatro señales bien intensas, anchas y altamente desplazadas a campos altos o bajos con respecto a las del precursor diamagnético $\mathbf{7}^+$, a 24, 3, -11 y -38 ppm, que integran para 4,

36, 6 y 1 hidrógeno respectivamente (Fig. 6.30). Con el tiempo (días) esas señales van desapareciendo conjuntamente en el espectro, hasta desaparecer todas por completo. La anchura de las señales (que impide observar las particiones debido al acoplamiento de los núcleos ^1H con los núcleos ^{31}P y ^{103}Rh , normalmente observadas en los complejos diamagnéticos relacionados), el alto corrimiento a campos altos y bajos, la integración relativa, y la desaparición concomitante de esas cuatro señales, apoyan firmemente su asignación al complejo paramagnético **7** \bullet . Además, la intensidad relativa de esas señales con respecto a las de los productos diamagnéticos es alta (80 % o más), lo que sugiere un rendimiento elevado de obtención de **7** \bullet , y que efectivamente los compuestos diamagnéticos observados en el espectro de RMN ^{31}P son productos minoritarios.

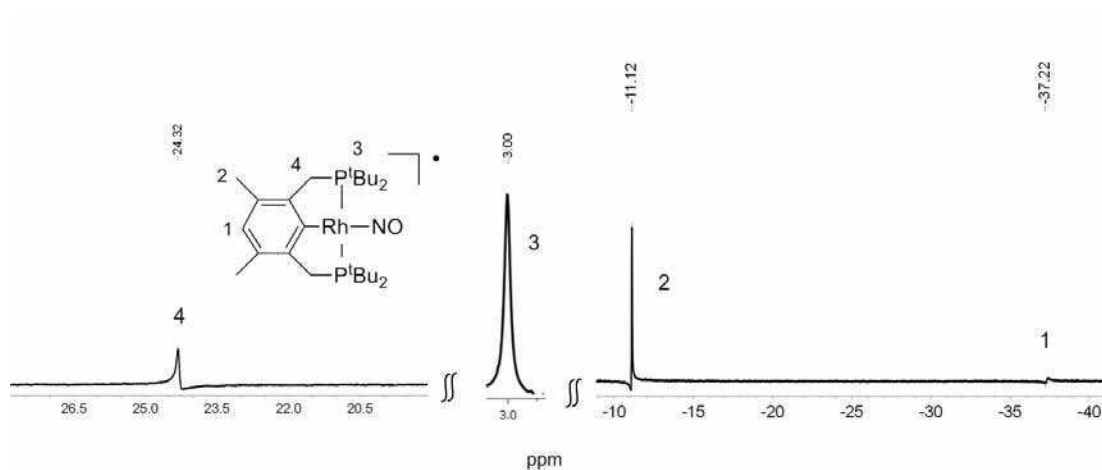


Figura 6.30: Espectro de RMN ^1H de la solución obtenida al reaccionar **7** $^+$ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en THF bajo atmósfera de argón.

Por otro lado, al agregar a la solución obtenida después de la reacción de **7** $^+$ con cobaltoceno, un sustrato clorado, se obtiene después de unas horas una señal muy intensa en el espectro ^{31}P (80 % de las señales observadas previo al agregado del sustrato clorado) correspondiente al producto diamagnético **9**, producto esperado por activación del enlace C-Cl, al tiempo que desaparecen las señales anchas en el espectro de RMN ^1H , asignadas a **7** \bullet (Ver sección 6.2.1.8).

De manera que, a diferencia de la vía anterior, la reducción de **7** $^+$ con cobaltoceno en solventes no clorados resultó una vía exitosa de obtención del complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ **7** \bullet , tal como se muestra en la Fig. 6.31.

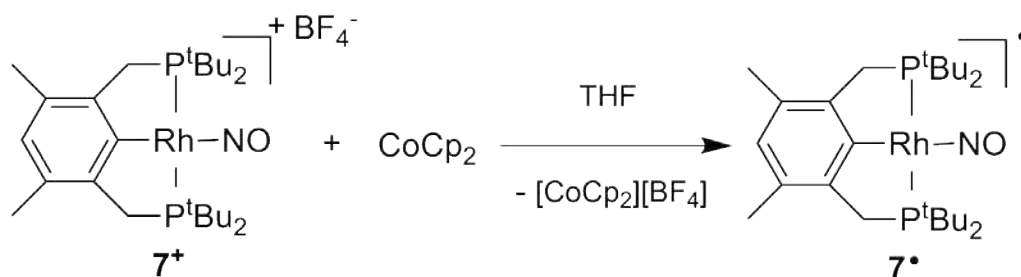


Figura 6.31: Obtención de 7^\bullet por reducción de 7^+ con cobaltoceno, en THF.

El espectro de EPR de la solución obtenida al llevar a cabo la reducción de 7^+ con cobaltoceno en ciclohexano (Fig. 6.32), mostró una señal bastante débil, probablemente compuesta por la señal de 7^\bullet (que podría ser un triplete o una señal con más particiones por acoplamiento con el espín nuclear de $1/2$ del rodio) más otra señal de alguna impureza paramagnética. Cuando se llevó a cabo este experimento, todavía no se había obtenido 7^\bullet en THF, solvente en el que es mucho más soluble que en ciclohexano, y en el que se debería medir nuevamente el espectro EPR, esperando obtener una señal de mayor calidad.

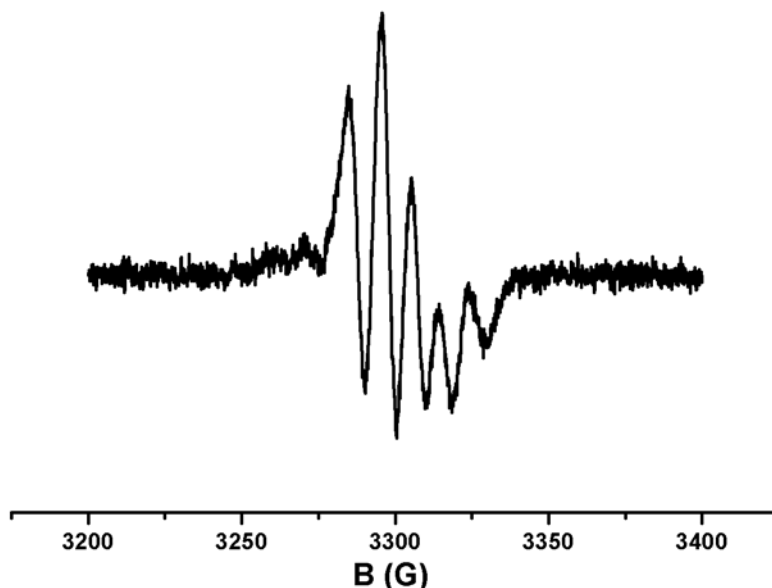


Figura 6.32: Espectro de EPR de la solución obtenida al reaccionar 7^+ con $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en ciclohexano bajo atmósfera de argón.

Los resultados de IR y los cálculos DFT (ver sección 6.2.1.9) sugieren una reducción altamente centrada en NO, convirtiendo un complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ descripto principalmente como Rh^INO^+ a un complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ bien descripto como $\text{Rh}^I\text{NO}^\bullet$, marcadamente diferente de la formulación $\text{Co}^{II}(\text{S} = 3/2) \text{NO}^-(\text{S} = 1)$ propuesta recientemente para el complejo $\{\text{CoNO}\}^9 \text{Tp}^*\text{Co}(\text{NO})$. [138] Esto era esperable dado que se trata de complejos con metales de distintas series de transición y que los ligandos quelantes tridentados son de naturaleza muy distinta, resultando un complejo tetraédrico en el caso de $\text{Tp}^*\text{Co}(\text{NO})$, mientras que **7**[•] es cuadrado plano.

La participación predominante de los orbitales de NO en la conversión $\{\text{RhNO}\}^{8 \rightarrow 9}$ desde **7**⁺ a **7**[•] es reminiscente de lo que se ha encontrado para la conversión $\{\text{MNO}\}^{6 \rightarrow 7}$ en muchos sistemas estudiados (penta o hexacoordinados), con $\text{M} = \text{Fe}^{II}, \text{Ru}^{II}, \text{Os}^{II}, \text{o Ir}^{III}$. [15, 91, 84, 85, 86, 87, 145, 67, 88] Esto sugiere que el ligando NO en complejos $\{\text{MNO}\}^6$ penta o hexacoordinados y en los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinados cuadrado planos (como **7**⁺) tiene similar densidad electrónica, y ambos sistemas son mejor descriptos como complejos de NO^+ , lo que se refleja en las altas frecuencias de estiramiento N-O en el rango de 1800-1950 cm^{-1} , y los ángulos M-N-O cercanos a 180° encontrados en estos sistemas. [15, 91, 84, 85, 86, 87, 145, 67, 88, 9, 12] La relativa baja frecuencia de **7**⁺ (1834 cm^{-1}) y el valor bastante bajo del ángulo Rh-N-O (159,9°) son debido a la importante donación del anillo aromático del ligando PCP, tal como se discutió previamente. [11, 12] Por otro lado, el electrón desapareado en ambas especies reducidas $\{\text{MNO}\}^7$ y $\{\text{RhNO}\}^9$ se encuentra principalmente alojado en el ligando NO, resultando complejos de NO^\bullet , con ν_{NO} en el rango de 1600-1700 cm^{-1} y ángulos M-N-O en el rango 140-155° [15, 91, 84, 85, 86, 87, 145, 67, 88, 9] (en la sección 6.2.1.9 se muestra la estructura optimizada de **7**[•]). A pesar de estas similitudes en la estructura electrónica de $\{\text{MNO}\}^7$ y $\{\text{RhNO}\}^9$, no hay antecedentes de activación de enlaces carbono-halógeno para sistemas $\{\text{MNO}\}^7$, a diferencia de lo que encontramos para el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ **7**[•].

6.2.1.7. Caracterización espectroscópica de **12** y cálculos DFT

El nuevo producto **12** se caracterizó en forma completa por espectroscopías de RMN multinuclear (^{31}P , ^1H , ^{13}C) e IR, y se estudió su comportamiento redox por voltametría cíclica. Todos los resultados son consistentes con un complejo de rodio nitrosilado angular pentacoordinado. Este complejo puede considerarse como el análogo de **9**, en el que el ligando cloruro *trans* al carbono *ipso* del anillo aromático

es reemplazado por otro ligando aniónico, NO^- , dando un complejo neutro de rodio en estado formal III, con tres ligandos aniónicos, el ligando tridentado PCP y los dos ligandos NO^- .

■ RMN ^{31}P

En el espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mostrado anteriormente en la Fig. 6.23, se observa la desaparición del doblete debido al complejo **11** para dar una nueva señal a $\delta = 77,40$ ppm, con una $^1J_{\text{Rh},\text{P}} = 145,7$ Hz, indicativo de dos núcleos de fósforo químicamente equivalentes coordinados a un centro de rodio. Se observa también el doblete a campo más alto debido a **9**, que se encuentra en un 10 % como impureza en la muestra.

■ RMN ^1H

En el espectro de RMN ^1H (Fig. 6.33) se observan dos señales distintas para los butilos terciarios, consistente con lo observado para los complejos pentacoordinados, en los que no hay un plano de simetría pasando a través del quelato Rh-PCP, debido a la presencia del quinto ligando. Por la misma razón, los protones del metileno ($\text{Ar-CH}_2\text{-P}$) no son equivalentes y dan origen a un cuarteto AB a 3,05 ppm ($^1J_{\text{H},\text{H}} = 19,9$ Hz). Al igual que en el espectro de RMN ^{31}P , se observan las señales correspondientes a **9**, impureza en la muestra. El resto de las señales se detallan en la Parte Experimental.

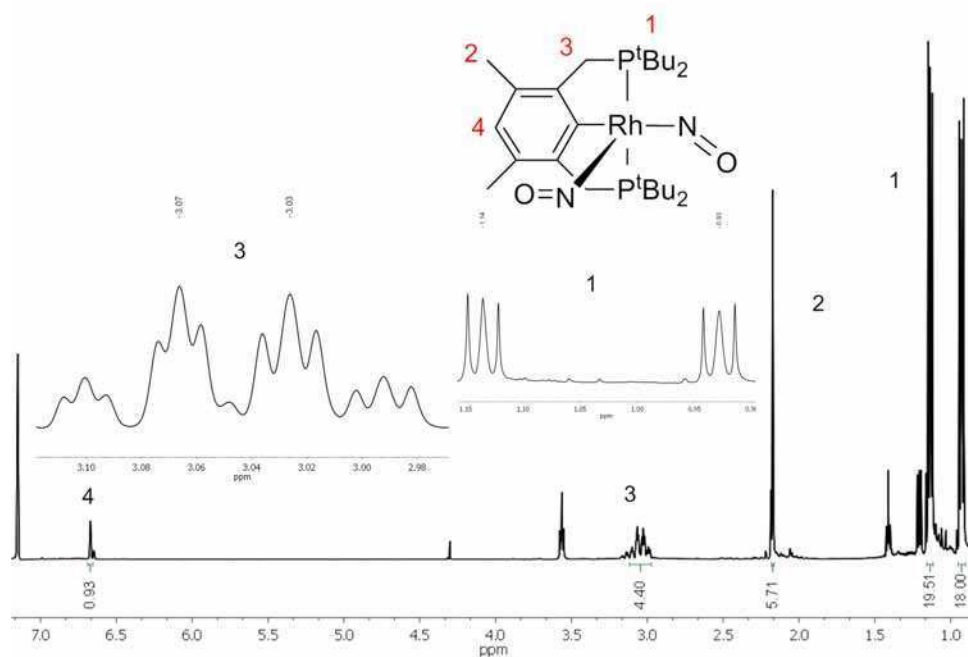
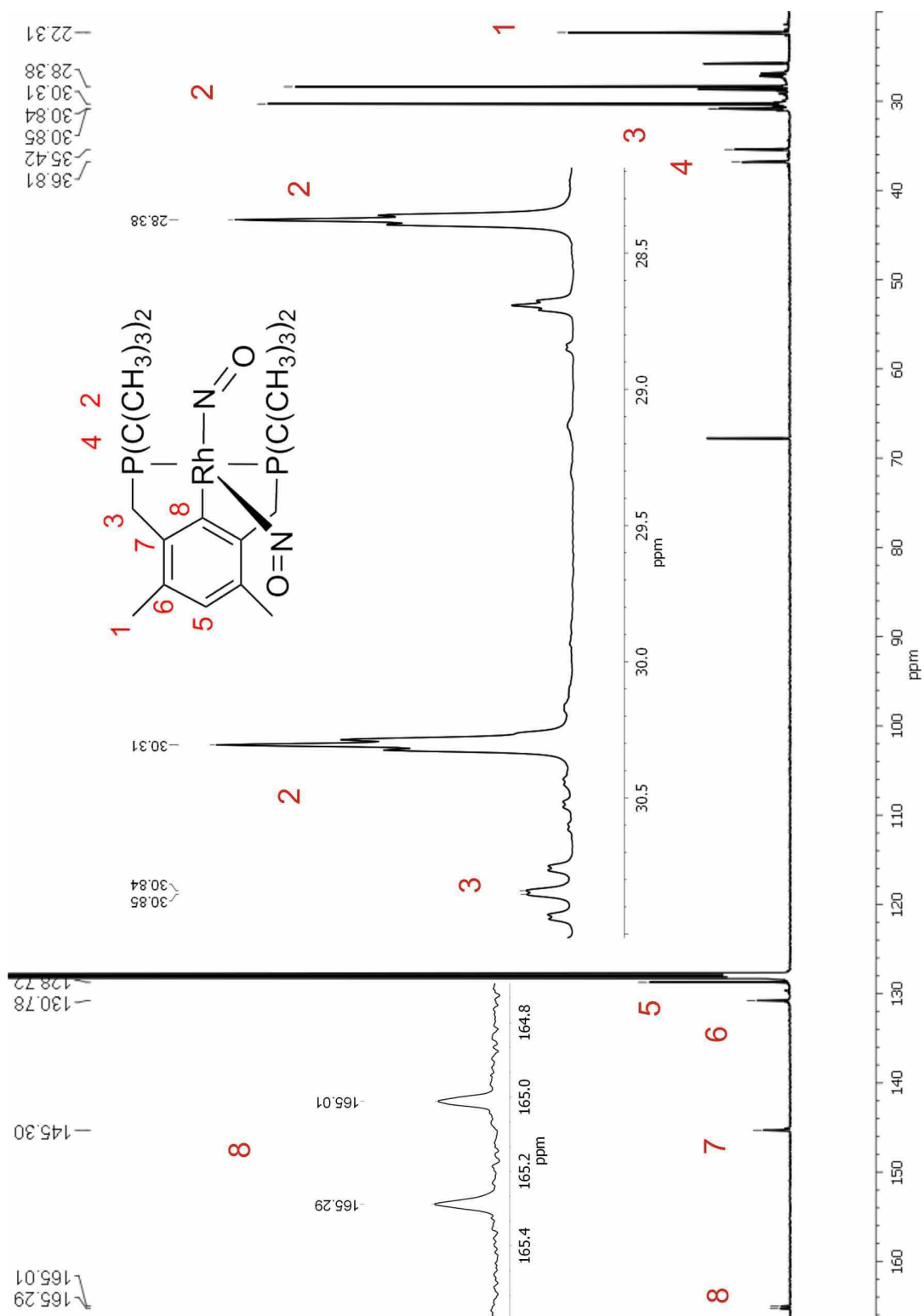


Figura 6.33: Espectro RMN ^1H de **12** en C_6D_6 .

■ RMN ^{13}C Figura 6.34: Espectro RMN ^{13}C de **12** en C_6D_6 .

En el espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 6.34) se confirma la unión del carbono del anillo aromático al rodio, que da origen a un doblete a 165,15 ppm una $^1J_{\text{RhC}} = 34,8$ Hz. También se observa, como para todos los complejos $\{\text{RhPCPNO}\}^8$ pentacoordinados, la inequivalencia de los butilos terciarios y los grupos metileno. El resto de las señales se detallan en la Parte Experimental.

■ DFT

Los cálculos DFT predicen que la reacción de la ecuación 6.16 (formación de **12** por burbujeo de NO (g) a **11**) resulta energéticamente favorable por 20 Kcal/mol. La Fig. 6.35 cooresponde a la estructura optimizada de **12**, que muestra una geometría piramidal cuadrada en torno al átomo metálico, en la que se observan dos ligandos NO, uno en posición *trans* al carbono *ipso* del anillo aromático, y el otro en posición *trans* al sitio de coordinación vacante. El cálculo de modos normales para la estructura optimizada de **12** predice dos frecuencias de IR atribuidas a estiramientos N-O, una a 1670 y otra a 1585 cm^{-1} , ambas bastante intensas. Sin embargo en el espectro de IR de **12** en solución de THF o tolueno, o en estado sólido, se observó una única señal a 1640 cm^{-1} . Esto puede deberse a una menor separación de las dos frecuencias que la predicha por el cálculo (85 cm^{-1}), resultando en una única señal, más ancha (ver Tabla 6.4 y la discusión después de ella).

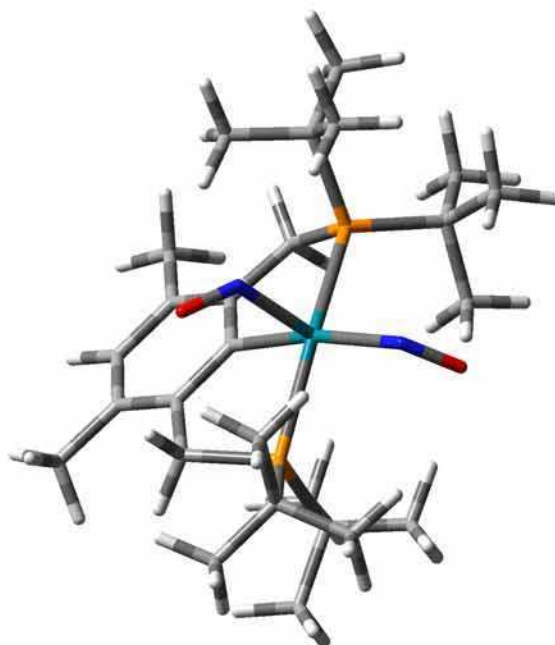


Figura 6.35: Estructura calculada de **12**.

Como se ve en la estructura optimizada, ambas entidades M-N-O en este complejo $\{\text{Rh}(\text{NO})_2\}^{10}$ son angulares (ángulos M-N-O de 120° y $127,5^\circ$). Como antecedente de complejos $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^{10}$ pentacoordinados, encontramos ejemplos con cobalto, como $\text{Co}(\text{Cp})(\text{NO})_2$ [146] o el producto de reacción del complejo $\{\text{CoNO}\}^9 \text{Tp}^*\text{Co}(\text{NO})$ con NO, $\text{Tp}^*\text{Co}(\text{NO})_2$. [147] Estas especies resultan muy inestables para ser aisladas, su existencia transiente se prueba por atrapamiento con alquenos dando los complejos dinitrosalcano correspondientes, como se muestra en la Fig. 6.36.

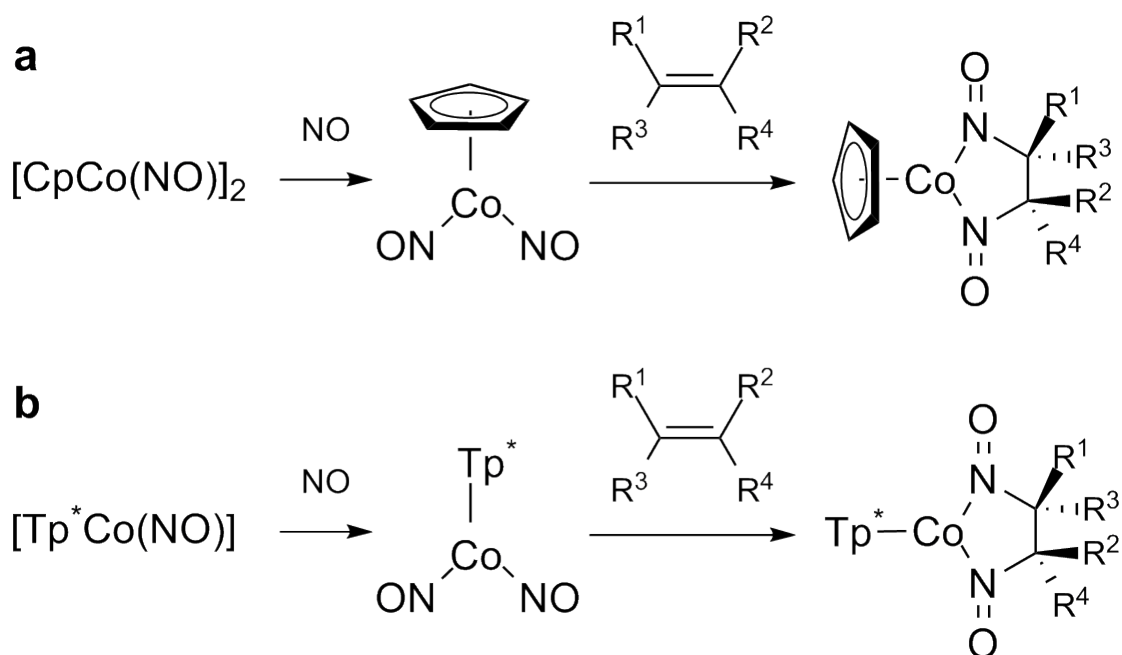


Figura 6.36: Reacción de “atrapamiento” de complejos $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10}$ transientes con alquenos.

Se realizaron cálculos de DFT para optimizar la estructura del complejo $\text{Co}(\text{Cp})(\text{NO})_2$, que sorprendentemente no se ha reportado en la literatura, y se obtuvo, a diferencia de lo encontrado para **12**, un ángulo CoNO de $178,5^\circ$ y otro de $129,1^\circ$, resultando un complejo con una entidad CoNO angular y otra lineal, como se ha encontrado en las estructuras cristalográficas de otros complejos dinitrosilados. Esto quiere decir que este complejo tiene dos ligandos NO con características marcadamente diferentes, uno con naturaleza de NO^+ y otro de NO^- . Además, $\text{Co}(\text{Cp})(\text{NO})_2$ pudo detectarse transientemente por IR en solución, observándose dos señales ν_{NO} distintas, a 1692 y 1611 cm^{-1} , [146] mientras que $\text{Tp}^*\text{Co}(\text{NO})_2$ resultó más inestable y no pudo obtenerse el espectro de IR en solución. [147] Por otro lado, recientemente se reportó la estructura cristalográfica de un complejo $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8$,

$\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})$, con estructura piramidal cuadrada (Fig. 6.37), que también presenta una entidad MNO lineal y otra angular, y dos frecuencias ν_{NO} distintas, a 1860 y 1616 cm^{-1} , bastante más separadas que las de $\text{Co}(\text{Cp})(\text{NO})_2$, en acuerdo con la descripción de uno de los ligandos NO como NO^+ y del otro como NO^- . [148]

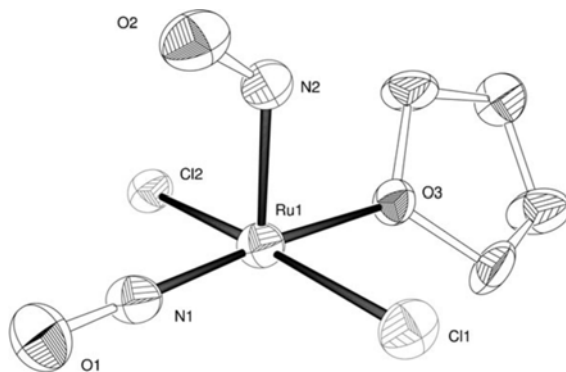


Figura 6.37: Estructura cristalográfica del complejo $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8 \text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})$.

Interesantemente, ambos complejos $\{\text{Co}(\text{NO})_2\}^{10}$, como así también el complejo $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8$ reaccionan con alquenos para dar los complejos de dinitrosoalcano correspondientes, mientras que **12** no presentó reacción con cicloocteno, incluso a 60 °C. Esto se debe seguramente a la distinta naturaleza electrónica de los ligandos NO en **12**, comparada con la de los otros complejos que poseen un ligando NO^+ , electrofílico, que reaccionaría con el alqueno nucleofílico, mientras que **12** posee dos ligandos NO^- , menos susceptibles de reaccionar con nucleófilos. En la Tabla 6.4 se resumen algunos parámetros geométricos y las frecuencias ν_{NO} calculados y/o experimentales para **12** y para otros complejos $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^n$ ($n = 8$ y 10).

Tabla 6.4: Parámetros de enlace de los grupos MNO y frecuencias ν_{NO} de **12** y otros complejos $\{\text{M}(\text{NO})_2\}^n$ ($n = 8$ y 10).

	12	$\text{Co}(\text{Cp})(\text{NO})_2$	$\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})^a$
$\angle\text{M-N-O}$ (°)	127,5	178,5	177,1 (178,5)
	120,0	129,1	130,5 (124,0)
$d(\text{NO})$ (Å)	1,214	1,175	1,168 (1,147)
	1,197	1,193	1,185 (1,181)
$d(\text{MN})$ (Å)	1,962	1,646	1,763 (1,727)
	1,999	1,750	1,888 (1,915)
$\nu_{\text{NO}}(\text{cm}^{-1})^a$	1670 (1640)	1884 (1692)	1913 (1860)
	1585 (1640)	1704 (1611)	1740 (1616)

^aValores experimentales entre paréntesis.

Como se ve en la Tabla 6.4, las diferencias entre los parámetros de enlace de las dos entidades MNO de **12** es mucho menor que la observada para los otros dos complejos $\{M(NO)_2\}^n$, poniendo de manifiesto que en estos últimos uno de los ligandos NO tiene carácter de NO^+ , y el otro de NO^- , mientras que en **12**, ambos son considerados como NO^- , mostrando parámetros de enlace propios de complejos de NO^- (ángulos M-N-O cercanos a $120-130^\circ$ y distancias M-N y N-O más largas). Por otro lado, al comparar los valores experimentales de las frecuencias ν_{NO} con los calculados para los complejos dinitrosilados de cobalto y rutenio, se ve que en el primer caso el cálculo predice una separación mayor que la observada experimentalmente (180 vs 81 cm^{-1}), mientras que para el complejo de rutenio el cálculo subestima la separación por 71 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que los cálculos de frecuencias para estos complejos se hicieron con el mismo nivel de teoría que para **12**, vemos que el hecho de que experimentalmente se observe una única frecuencia ν_{NO} para **12**, y el cálculo prediga dos frecuencias de similar intensidad, no implica necesariamente una inconsistencia, ya que la separación predicha por el cálculo de 68 cm^{-1} podría estar sobreestimada, siendo la separación real menor y resultando entonces, una única señal, como se observa experimentalmente. Por otro lado, cabe destacar que también consideramos la posibilidad de que ambos ligandos NO se encuentren en posición *trans* uno respecto al otro, quedando vacante el sitio *trans* al carbono *ipso*, dando una geometría tipo de bipirámide trigonal, bastante deformada. Esta disposición sería consistente con la observación de una única señal en el IR, dado que el estiramiento simétrico sería inactivo, sin embargo, no es consistente con el espectro RMN 1H , que sugiere la ausencia de un plano de simetría en el complejo. Además, al llevar a cabo la optimización de geometría por DFT con esa configuración de los ligandos NO, se obtuvo como estructura final la geometría piramidal cuadrada propuesta inicialmente.

6.2.1.8. Experimentos de reactividad de **7** \bullet con sustratos RX

Se ensayó la reactividad de **7** \bullet con haluros de arilo, con el fin de explorar el rango de aplicabilidad de la reacción de activación de enlace C-halógeno y encontrar un sistema que permitiese rastrear el producto orgánico de la reacción. Se ensayó la reacción de **7** \bullet con los sustratos mostrados en la Fig. 6.38, en benceno o THF. En todos los casos se observó la conversión de **7** \bullet al complejo pentacoordinado $Rh(PCP^tBu)(NO)X$ correspondiente, junto con los productos minoritarios de descomposición de **7** \bullet , mientras que en ningún caso se detectó el complejo penta-

coordinado con el ligando alquilo o arilo correspondiente, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{R}$, como producto final estable.

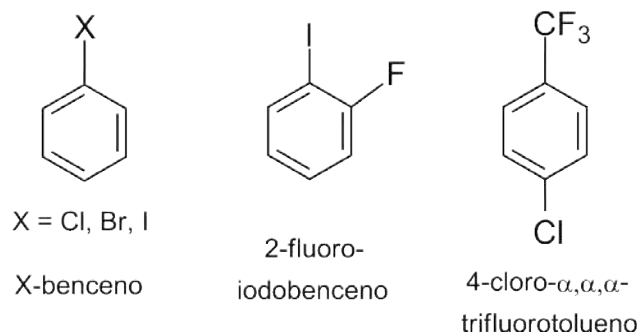


Figura 6.38: Haluros de arilo utilizados.

En el caso de la reacción de **7**[•] con 2 equivalentes de 2-iodo-fluorobenceno en benceno, se observó la conversión cuantitativa a $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{I}$ (**13**) en el término de minutos, mientras que pudo detectarse el producto 2-fluorobifenilo por cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masa (CG-EM) y por RMN ¹⁹F (Fig. 6.39). La señal a -94 ppm corresponde al reactivo 2-iodo-fluorobenceno en exceso y la señal a -118,7 ppm es atribuida al producto 2-fluorobifenilo. La identidad de **13** fue confirmada preparándolo en forma independiente por reacción de **7**⁺ con KI (ver detalles en la Parte Experimental).

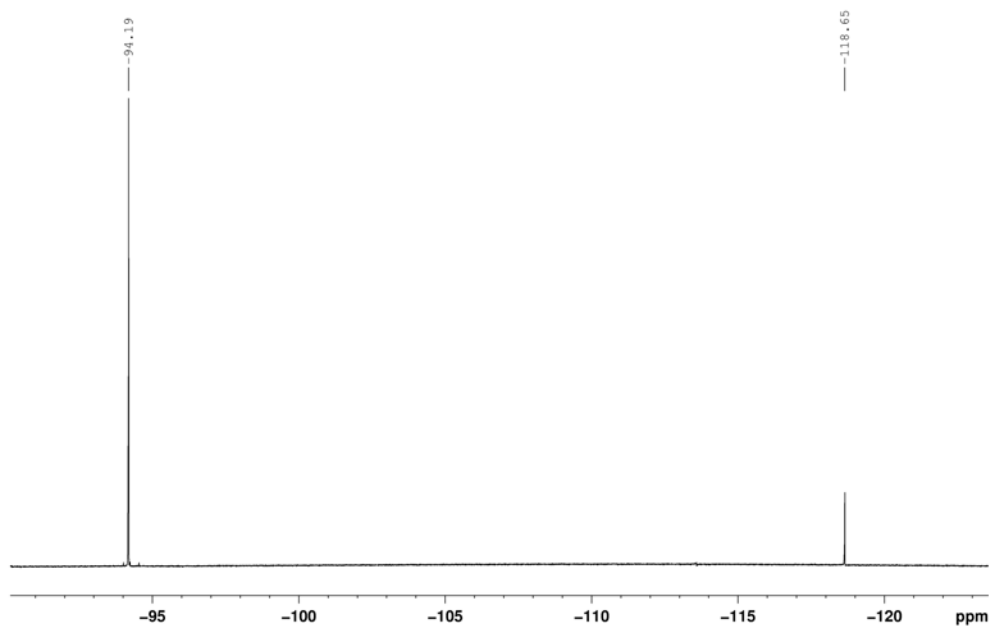


Figura 6.39: Espectro RMN ¹⁹F de la reacción entre **7**[•] y 2-iodofluorobenceno en benceno.

Por otro lado, al llevar a cabo la reacción de **7**[•] con 5 equivalentes de 4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno en benceno o THF, se observó por RMN ³¹P (Fig. 6.40), la conversión de **7**[•] a **9** en el término de horas, pero no se observó una nueva señal en el espectro de RMN ¹⁹F, probablemente debido a que el sustrato en exceso y el posible producto formado tengan desplazamientos químicos muy similares. Sin embargo, pudo detectarse el producto 4-trifluorometilbifenilo por CG-EM, cuando la reacción se llevó a cabo en benceno.

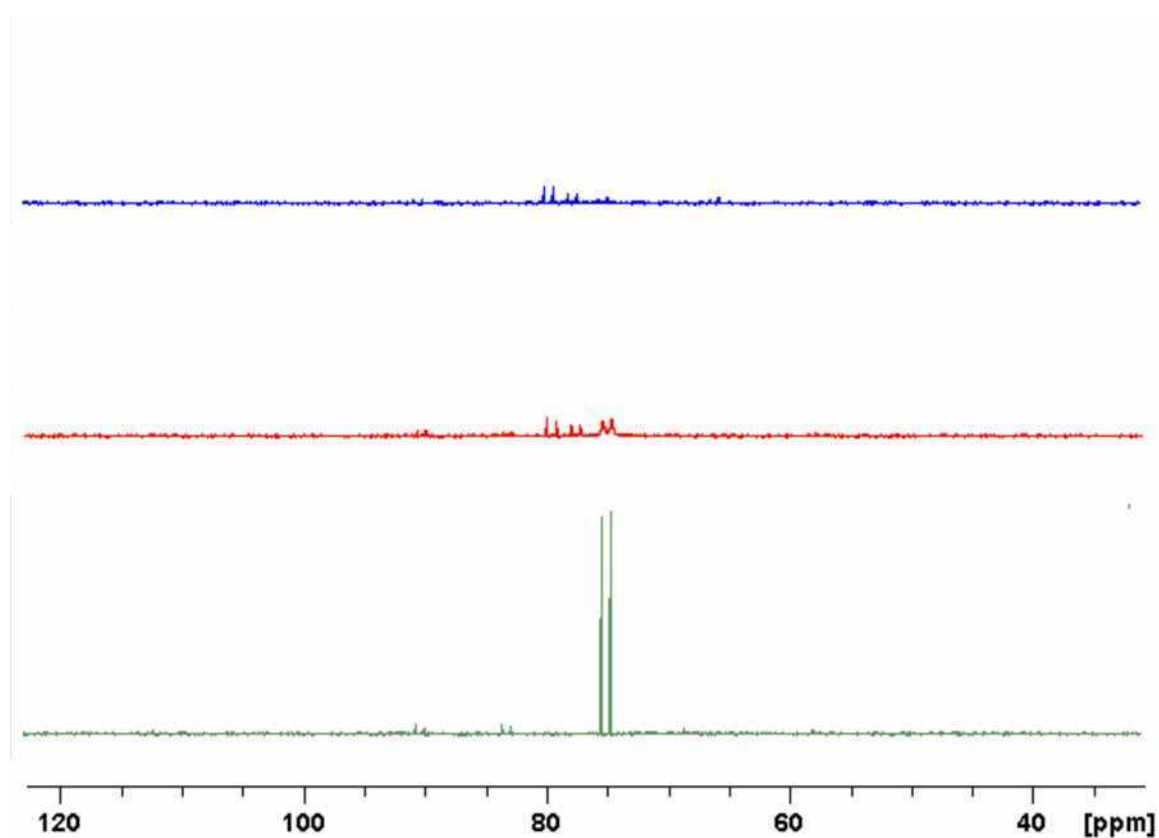


Figura 6.40: Monitoreo por RMN ³¹P de la reacción de **7**[•] con 4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno en THF (azul: 30 min; rojo: 1 h; verde: 4 h).

En cuanto a la velocidad de la reacción de **7**[•] con haluros de arilo, se encontró que la velocidad es considerablemente mayor con los sustratos iodados que con los clorados, tal como se observó en las reacciones del complejo de cobalto con el ligando de la Fig. 6.4, mencionado en la sección 6.1.2, con distintos haluros de arilo. [134, 135]

6.2.1.9. Cálculos DFT: estructura de 7^\bullet y reactividad de 7^\bullet y 8^\bullet con sustratos halogenados

Estructura de 7^\bullet

Se realizaron cálculos para obtener más información de la estructura electrónica de los complejos $\{\text{RhNO}\}^9$ 7^\bullet y 8^\bullet y apoyar la reactividad observada para estas especies paramagnéticas (activación de enlaces carbono-halógeno).

La Fig. 6.41 muestra el HOMO y el LUMO de 7^+ y el HOMO de 7^\bullet ; el LUMO presenta una contribución importante del orbital π^* del NO, lo que sugiere una reducción bastante centrada en el ligando NO, pudiendo describir a 7^\bullet como un complejo de Rh(I) con un ligando NO^\bullet , el cual presenta un HOMO muy parecido al de complejos $\{\text{MNO}\}^7$ hexa o pentacoordinados. Consistente con esto los cálculos predicen una disminución de 148 cm^{-1} al reducir 7^+ a 7^\bullet (de 1816 a 1668 cm^{-1}), un cambio algo más bajo que el corrimiento de -220 cm^{-1} observado experimentalmente (de 1834 a 1614 cm^{-1}). Sin embargo, normalmente los funcionales de DFT tienden a sobreestimar la deslocalización de la densidad electrónica, prediciendo cambios menores en la frecuencia de estiramiento de NO para las conversiones $\{\text{MNO}\}^{n\rightarrow m}$. Por lo tanto, los cálculos DFT apoyan la descripción de $\text{Rh}^I\text{NO}^\bullet$ propuesta previamente para 7^\bullet a partir de los datos de IR y EPR.

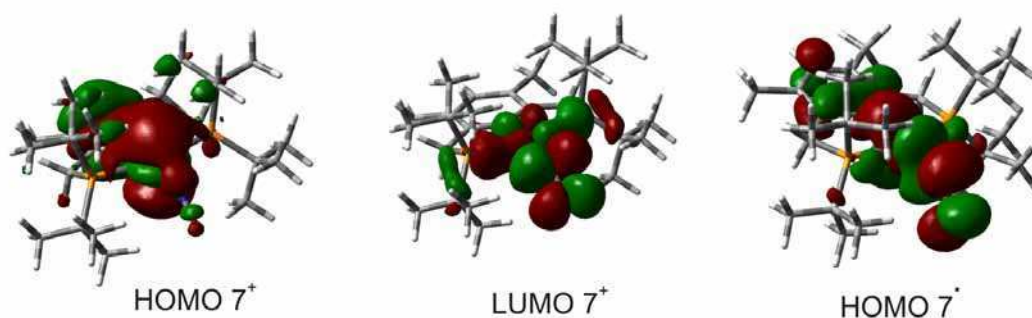
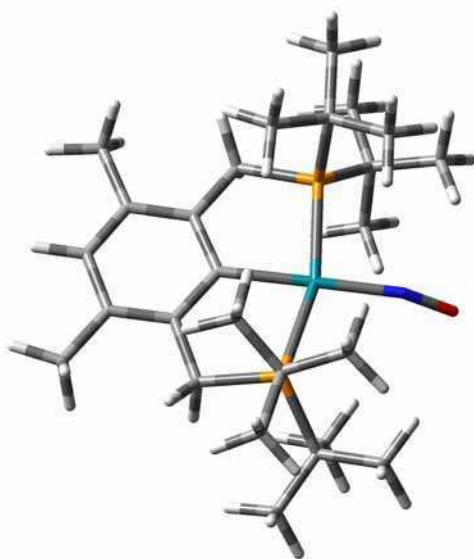


Figura 6.41: HOMO y LUMO de 7^+ y HOMO de 7^\bullet .

La estructura optimizada de 7^\bullet se muestra en la Fig. 6.42, mientras que en la Tabla 6.5 se presentan las distancias y ángulos relevantes calculados para 7^\bullet , comparados con los de 7^+ . El alargamiento de los enlaces Rh-N, N-O y Rh-C(*ipso*) y la disminución del ángulo Rh-N-O observados en la conversión $\{\text{RhNO}\}^{8\rightarrow 9}$ desde 7^+ a 7^\bullet es lo que se ha encontrado para la conversión $\{\text{MNO}\}^{6\rightarrow 7}$ de muchos sistemas estudiados, [15, 84, 85, 86, 87, 145, 67, 88, 9] reflejando una vez más, el alto grado de reducción sobre NO en ambos casos.

Figura 6.42: Estructura calculada de 7^\bullet .Tabla 6.5: Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados para las estructuras calculadas de 7^+ y 7^\bullet .

	7^{+a}	7^\bullet
d(RhCipso)	2,072 (2,085)	2,102
d(RhN)	1,812 (1,763)	1,902
d(NO)	1,175 (1,175)	1,205
\angle RhNO	154,5 (159,9)	148,8

^aValores experimentales entre paréntesis.

El poco cambio observado para el ángulo Rh-N-O se debe a la fuerte desviación de la linealidad en 7^+ , como comentamos previamente, mientras que el ángulo de $148,8^\circ$ en 7^\bullet es un valor típico de complejos de NO^\bullet .

Reactividad de 7^\bullet y 8^\bullet con sustratos halogenados

Para los complejos de 17 electrones mencionados en la sección 6.1.3, se ha propuesto como primer paso de su reacción con haluros orgánicos, la abstracción de un átomo de halógeno, [118, 119, 124, 125, 126, 134, 135] por lo que proponemos lo mismo para los complejos $\{\text{RhNO}\}^9$ 7^\bullet y 8^\bullet . Una diferencia importante con respecto a los sistemas mencionados es que las reacciones de 7^\bullet y 8^\bullet con CH_2Cl_2 dan exclusivamente los productos **9** y **10**, con cloruro como quinto ligando, mientras que no se observan los complejos con el fragmento alquilo CH_2Cl como quinto ligando.

Basados en esto, proponemos la siguiente secuencia de reacciones para explicar la reactividad observada para $\mathbf{7}^\bullet$ y $\mathbf{8}^\bullet$, representados como Rh(L)(NO)^\bullet (L como una representación genérica de los ligandos PCP^tBu y $\text{PCP}^t\text{BuCH}_2$ de $\mathbf{7}^\bullet$ y $\mathbf{8}^\bullet$), apoyada por cálculos DFT (Tabla 6.6).

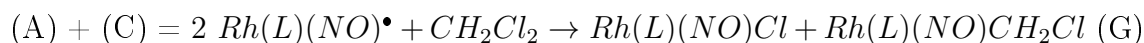
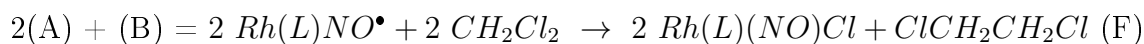
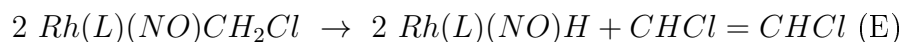
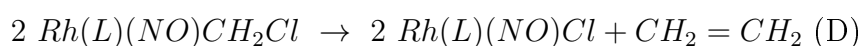
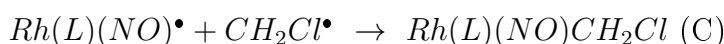


Tabla 6.6: Energías calculadas (Kcal/mol) para las reacciones propuestas para explicar la reactividad observada de $\mathbf{7}^\bullet$ y $\mathbf{8}^\bullet$ con CH_2Cl_2 .

	$\mathbf{7}^\bullet$	$\mathbf{8}^\bullet$
D	-67	-69
E	+16	-4
F	-83	-37
G	-32	-23

Los cálculos DFT predicen una abstracción de cloruro de diclorometano favorable tanto por $\mathbf{7}^\bullet$ como por $\mathbf{8}^\bullet$ (dos últimas filas de la Tabla 6.6). La inestabilidad del complejo pentacoordinado $\text{Rh(L)(NO)CH}_2\text{Cl}$ (no observado) es también bien reproducida, dado que aún si se formase transitoriamente, por la reacción favorable G, se descompondría dando el complejo pentacoordinado Rh(L)(NO)Cl , que es el único producto final observado (reacción D, fila 1 de la Tabla 6.6). Las energías calculadas para las reacciones de las ecuaciones D y E son también consistentes con la inexistencia de un complejo pentacoordinado con hidruro, Rh(L)(NO)H (no observado), como un producto final estable.

Los cálculos DFT también predicen la abstracción de X^\bullet observada en las reacciones de $\mathbf{7}^\bullet$ con haluros de arilo ArX , tal como se concluye a partir de las energías calculadas para las reacciones L y K (Tabla 6.7), que se muestran a continuación, para diferentes haluros de arilo.

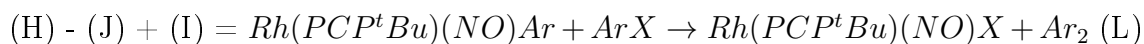
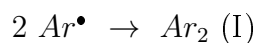


Tabla 6.7: Energías calculadas (Kcal/mol) para las reacciones propuestas para explicar la reactividad observada de $\mathbf{7}^\bullet$ con haluros de arilo.

	K	L
clorobenceno	-25	-53
bromobenceno	-39	-67
iodobenceno	-39	-67
2-iodo-fluorobenceno	-46	-63
4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno	-27	-53

Como se ve, los cálculos predicen que la reacción L es muy favorable en todos los casos, apoyando la inestabilidad de los complejos pentacoordinados $Rh(PCP^tBu)(NO)Ar$, de acuerdo con la observación experimental de la conversión cuantitativa de $\mathbf{7}^\bullet$ a $Rh(PCP^tBu)(NO)X$ ($X = Cl$ o I) en sus reacciones con distintos haluros de arilo (sección 6.2.1.8). Por otro lado, como los productos de acoplamiento esperados dicloroetano ($ClCH_2CH_2Cl$) y Ar_2 no fueron detectados en las reacciones de $\mathbf{7}^\bullet$ con CH_2Cl_2 y haluros de arilo, respectivamente, podemos concluir que las reacciones B e I no compiten favorablemente con otras reacciones de los radicales alquilo y arilo inicialmente generados. Una de tales reacciones podría involucrar al solvente, dado que al estar presente en gran exceso reaccionaría con los radicales a una velocidad mucho mayor que la de la reacción bimolecular entre ellos (reacciones B e I). Esto es lo que efectivamente ocurrió en la reacción de $\mathbf{7}^\bullet$ con 2-iodo-fluorobenceno y con 4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno en benceno, dando los productos provenientes de la reacción de los radicales con el solvente, 2-fluorobifenilo y 4-trifluorometilbifenilo, respectivamente (sección 6.2.1.8). También es posible que los complejos pentacoordinados $Rh(PCP^tBu)(NO)CH_2Cl$ y $Rh(PCP^tBu)(NO)Ar$ ni siquiera lleguen a formarse transitoriamente, debido a las reacciones mucho más rápidas de los radicales CH_2Cl^\bullet y Ar^\bullet con los solventes que con $\mathbf{7}^\bullet$.

6.2.2. Experimentos con complejos $\{\text{Rh}(\text{PNP})\text{NO}\}^8$

Se trabajó con el complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinado $[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{CH}_3\text{CN}][\text{BF}_4]_2$ ($\mathbf{14}^{2+}$), previamente sintetizado en el laboratorio según el esquema de la Fig. 6.43, y con el complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinado $[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ ($\mathbf{15}^+$). El complejo $\mathbf{15}^+$ fue sintetizado previamente por reacción del precursor $\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{Cl}$ con $[\text{NO}][\text{BF}_4]$; [149] en este trabajo, $\mathbf{15}^+$ se preparará a partir de la reacción del precursor disponible, $\mathbf{14}^{2+}$, con LiCl en MeOH (reacción de intercambio del ligando CH_3CN por Cl^-), Fig. 6.44.

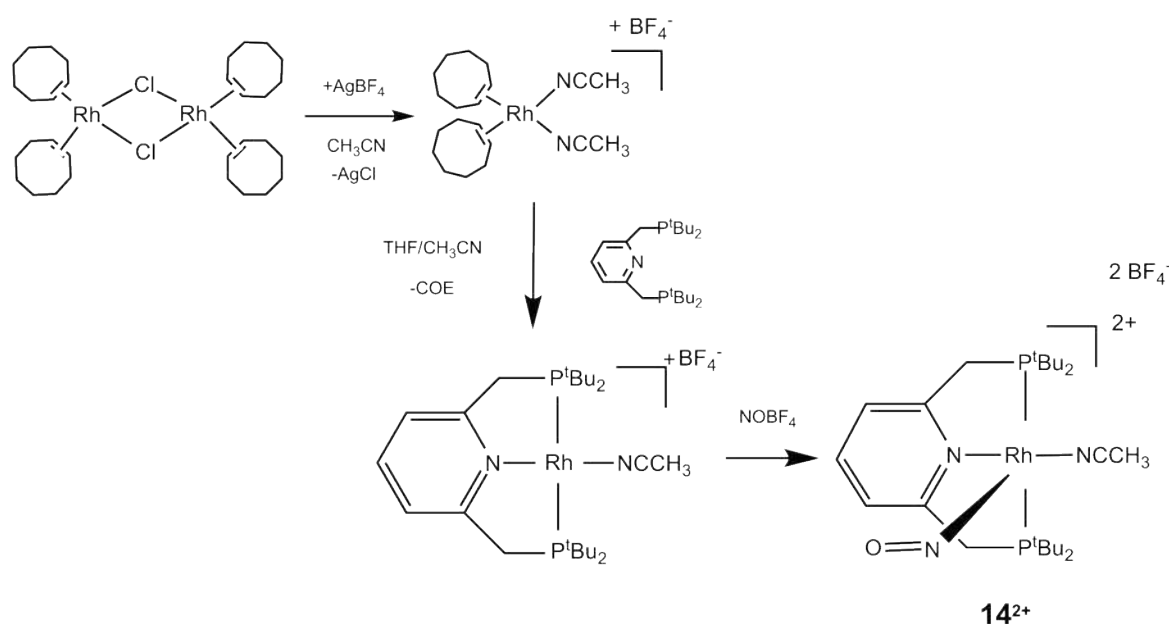


Figura 6.43: Síntesis del complejo nitrosilado $\mathbf{14}^{2+}$.

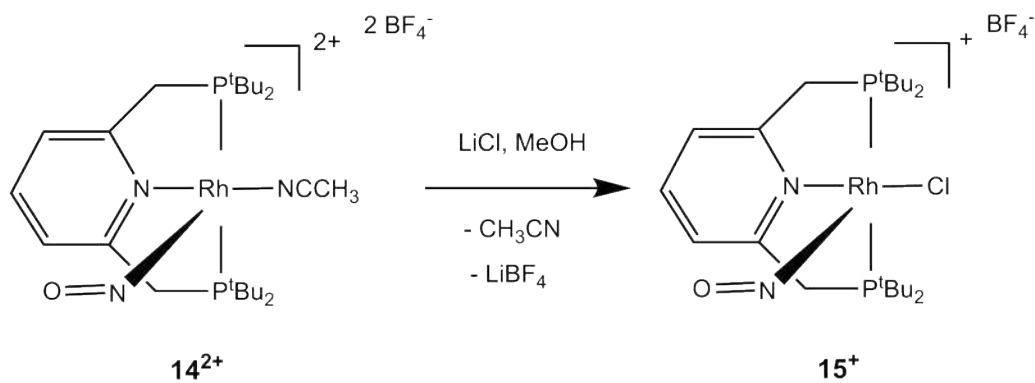


Figura 6.44: Intercambio del ligando CH_3CN por Cl^- en el complejo $\mathbf{14}^{2+}$.

6.2.2.1. Electroquímica

A diferencia del complejo pentacoordinado con el ligando PCP, **9**, que presenta una oxidación irreversible en CH_2Cl_2 , los complejos $\mathbf{14}^{2+}$ y $\mathbf{15}^+$ presentan reducciones irreversibles en la ventana accesible de los solventes CH_3CN y CH_2Cl_2 (Figs. 6.45 y 6.46), según las ecuaciones 6.19 y 6.20.

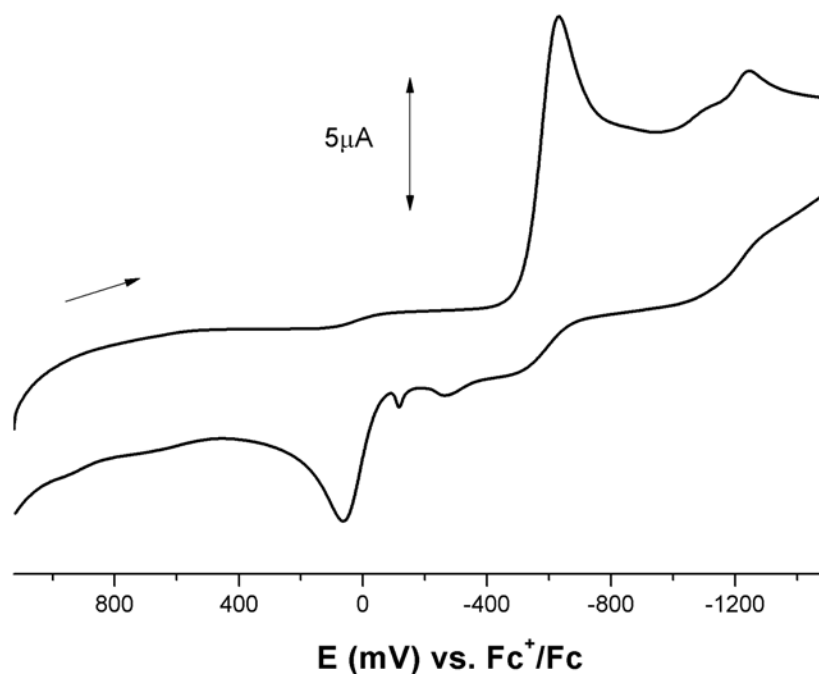
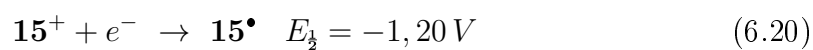
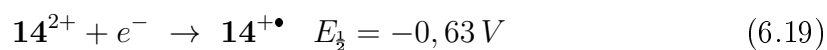


Figura 6.45: Voltagrama de $\mathbf{14}^{2+}$ en CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1} .



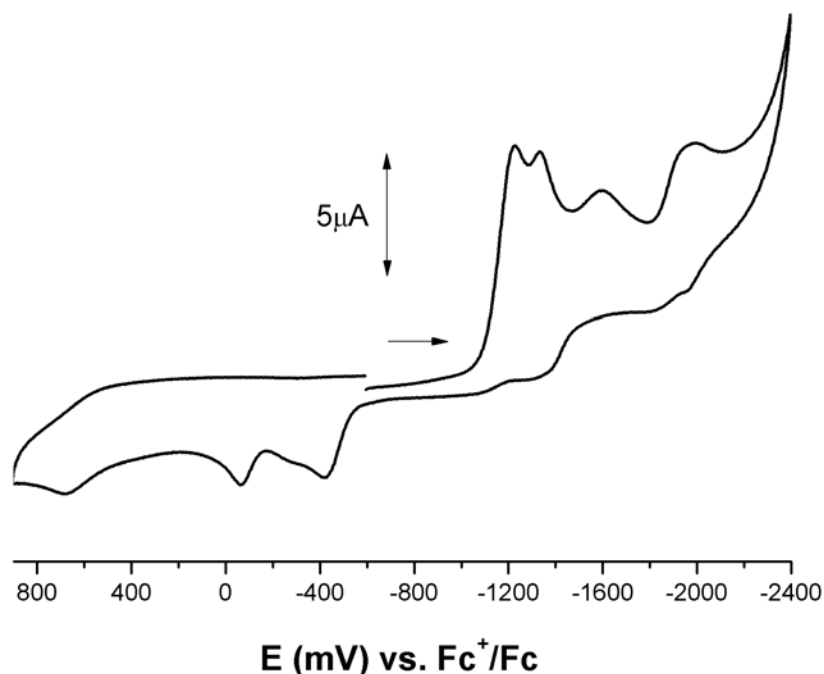
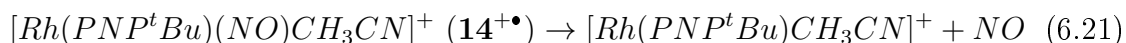


Figura 6.46: Voltagrama de $\mathbf{15}^+$ en CH_2Cl_2 / 0,1 M Bu_4NPF_6 a 100 mV s^{-1} .

En los dos casos, las ondas de reducción están acopladas a ondas de oxidación, que no se observan si el potencial de reducción no es alcanzado. Midiendo la voltametría del complejo no nitrosilado $[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{CH}_3\text{CN}][\text{BF}_4]$, se comprobó que la onda de oxidación observada en el voltagrama de $\mathbf{14}^{2+}$ corresponde a ese complejo. Las ondas de oxidación observadas luego de la reducción de $\mathbf{15}^+$ se atribuyen también a oxidaciones del complejo no nitrosilado $\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{Cl}$. La voltametría de éste último complejo fue reportada en acetona, observándose dos oxidaciones: la primera reversible, a $-0,28 \text{ V}$ y la segunda irreversible, a $+0,30 \text{ V}$. [149] En nuestro caso, las ondas de oxidación se observaron a $-0,42$ y $-0,06 \text{ V}$. La diferencia en las posiciones puede deberse al cambio en el solvente utilizado. Esto sugiere que los complejos nitrosilados pentacoordinados reducidos por un electrón, $\mathbf{14}^{+\bullet}$ y $\mathbf{15}^\bullet$, no son estables y pierden el ligando NO, según las ecuaciones 6.21 y 6.22.





6.2.2.2. Experimentos de espectroelectroquímica y reducción química

La hipótesis de pérdida del ligando NO en los complejos pentacoordinados reducidos se confirmó al llevar a cabo experimentos de espectroelectroquímica o reducción química. Para el complejo $\mathbf{14}^{2+}$ se monitoreó la reducción electroquímica por espectroscopía IR, observando la desaparición de la señal intensa correspondiente al estiramiento N-O en el complejo, a 1700 cm^{-1} , sin la aparición de una nueva señal para el complejo reducido, consistente con la pérdida del ligando NO. Además se llevó a cabo la reducción química con 1 equivalente de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en CH_3CN , y se midió el espectro de RMN ^{31}P de la mezcla de reacción, observándose la señal correspondiente al complejo conocido $[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{CH}_3\text{CN}][\text{BF}_4]$ ($\delta = 67,95 \text{ ppm}$, con una $^1J_{\text{Rh},\text{P}} = 137 \text{ Hz}$), producto de la reacción de la ecuación 6.21. También se llevó a cabo la reducción química de $\mathbf{15}^+$ con 1 equivalente de $\text{Co}(\text{Cp})_2$ en THF, observándose la desaparición de la banda de estiramiento N-O en IR, a 1665 cm^{-1} , sin la aparición de una banda nueva, y confirmando la identidad del producto debido a la pérdida de NO, $\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{Cl}$, por RMN ^{31}P ($\delta = 59,28 \text{ ppm}$, con una $^1J_{\text{Rh},\text{P}} = 145 \text{ Hz}$).

Por lo tanto, los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinados provenientes del ligando PNP no resultaron ser precursores convenientes de un complejo de $\{\text{RhNO}\}^9$, dado que sufren pérdida del ligando NO al ser reducidos. Esta reactividad marca una diferencia importante con el complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinado del ligando PCP, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ ($\mathbf{9}$), el cual al ser reducido, pierde el ligando cloruro, y no el NO (sección 6.2.1.1).

6.3. Parte Experimental

Consideraciones generales

Todos los experimentos con complejos metálicos y ligandos fosfínicos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno en una caja de guantes MBraun bajo atmósfera de nitrógeno, equipada con un purificador de gas inerte. También se utilizaron técnicas de Schlenk en una línea de vacío bajo atmósfera de argón. Todos los solventes empleados fueron de grado analítico o HPLC, los mismos se secaron según procedimientos descritos y se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno, tal como se comentó en el Capítulo 2. Los reactivos fueron adquiridos en empresas proveedoras locales o en Sigma-Aldrich y en general fueron utilizados tal como se recibieron, a excepción del cobaltoceno ($\text{Co}(\text{Cp})_2$) y el decametilcobaltoceno ($\text{Co}(\text{Cp}^*)_2$), que se sublimaron antes de usar. Las condiciones de sublimación del $\text{Co}(\text{Cp}^*)_2$ fueron similares a las usadas para el $\text{Co}(\text{Cp})_2$, explicadas en la Parte Experimental del Capítulo 3, con la salvedad de que se calentó a una temperatura un poco mayor (aprox. 100 °C).

Síntesis

Se describen las vías de síntesis no reportadas previamente, incluyendo la caracterización de todos los productos que no han sido reportados previamente.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (7^+) con cobaltoceno en CH_2Cl_2 . Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**)

Se agregó CH_2Cl_2 (2 mL aproximadamente) a una mezcla de 7^+ (8 mg, 0,012 mmol) y $\text{Co}(\text{Cp})_2$ (2,4 mg, 0,012 mmol). Instantáneamente se obtuvo una solución amorronada y un precipitado amarillo. Se agitó la mezcla por 10 minutos y se filtró para eliminar el precipitado de $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{BF}_4]$. Se llevó a seco, obteniéndose **9**

cuantitativamente, identificado como único producto por espectroscopías RMN ^{31}P y ^1H e IR, obteniendo las señales previamente reportadas para **9**.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (8^+) con cobaltoceno en CH_2Cl_2 . Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})\text{Cl}$ (**10**)

Se agregó CH_2Cl_2 (2 mL aproximadamente) a una mezcla de 8^+ (15 mg, 0,023 mmol) y $\text{Co}(\text{Cp}^*)_2$ (7,5 mg, 0,023 mmol). Instantáneamente se obtuvo una solución marrón rojiza, que se dejó agitando por 10 minutos. El espectro de RMN ^{31}P reveló la formación de **10** como único producto. Se llevó a seco, se extrajo con tolueno, se filtró para eliminar el precipitado de $[\text{Co}(\text{Cp}^*)_2][\text{BF}_4]$ y se llevó a seco, obteniéndose el nuevo complejo **10** cuantitativamente. Se obtuvieron monocristales aptos para difracción por rayos X por cristalización a partir de una solución concentrada de **10** en diclorometano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterización de **10**: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): 117,70 (d, $J_{\text{RhP}} = 176,7$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2): 6,53 (s, 1H, Rh-Ar), 3,44 (dtv, $J_{\text{PH}} = 7,0$ Hz, $J_{\text{RHH}} = 1,9$ Hz, 2H, Ar- CH_2 -Rh), 3,35 (dm, $J_{\text{HH}} = 14,7$ Hz, 2H, Ar- CH_2 -P), 3,11 (da, 2H, Ar- CH_2 -P), 2,27 (s, 6H, 2 Ar- CH_3), 1,26 (tv, $J_{\text{PH}} = 5,9$ Hz, 18H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 1,23 (sa, 18H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 133,33 (sa, Rh-Ar), 131,67 (tv, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, Rh-Ar), 131,44 (s, Rh-Ar), 126,62 (s, Rh-Ar), 38,48 (sa, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 38,22 (tv, $J_{\text{PC}} = 3,0$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 31,00 (sa, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 29,30 (tv, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 20,13 (tv, $J_{\text{PC}} = 6,0$ Hz, Ar- CH_2 -P), 19,83 (s, CH_3 -Ar), 13,39 (da, $J_{\text{RhC}} = 17,3$ Hz, Ar- CH_2 -Rh).

IR (film, cm^{-1}): $\nu_{\text{NO}} = 1605$.

UV-Visible (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) ($\epsilon/10^3$) = 339 (1,32), 377 (1,01), 530 (0,15).

Análisis estructural por RX de **10**.

Información Cristalográfica: $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{NOP}_2\text{ClRh}$, rojo, $0,5 \times 0,5 \times 0,1$ mm³, Monoclínico; $P121/n1$ (14); $a = 10,4103(4)$ Å, $b = 23,0450(7)$ Å, $c = 12,0078(4)$ Å; $\beta = 94,001(3)^\circ$, rango de colección: 25 grados; $T = 293(2)$ K; $V = 2873,71(17)$ Å³, $Z = 4$; Peso fórmula = 603,97; $D_c = 1,396$ Mg/m³; $\mu = 0,819$ mm⁻¹.

Información obtenida y Procesamiento: difractor Gemini E CCD, Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å), monocromador de grafito; $-14 \leq h \leq 10$, $-27 \leq k \leq 30$, $-16 \leq l \leq 15$, 23360 reflexiones colectadas, 6736 reflexiones independientes ($R_{\text{int}} = 0,028$). La información fue procesada con CrysAlisPro.

Resolución y Refinamiento: la estructura fue resuelta mediante métodos directos

con SHELXS-97. Refinamiento de la matriz realizado por cuadrados mínimos basado en F^2 con SHELXL-97.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(^{15}\text{NO})][\text{BF}_4]$ ($8^{+}\text{-}^{15}\text{NO}$) con cobaltoceno en CH_2Cl_2 . Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(^{15}\text{NO})\text{Cl}$ ($10\text{-}^{15}\text{NO}$)

De la misma forma que con el compuesto de abundancia natural.

Caracterización de $10\text{-}^{15}\text{NO}$: RMN ^{15}N (CD_2Cl_2): +831,39 (s a). IR (film sólido, cm^{-1}): $\nu_{\text{NO}} = 1573$ (corrimiento isotópico = -32 cm^{-1}).

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})\text{N}_2]$ (**11**) con NO (g) en THF o tolueno. Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})(\text{NO})$ (**12**)

Se generó NO por el método A, explicado en la Sección 2.1.3. Como se comentó anteriormente, es imprescindible el uso de NO libre de agua, dado que el precursor **11** se descompone instantáneamente en presencia de agua. Se preparó una solución de **11** en tolueno o THF (15 mg de **11** en aproximadamente 1,5 mL de solvente) en atmósfera de argón en una línea de vacío. Se tomó el gas NO con una jeringa para gases de 1 mL, previamente purgada con argón, y se burbujeó el gas sobre la solución de **11**. La reacción es convenientemente monitoreada por IR, dadas las intensas bandas del precursor **11** y de **12** a 2130 y 1640 cm^{-1} respectivamente. Para ello, se tomó una alícuota de 75 μL de la solución y se midió el espectro de IR en una celda desmontable con ventanas de NaCl o CaF_2 . Cuando se observó la conversión completa de **11** en **12**, para lo cual fue necesario el agregado de un gran exceso de NO, se evaporó el solvente en vacío. Al redissolver el sólido y medir el espectro de RMN ^{31}P se observó una nueva señal, asignada a **12**, más la señal de **9**, impureza en proporciones variables de 10 a 50 % para distintas partidas de **11** utilizadas.

Caracterización de **12**: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 77,40 (d, $J_{\text{RhP}} = 145,7 \text{ Hz}$).

RMN ^1H (CD_2Cl_2): 6,67 (s, 1H, Rh-Ar), 3,05 (q AB, $J_{\text{HH}} = 19,9 \text{ Hz}$, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-P}$), 2,17 (s, 6H, 2 Ar- CH_3), 1,13 (tv, $J_{\text{PH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 18H, 2 (CH_3) $_3\text{C-P}$), 0,93 (tv, $J_{\text{PH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 18H, 2 (CH_3) $_3\text{C-P}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_6D_6): 165,15 (d, $J_{\text{RhC}} = 34,8 \text{ Hz}$, C_{ipso} , Rh-Ar), 145,30 (tdv, $J_{\text{PC}} = 8,2 \text{ Hz}$, $J_{\text{RhC}} = 1,5 \text{ Hz}$, Rh-Ar), 130,77 (tdv, $J_{\text{PC}} = 7,9 \text{ Hz}$, $J_{\text{RhC}} = 1,2 \text{ Hz}$, Rh-Ar), 128,72 (s, Rh-Ar), 36,81 (tdv, $J_{\text{PC}} = 7,5 \text{ Hz}$, $J_{\text{RhC}} = 1,1 \text{ Hz}$, (CH_3) $_3\text{C-P}$), 35,42 (tdv, $J_{\text{PC}} = 7,4 \text{ Hz}$, $J_{\text{RhC}} = 0,9 \text{ Hz}$, (CH_3) $_3\text{C-P}$), 30,82 (tdv, $J_{\text{PC}} = 11,2 \text{ Hz}$, $J_{\text{RhC}} = 2,0 \text{ Hz}$, Ar- $\text{CH}_2\text{-P}$), 30,31 (tv, $J_{\text{PC}} = 2,4 \text{ Hz}$, (CH_3) $_3\text{C-P}$), 28,38 (tv, $J_{\text{PC}} = 2,1 \text{ Hz}$, (CH_3) $_3\text{C-P}$), 22,31 (s, $\text{CH}_3\text{-Ar}$).

IR (THF, cm^{-1}): 1640.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (7^+) con cobaltoceno en solventes no clorados. Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})$ (7^\bullet)

Se agregó THF o benceno (0,85 mL aproximadamente), desgasados por medio de varios ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento y llenado con argón, a una mezcla de 7^+ (12 mg, 0,019 mmol) y $\text{Co}(\text{Cp})_2$ (3,6 mg, 0,019 mmol) en una línea de vacío. Instantáneamente se obtuvo una solución fuertemente coloreada, marrón y un precipitado ocre. Se agitó la mezcla por 10 minutos y se dejó decantar el precipitado de $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{BF}_4]$ (identificado por RMN ^1H y ^{19}F). Se tomó una alícuota del sobrenadante para medir IR en solución y se pasó el resto a un tubo de RMN para medir los espectros RMN ^{31}P y ^1H . El análisis conjunto de los espectros permitió concluir la conversión casi cuantitativa de 7^+ al complejo paramagnético 7^\bullet .

Caracterización de 7^\bullet : RMN ^1H (THF): 24 (s a, 4H, Ar- CH_2 -P), 3 (s a, 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), -11 (s a, 6H, 2 Ar- CH_3), -38 (s a, 1H, Rh-Ar).

IR (THF, cm^{-1}): $\nu_{\text{NO}} = 1614$.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (7^+) con KI. Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{I}$ (**13**)

Se agregó aproximadamente 1 mL de CH_2Cl_2 más 0,5 mL de MeOH a una mezcla de 8,5 mg de 7^+ (0,013 mmol) y 3,5 mg de KI (0,021 mmol). Después de unos minutos de agitación se obtuvo una solución amarronada, y el espectro IR indicó la conversión cuantitativa de 7^+ en **13**. Se eliminó el solvente al vacío, se extrajo con benceno y se llevó a seco obteniéndose **13** cuantitativamente.

Caracterización de **13**: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) (Fig. 6.47): 75,40 (d, $J_{\text{RhP}} = 143,7$ Hz).

RMN ^1H (C_6D_6) (Fig. 6.48): 6,66 (s, 1H, Rh-Ar), 3,14 (q AB, $J_{\text{HH}} = 14,5$ Hz, 4H, Ar- CH_2 -P), 2,19 (s, 6H, 2 Ar- CH_3), 1,21 (tv, $J_{\text{PH}} = 8,3$ Hz, 18H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 1,19 (tv, $J_{\text{PH}} = 7,7$ Hz, 18H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 169,98 (d, $J_{\text{RhC}} = 40,2$ Hz, C_{ipso} , Rh-Ar), 145,07 (tv, $J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, Rh-Ar), 130,81 (tv, $J_{\text{PC}} = 8,4$ Hz, Rh-Ar), 128,58 (s, Rh-Ar), 37,34 (tv, $J_{\text{PC}} = 6,9$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 36,34 (tv, $J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 31,70 (tdv, $J_{\text{PC}} = 10,5$ Hz, $J_{\text{RhC}} = 2,0$ Hz, Ar- CH_2 -P), 30,80 (tv, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 28,86 (tv, $J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C-P}$), 22,51 (s, CH_3 -Ar).

IR (film, cm^{-1}): 1616.

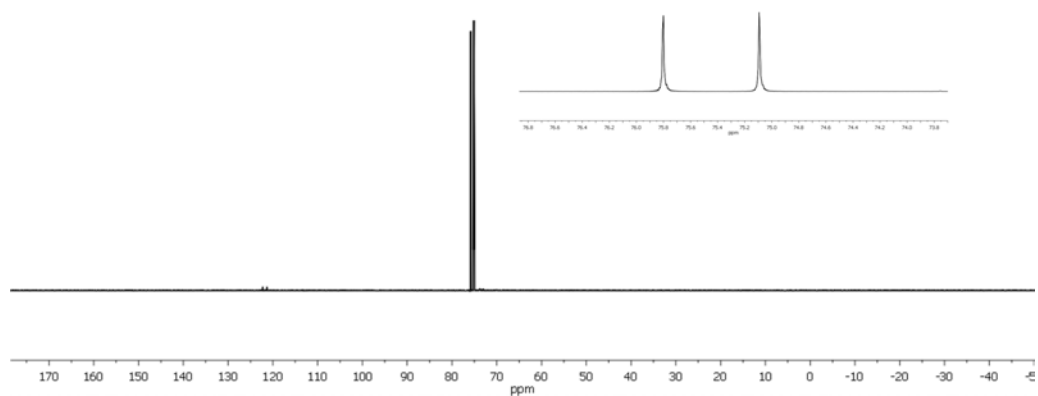
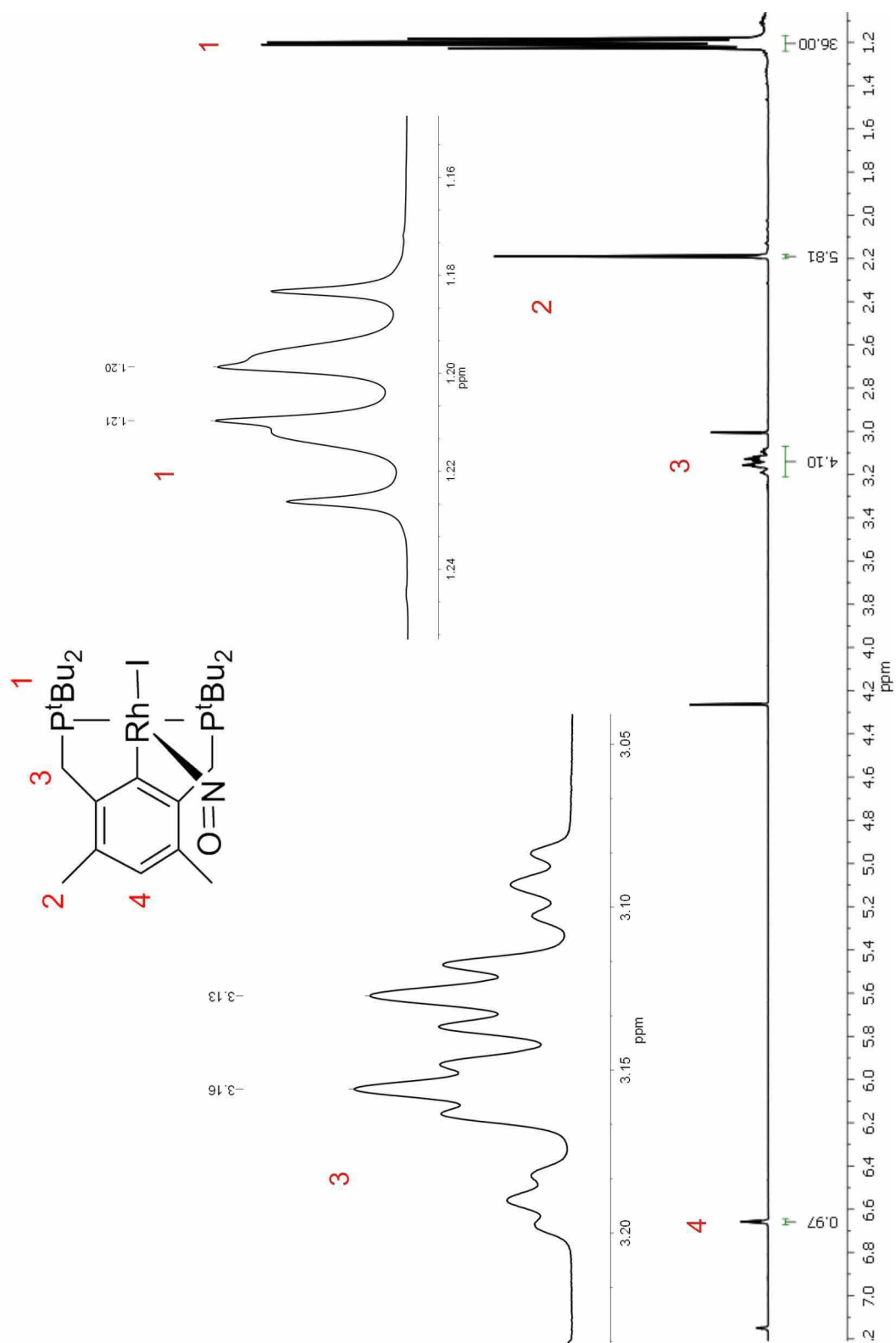
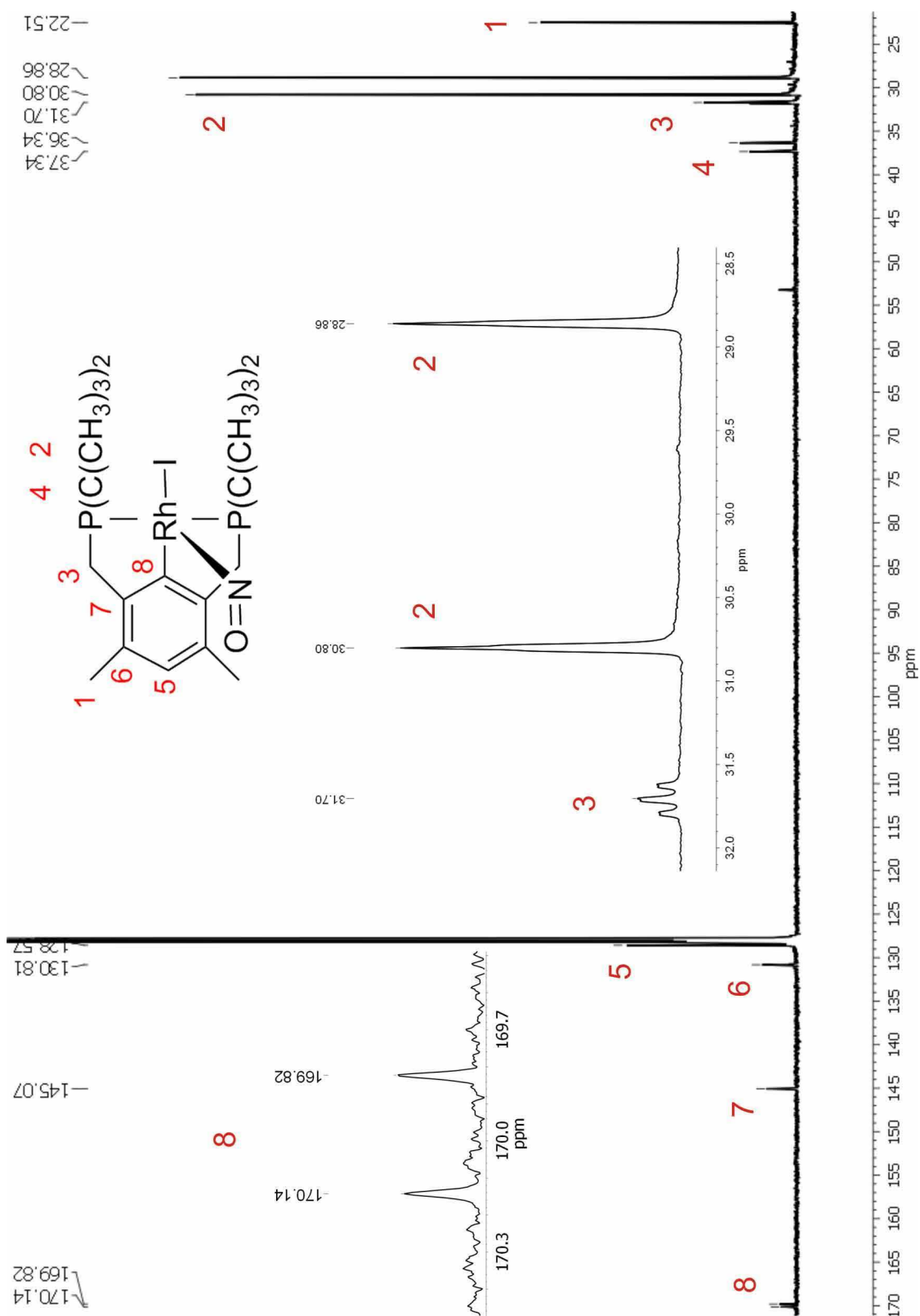


Figura 6.47: Espectro RMN ^{31}P de **13** en C_6D_6 .

Figura 6.48: Espectro RMN ^1H de **13** en C_6D_6 .

Figura 6.49: Espectro RMN ^{13}C de **13** en C_6D_6 .

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})]$ (**7**[•]) con haluros **RX** en THF o benceno. Formación de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})\text{X}(\text{NO})$

Se preparó **7**[•] tal como se describió anteriormente y posteriormente se agregó el reactivo **RX**. Se agitó por media hora y se trasvasó a un tubo de RMN para seguir la reacción por espectroscopías RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F (para las reacciones con sustratos fluorados). Una vez completada la reacción, se tomó una alícuota y se midieron los espectros de masa previa separación por cromatografía gaseosa, para identificar los productos orgánicos.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{CH}_3\text{CN}][\text{BF}_4]_2$ (**14**²⁺) con **LiCl** en **MeOH**. Formación de $[\text{Rh}(\text{PNP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ (**15**⁺)

A una solución verde de **14**²⁺ en MeOH (20 mg, 0,027 mmol) se agregó un ligero exceso de LiCl sólido. Se agitó por 1 hora, se llevó a seco, se extrajo con CH_2Cl_2 , se filtró y se llevó a seco obteniéndose **15**⁺, sólido verde, cuantitativamente. **15**⁺ fue obtenido previamente por reacción de NO (g) con $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ o NOBF_4 con $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PNP}^t\text{Bu})\text{Cl}$. [149]

Caracterización de **15**⁺: RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): 65,8 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 114$ Hz). IR (film sólido, cm^{-1}): $\nu_{\text{NO}} = 1665$, corrimiento isotópico para el compuesto marcado **15**⁺- ^{15}NO : -31 cm^{-1} .

Instrumentación y mediciones

Las diferentes medidas fueron realizadas utilizando la instrumentación y los protocolos descritos en forma general en el Capítulo 2, por lo que aquí sólo se aclararán detalles específicos.

Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P y HSQC se midieron utilizando un equipo Bruker AM-500 MHz. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente. Los corrimientos químicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se expresan en ppm respecto a tetrametilsilano. Los corrimientos químicos de RMN ^1H están referenciados respecto a la señal de hidrógeno residual del solvente deuterado (7.15 ppm, benceno; 5.32 ppm, diclorometano; 1.96 ppm, acetonitrilo). En las mediciones de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se utilizaron como referencia las señales de benceno deuterado (128 ppm) o diclorometano deuterado (53.8 ppm). Los corrimientos químicos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ están reportados en ppm respecto a H_3PO_4 y referenciados *versus* una solución de ácido fosfórico 85 % como estándar externo en D_2O . Los corrimientos

químicos de RMN ^{15}N están reportados en ppm respecto a amoníaco líquido. A continuación se detallan las abreviaciones usadas en la descripción de los datos de RMN: a, ancho; d, doblete; s, singulete; t, triplete; q, cuarteto; m, multiplete; v, virtual.

Metodología Computacional

Los cálculos de DFT se llevaron a cabo usando los programas y metodologías descriptas en forma general en el Capítulo 2.

6.4. Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo se estudió el comportamiento rédox de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetra y pentacoordinados con ligandos pinza tridentados tipo PCP y PNP. Los complejos pentacoordinados no presentaron procesos de oxidación o reducción reversibles, teniendo lugar la pérdida del quinto ligando (para los complejos con PCP) o del ligando NO (para los complejos con PNP) posterior a la transferencia electrónica. Por otro lado, los complejos tetracoordinados con ligando tipo PCP presentaron reducciones monoelectrónicas reversibles, pero los complejos paramagnéticos $\{\text{RhNO}\}^9$ resultaron especies reactivas, reaccionando con haluros de alquilo y arilo para dar los complejos diamagnéticos $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinados con haluro como quinto ligando. Por ejemplo, al llevar a cabo la reducción de los complejos $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (**7⁺**) y $[\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})][\text{BF}_4]$ (**8⁺**) en CH_2Cl_2 se obtuvieron cuantitativamente los productos diamagnéticos $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**) y $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{BuCH}_2)(\text{NO})\text{Cl}$ (**10**) con cloruro como quinto ligando. El nuevo producto **10** fue caracterizado en forma completa por espectroscopías de RMN multinuclear, IR, UV-Visible y difracción de RX, confirmando la identidad del producto. La obtención de este complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ pentacoordinado con ligando PCP bencílico, del que no había ejemplos previamente permitió una comparación de la influencia del tipo de ligando PCP (arílico o bencílico) en la estructura electrónica de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetra y pentacoordinados.

La reacción de activación de enlace carbono-halógeno por el complejo paramagnético **7[•]** no se limitó a su reacción con el solvente CH_2Cl_2 , sino que también ocurrió con otros sustratos halogenados, incluyendo haluros de arilo, agregados en ligero exceso (no más de 5 equivalentes) en THF o benceno, extendiendo de esta forma el rango de aplicación de la reacción. Esta reactividad es similar a la reportada recientemente para el complejo paramagnético $\text{LCo}(\text{N}_2)$ ($\text{L} = 2,6\text{-bis}(2,6\text{-dimetilfeniliminoetil})\text{piridina}$, Fig. 6.4), ecuación 6.4, y para otros complejos paramagnéticos de 17 electrones. Sin embargo, la reacción del complejo **7[•]** $\text{PCPRh}(\text{NO})$,

similar a $\text{LCo}(\text{N}_2)$ en el sentido que es también un complejo neutro paramagnético de 17 electrones con un ligando tridentado PCP fuertemente unido al metal, y un ligando monodentado (NO en lugar de N_2), presenta algunas diferencias, que se discuten a continuación. En la reacción de $\text{LCo}(\text{N}_2)$ con distintos sustratos RX, el ligando N_2 se pierde y se obtienen como productos los complejos *tetracoordinados* de cobalto(I), LCoX y LCoR , en proporción variable dependiendo del sustrato empleado. Para uno sólo de los sustratos ensayados (1,2-dicloropiridina) se obtiene la relación 1:1 esperada según la estequiometría de la reacción de la ecuación 6.4; en el resto de los casos siempre se obtiene una menor proporción de LCoR , incluso en algunos casos, no se detecta este producto. En nuestro caso, los productos de la reacción de $\mathbf{7}^\bullet$ con RX son complejos *pentacoordinados*, en los que el ligando NO se retiene, dando complejos de rodio en estado formal +3, en los que el ligando NO se encuentra como un ligando aniónico NO^- . Esta distinta reactividad es sin duda atribuida a la presencia del ligando no inocente NO en $\mathbf{7}^\bullet$, que puede tomar distintos estados de oxidación, funcionando así como reservorio electrónico, permitiendo que en el producto final de la reacción de adición oxidativa, el rodio se encuentre en estado formal +3, con una esfera de coordinación de 5 ligandos, típica para los metales del grupo 9 en dicho estado de oxidación. Otra diferencia con la reactividad de $\text{LCo}(\text{N}_2)$ es la velocidad de la reacción y la proporción relativa de los dos productos de la AO. La reacción de $\mathbf{7}^\bullet$ con RX es considerablemente más lenta; por ejemplo, la reacción de $\text{LCo}(\text{N}_2)$ con 1 equivalente de 4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno ocurre en segundos para dar una mezcla de LCoR y LCoX en proporción 0,77:1, mientras que $\mathbf{7}^\bullet$ reacciona con 5 equivalentes del mismo sustrato dando exclusivamente el producto con cloruro como quinto ligando, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ (**9**), en el término de 4 horas. La no observación del otro producto esperable, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{R}$, puede deberse a que para lograr una velocidad de reacción apreciable de RX con $\mathbf{7}^\bullet$, haciéndola competitiva con otras vías de descomposición de $\mathbf{7}^\bullet$, es necesario agregar un ligero exceso de RX (hasta 5 equivalentes), lo que hace que, aunque se formase inicialmente, el complejo $\text{LRh}(\text{NO})\text{R}$ reaccione con exceso de RX para dar el complejo con X coordinado y R_2 , tal como se predice por cálculos DFT. Sin embargo el producto de acoplamiento R_2 no fue detectado en ningún caso, por lo que es probable que el complejo $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{R}$ nunca llegue a formarse, debido a la reacción más rápida del radical arilo (R^\bullet), generado inicialmente por abstracción de Cl^\bullet , con el solvente que con otra molécula de $\mathbf{7}^\bullet$. De hecho, en la reacciones de $\mathbf{7}^\bullet$ con 2-iodo-fluorobenceno y con 4-cloro- α, α, α -trifluorotolueno en benceno, se detectaron los productos 2-fluorobifenilo y 4-trifluorometilbifenilo, respectivamente,

provenientes de la reacción de los radicales R^\bullet ($C_6H_4F^\bullet$ y $C_6H_4CF_3^\bullet$) con el solvente benceno.

Por otro lado, interesantemente 7^\bullet resultó estable en ausencia de sustratos halogenados, pudiendo caracterizarse en solución. El cambio de -220 cm^{-1} observado en la frecuencia de estiramiento N-O en la conversión $\{RhNO\}^{8\rightarrow 9}$ desde 7^+ a 7^\bullet es indicativo de una reducción centrada en NO y es similar a lo que se observó en la conversión $\{MNO\}^{6\rightarrow 7}$ para los muchos complejos penta y hexacoordinados estudiados. Esto, junto con los cálculos DFT indican que la descripción más adecuada para el complejo $\{RhNO\}^9$ 7^\bullet es $Rh^I NO^\bullet$. El electrón desapareado en 7^\bullet está alojado en un orbital molecular con importante contribución de NO, al igual que gran cantidad de complejos $\{MNO\}^7$ penta y hexacoordinados, que exhiben frecuencias ν_{NO} en el rango $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, en sintonía con el valor de 1614 cm^{-1} encontrado para 7^\bullet . Sin embargo, la reactividad centrada en el metal encontrada para 7^\bullet , es decir, su reacción de activación de enlaces carbono-halógeno, no ha sido documentada en ninguno de los sistemas $\{MNO\}^7$ conocidos. Por otro lado, no hay precedentes de la conversión $\{MNO\}^{8\rightarrow 9}$ en la literatura. De hecho, sólo se han reportado tres complejos $\{MNO\}^9$, todos con cobalto, pero con ligandos tridentados que imponen geometría bipiramidal trigonal o tetraédrica, muy diferente de la geometría cuadrada-plana, impuesta por el ligando PCP^tBu en 7^\bullet . De ahí, que la estructura electrónica y reactividad de aquéllos sistemas, difiera considerablemente de la de 7^\bullet .

Para el complejo $\{RhNO\}^9$ análogo a 7^\bullet con el ligando PNP, $[Rh(PNP^tBu)NO]^{+\bullet}$, podría esperarse una reactividad diferente, pudiendo obtener complejos con arilo coordinado estables, debido a la menor capacidad donora del ligando PNP con respecto al ligando PCP de 7^\bullet , que desestabiliza otro ligando arilo fuertemente donador *trans* a él.. En este capítulo no se logró obtener el complejo $\{RhNO\}^9$ con el ligando PNP, dado que los precursores pentacoordinados $\{Rh(PNP)NO\}^8$ pierden el ligando NO al ser reducidos. Teniendo en cuenta los resultados con los complejos tetracoordinados $\{Rh(PCP)NO\}^8$, que mostraron ser precursores adecuados de complejos paramagnéticos $\{RhNO\}^9$, sería interesante estudiar el comportamiento redox de complejos $\{Rh(PNP)NO\}^8$ para obtener los complejos paramagnéticos $\{Rh(PNP)NO\}^9$. En particular, el complejo pentacoordinado $[Rh(PNP^tBu)(NO)Cl]^{+\bullet}$ (15^+) sería un precursor conveniente del complejo tetracoordinado $[Rh(PNP^tBu)(NO)]^{2+\bullet}$, dado que los ligandos haluro son fácilmente extraíbles con sales de plata, debido a la formación favorable de las sales AgX insolubles correspondientes. También sería interesante explorar otros complejos nitrosilados con ligandos PCP con sustituyentes menos voluminosos en las fosfinas, como iPr , en lugar de tBu , que seguramente presentarían

mayor velocidad de reacción con haluros de alquilo o arilo.

Finalmente, el intento de obtener el complejo **7**[•] por una vía distinta, permitió obtener otro complejo nuevo pentacoordinado, con dos ligandos NO aniónicos, el complejo $\{\text{Rh}(\text{NO})_2\}^{10} \text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})(\text{NO})$ (**12**). Este nuevo producto se caracterizó por espectroscopías de RMN multinuclear e IR, obteniendo resultados consistentes con un complejo pentacoordinado de rodio en estado de oxidación formal +3. Si bien el objetivo de la reacción del complejo $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})\text{N}_2$ (**11**) con NO (g) era obtener el complejo paramagnético mononitrosilado **7**[•], el resultado de la reacción, que podría haberse predicho, fue más interesante ya que permitió obtener en forma cuantitativa un complejo dinitrosilado inusual, con dos ligandos NO con carácter aniónico, del que no hemos encontrado antecedentes en la literatura.

Capítulo 7

Conclusiones Generales y Perspectivas

Conclusiones Generales y Perspectivas

En primer lugar, es importante destacar que los distintos sistemas con los que se trabajó fueron, interesantemente, muy variados en el sentido que involucran la química de coordinación de 3 metales de transición distintos, cada uno perteneciente a una serie y grupo distintos (serie 1 y grupo 8: hierro, serie 2 y grupo 9: rodio y serie 3 y grupo 7: renio), y ligandos también con peculiaridades distintas (porfirinas, ligandos pinza, y derivados de ciclopentadienilo). Este contexto ha sido muy enriquecedor en cuanto a mi formación, ya que me otorgó la posibilidad de ganar conocimiento y experiencia en una amplia región de la química (química de coordinación, química bioinorgánica, organometálica y orgánica) con la consecuente necesidad de utilizar gran variedad de técnicas distintas para responder las preguntas planteadas, aprendiendo una y otra vez cuál es la más apropiada para lograrlo, y cuál no, reconociendo también las limitaciones de cada una. Pasamos ahora a presentar entonces un resumen de lo que nos ha quedado de aprendizaje en relación a esto.

La técnica de espectroscopía UV-Visible resultó imprescindible en el trabajo con complejos de porfirinas: siempre que se ensayó una reacción nueva, se midieron en primer lugar los espectros UV-Vis, ya que dados los coeficientes de absorptividad molar elevados de las transiciones de estos complejos, permite un primer acercamiento al problema con una cantidad muy pequeña de material para el ensayo. En función de lo que se observe por esta técnica (presencia o no de algún producto nuevo, cantidad de productos) se decidirá qué otra técnica se utilizará para continuar el estudio.

En el caso del trabajo con los complejos de rodio con ligandos pinzas fosfínicos, la “técnica de control” por excelencia es la espectroscopía de RMN ^{31}P , pudiendo identificar la presencia de productos conocidos o nuevos, con buena sensibilidad, y pudiendo recuperar fácilmente la muestra.

Como mencionamos en el Capítulo 1, la espectroscopía IR es “la técnica” cuando se trabaja con complejos con ligando NO, como son todos los complejos $\{\text{MNO}\}^n$ con los que se trabajó en esta tesis, dada la señal ν_{NO} particularmente diagnóstica e intensa. Si bien generalmente esa banda se distingue bien en el espectro dada su intensidad y su posición, puede ser deseable medir el espectro del complejo $\{\text{M}^{15}\text{NO}\}^n$ con el fin de asignar inequívocamente la banda ν_{NO} , al observar el corrimiento isotópico esperado. En el caso de los complejos de $\{\text{RhNO}\}^n$, muchas veces se monitoreó directamente la reacción por espectroscopía IR en solución, sin previo experimento por RMN ^{31}P , dado que la cantidad de material necesario para estas dos medidas es comparable, o incluso bastante menor para IR. Por otro lado, si el producto de la reacción se espera que sea paramagnético no puede observarse por RMN ^{31}P , como en la reducción del complejo $\{\text{RhNO}\}^8$ a $\{\text{RhNO}\}^9$ del Capítulo 6.

Teniendo en cuenta el objetivo principal de esta tesis mencionado en el Capítulo 1, que es la exploración de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ con distintos valores de n , está claro que el uso de la técnica de voltametría cíclica fue imprescindible. En relación a ella, otra técnica valiosísima en el estudio de sistemas $\{\text{MNO}\}^n$, es la electroquímica. Los primeros experimentos que realicé con esta técnica son los presentados en el Capítulo 4, los cuales fueron desarrollados en el laboratorio del Prof. Dr. Wolfgang Kaim, Universidad de Stuttgart, Alemania. Esta estadía de dos meses fue sumamente enriquecedora por el aprendizaje de los aspectos operativos de las técnicas de electroquímica UV-Vis-Nir, IR y EPR y de las técnicas de Schlenk necesarias para el trabajo con sistemas sensibles al aire. Gracias al aprendizaje de la técnica de electroquímica durante la estadía en Alemania, posteriormente pudimos aplicarla con éxito en nuestro laboratorio al estudio de otros complejos $\{\text{MNO}\}^n$ (Capítulos 5 y 6).

Además de todas las técnicas experimentales mencionadas, aprendí también a trabajar con compuestos particularmente sensibles al oxígeno y la humedad. Ello requirió el aprendizaje de la técnica de Schlenk y del uso de una caja de guantes, como así también del acondicionamiento de los solventes necesarios. El aprendizaje más importante en este sentido fue entender que lo que pueden ser condiciones estrictamente libres de oxígeno y agua para un sistema pueden no serlo para otro. Es decir, hay distintos niveles de condiciones libres de oxígeno y agua que van desde trabajar con material de vidrio común tapando los recipientes con septa y burbujeando las soluciones con un gas inerte para desplazar el aire, hasta técnicas mucho más rigurosas que implican trabajar con material de Schlenk (balones, tubos, cubetas de cuarzo), jeringas “gas-tight”, y solventes cuidadosamente secados, destilados bajo atmósfera

inerte y sometidos a ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento y relleno con gas inerte. Dependiendo del tipo de sistema, las primeras condiciones pueden ser suficientes o no; en particular, los dos complejos más sensibles con los que nos tocó trabajar fueron el complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ del Capítulo 3, extremadamente sensible al oxígeno, y el complejo de dinitrógeno $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})\text{N}_2$ del Capítulo 6, extremadamente sensible, principalmente al agua. Con estos dos sistemas fue necesario alcanzar el nivel más alto posible de “condiciones estrictamente libres de oxígeno y agua”, ya que de no hacerlo se observaba lentamente la descomposición de los mismos. Como conclusión general de esto, creemos que es mejor intentar trabajar siempre en las condiciones inertes de más alto nivel, a fin de generar un buen hábito de trabajo, y porque como suele decir el refrán “lo que abunda no daña”.

Una vez que hemos repasado lo que a nuestro entender forma una parte clave del legado de esta tesis, repasemos ahora los resultados específicos alcanzados y analicemos los logros de los objetivos planteados. En cuanto al Capítulo 3, se logró el objetivo principal que era obtener un complejo $\{\text{FeNO}\}^8$ porfirínico más estable con respecto a los anteriormente reportados, logrando por vez primera la aislación de este tipo de complejos y su caracterización por espectroscopía RMN ^{15}N , prueba irrefutable de la identidad de un complejo $\{\text{MNO}\}^8$ (ver Capítulo 1), que no había sido reportado previamente para un complejo de hierro, a excepción del aducto de mioglobina con HNO, $\text{Mb}(\text{HNO})$. Toda la caracterización espectroscópica, consistente con la identidad esperada para el producto, se complementó con cálculos DFT, lo que permitió asignar la estructura electrónica de la especie $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$ como intermedia entre $\text{Fe}^I\text{NO}^\bullet$ y $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$, en acuerdo con lo encontrado por otros grupos de investigación, a partir de cálculos DFT de modelos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$, y considerablemente distinta a la estructura electrónica de complejos $\{\text{FeNO}\}^8$ no porfirínicos, descritos principalmente como $\text{Fe}^{II}\text{NO}^-$. Una vez confirmada la similitud de estructura electrónica de $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$ con la de otros $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$, podemos decir que logramos obtener un complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^8$ modelo de los $\{\text{FeNO}\}^8$ hémicos postulados en sistemas biológicos, ya que si bien el uso de una porfirina fuertemente atractora logró incrementar considerablemente la estabilidad del producto, no implicó un cambio dramático de su estructura electrónica, por lo que sigue siendo un buen modelo del sistema biológico. Finalmente, a pesar de que la porfirina atractora no logró aumentar la estabilidad del complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}\}^8$ con respecto a otros sistemas, logramos dar una explicación para ello, y mediante cálculos DFT encontramos que la presencia de un sexto ligando puede ser una condición necesaria para lograr un complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}\}^8$ estable, quedando esto como una pregunta

abierta para intentar responder a partir de resultados experimentales.

En el capítulo 4, se complementó el estudio del sistema $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^n$ estudiando todos los procesos rédox del complejo $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^7$ por espectroelectroquímica UV-Vis-Nir, IR y EPR, concentrándonos principalmente en la oxidación a $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^6$ y la segunda reducción al supuesto $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^9$, dado que el producto de la primera reducción, $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$, fue obtenido químicamente y caracterizado extensivamente en el capítulo anterior. El análisis espectroscópico y los cálculos DFT mostraron que la serie $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^{6/7/8}$ se comporta de manera similar a otras con otros ligandos porfirínicos, en cuanto a la estructura electrónica y reactividad de las distintas especies ($n = 6, 7$ y 8). Las diferencias más sobresalientes con respecto a sistemas sin atractores de electrones son los marcados incrementos positivos de los potenciales de reducción sucesivos y de las frecuencias ν_{NO} , debido a la mayor deslocalización de densidad electrónica sobre TFPPBr_8^{2-} , como así también el considerable aumento de la labilidad del ligando NO para los tres complejos de la serie. El efecto atractor del ligando TFPPBr_8^{2-} fue también el que permitió una segunda reducción a un potencial accesible, dando un producto relativamente estable que pudo caracterizarse por UV-Vis, y, por vez primera para un complejo “ $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^9$ ”, por IR. Los resultados, junto con cálculos DFT, indicaron una redistribución de la carga electrónica en este producto, dando en lugar del esperado complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})^{3-\bullet}\text{NO}\}^8$ (reducción centrada en el anillo porfirínico), un producto mejor descrito como $\{\text{Fe}(\text{Porf})^{4-}\text{NO}\}^7$, con estados de espín intermedio o alto para el hierro. Este resultado, no era esperado inicialmente por nosotros, dado que la primera reducción del complejo $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^7$ para dar $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$ no fue centrada en el anillo porfirínico, por lo que al agregar un electrón adicional, se esperaba que se conservase la distribución electrónica previa del complejo $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$, dando un complejo radical centrado en el ligando porfirínico.

En cuanto a la oxidación a $\{\text{FeNO}\}^6$ notamos que, como era de esperar, el ligando atractor aumenta la labilidad de NO, incluso en la escala de tiempo rápida de la voltametría cíclica, observándose una onda irreversible, a diferencia de lo reportado con otros ligandos porfirínicos sin atractores de electrones. Para estos sistemas se ha reportado que el ligando NO se pierde fácilmente como NO^\bullet (g) en presencia de otros ligandos, dando el porfirinato férrico coordinado con el nuevo ligando. El considerable aumento de labilidad del ligando NO en $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^6$ se vio reflejado en su inestabilidad en presencia del anión del electrolito soporte comúnmente utilizado en experimentos electroquímicos, PF_6^- , considerado como muy débilmente

coordinante. Reconocida la dificultad en obtener el complejo $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^6$, debido a la reactividad comentada, y al elevado potencial de oxidación, lo cual limita considerablemente la posibilidad de oxidantes a utilizar, decidimos preparar el complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ de una porfirina sin atractores como TPP, obtenido previamente por oxidación electroquímica del precursor $\{\text{FeNO}\}^7$ o por burbujeo de NO (g) sobre $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})]^+$. Se obtuvo químicamente el complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}]^+$ por oxidación del complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ con AgBF_4 y también el complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(1\text{-MeIm})]^+$ (esta vía de obtención de complejos $\{\text{FeNO}\}^6$ fue reportada únicamente con el ligando porfirínico OEP²⁻ en 1995). Sorprendentemente el complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ penta y hexacoordinado es bastante estable, pudiendo incluso precipitarse y secarse al vacío, tal como fue reportado para el sistema con OEP²⁻ en una publicación aparentemente pasada por alto en la literatura, [99] ya que se pueden encontrar numerosas publicaciones en las que se insiste ampliamente en la necesidad de mantener una atmósfera de NO• (g) para evitar la descomposición de los complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^6$. Una vez obtenido el complejo $\{\text{FeNO}\}^6$ hexacoordinado $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(1\text{-MeIm})]^+$, ensayamos su reacción con NaBH_4 en CH_2Cl_2 , en busca del complejo $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}\}^8$ aún elusivo, pero en estas condiciones se observó cuantitativamente el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ como producto. Este resultado es valioso, ya que muestra que la razón de la inestabilidad de complejos $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{HNO}\}^8$ es la labilidad del enlace H-N.

En el Capítulo 5, se trabajó con un complejo organometálico $\{\text{ReNO}\}^6$ con un ligando derivado de ciclopentadienilo sustituido con un brazo con un grupo amina capaz de coordinarse intramolecularmente al metal, y dos ligandos CO. Se estudió el comportamiento redox del complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ dicatiónico, observándose una reducción dielectrónica cuasirreversible en CH_3CN para dar el complejo $\{\text{ReNO}\}^8$. Esto representó algo totalmente novedoso, ya que en los sistemas estudiados en los capítulos anteriores, $\{\text{Fe}(\text{Porf})\text{NO}\}^n$, no se observaron procesos reversibles de 2 electrones en las voltametrías. El complejo $\{\text{ReNO}\}^8$ no resultó suficientemente estable como para observarse por espectroscopía IR luego de reducción química o electroquímica, apareciendo sólo bandas de productos de descomposición. Uno de tales productos se identificó tentativamente como el complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ con un solo ligando CO y la amina coordinada al metal. Ese complejo no se sintetizó, pero se realizaron cálculos DFT y se obtuvo el resultado interesante de que la amina se descoordinaría al llevar a cabo la reducción dielectrónica $\{\text{ReNO}\}^{6\rightarrow 8}$. Sería interesante entonces preparar este complejo y otros con otras funcionalidades en el brazo y explorar la conversión $\{\text{ReNO}\}^{6\rightarrow 8}$.

Finalmente, en el capítulo 6, se encaró el estudio de sistemas $\{\text{RhNO}\}^n$ marcadamente distintos a los sistemas previamente estudiados, en el sentido que se trata de complejos con un metal perteneciente a otro grupo y otra serie de transición, con ligandos pinza. Se estudió el comportamiento redox de complejos $\{\text{RhNO}\}^8$, algunos con ligandos tridentados tipo PCP, tetra y pentacoordinados (quinto ligando: Cl^-), y otros con un ligando tridentado tipo PNP, todos pentacoordinados (quinto ligando: CH_3CN o Cl^-). Los complejos pentacoordinados presentaron sólo procesos irreversibles en la voltametría cíclica. La razón de la irreversibilidad de las reducciones fue la pérdida del quinto ligando Cl^- para el complejo con PCP y la pérdida del ligando NO, como NO (g), para los complejos con PNP, tal como se confirmó en las voltametrías cíclicas y por las medidas espectroscópicas de los productos obtenidos después de la transferencia electrónica. En contraste con esto, los complejos $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinados con ligando PCP mostraron una reducción reversible para dar el complejo paramagnético $\{\text{RhNO}\}^9$, que en solventes clorados como CH_2Cl_2 se descompone, dando finalmente el complejo diamagnético pentacoordinado con Cl^- como ligando (por activación del enlace C-Cl del solvente), reactividad que fue reportada para complejos paramagnéticos no nitrosilados de varios metales de transición. Sin embargo, uno de los complejos $\{\text{RhNO}\}^9$ resultó bastante estable en solventes no clorados como THF, pudiendo caracterizarse exhaustivamente, y explorar luego su reactividad con otros sustratos orgánicos, como haluros de arilo. De las medidas espectroscópicas y de los cálculos, se pudo describir al complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ principalmente como $\text{Rh}^{\text{I}}\text{NO}^\bullet$, es decir, el electrón desapareado se aloja principalmente en el ligando NO, al igual que lo encontrado para sistemas $\{\text{MNO}\}^7$, no obstante lo cual, muestra reacciones con enlaces carbono-halógeno centradas en el metal, tal como se observó para complejos paramagnéticos con otros ligandos redox activos. Por otra parte en este capítulo se reportó la obtención de un complejo dinitrosilado $\{\text{Rh}(\text{NO})_2\}^{10}$, siendo el único complejo dinitrosilado con el que se trabajó en esta tesis.

Del análisis conjunto de los resultados de este capítulo, surgen algunas perspectivas futuras que se comentan a continuación.

1) Dado que los complejos pentacoordinados con ligando PNP sufrieron pérdida del ligando NO al ser reducidos, mientras que los complejos tetracoordinados con ligando PCP dieron un producto $\{\text{RhNO}\}^9$ estable, que mostró reactividad interesante con sustratos orgánicos halogenados, surge naturalmente la idea de preparar el análogo $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinado con ligando PNP para explorar su comportamiento redox. Para este complejo dicatiónico se espera un potencial de reduc-

ción al complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ bastante más bajo que el observado para el monocatión $\{\text{Rh}(\text{PCP})\text{NO}\}^8$, dada la mayor deficiencia electrónica debido al reemplazo del ligando PCP aniónico, donador σ fuerte, por el ligando PNP neutro, menos donador. De igual forma, si bien se espera una reactividad similar para el complejo $\{\text{Rh}(\text{PNP})\text{NO}\}^9$ con haluros orgánicos, las diferentes propiedades electrónicas de los ligandos podrían dar lugar a algunos aspectos distintos, como por ejemplo, la observación de los productos pentacoordinados con ligandos alquílicos o arílicos como productos más estables. En cuanto a la viabilidad de obtención de un complejo $\{\text{Rh}(\text{PNP})\text{NO}\}^8$ tetracoordinado, los precursores ideales serían los complejos pentacoordinados con ligandos haluro, dado que se espera que sean fácilmente abstraídos con una sal de plata, para dar el correspondiente complejo tetracoordinado.

2) La observación de que el complejo pentacoordinado $\{\text{RhNO}\}^8$ con ligando PCP y Cl^- , $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$, pierde el ligando Cl^- después de la reducción monoelectrónica, dando entonces el complejo tetracoordinado $\{\text{RhNO}\}^9$, que se obtuvo directamente por reducción del precursor $\{\text{RhNO}\}^8$ tetracoordinado, sugiere la posibilidad de hacer la reacción de activación C-Cl de manera catalítica. Como justamente, el producto de esa reacción es el complejo pentacoordinado $\{\text{RhNO}\}^8$, $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$, partiendo de éste, con cantidades estequiométricas de reductor, la reacción podría hacerse en forma catalítica, tal como se muestra en la Fig. 7.1.

Sin embargo, la reducción del complejo $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ para dar el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$, ocurre a un potencial muy negativo, $E = -2,1 \text{ V}$, lo que implicaría el uso de un reductor fuerte que reaccionaría directamente con el sustrato orgánico RCl. Esto indica que debería buscarse un ligando PCP con sustituyentes atractores en el anillo, a fin de aumentar el potencial de reducción del complejo pentacoordinado y evitar el uso de un reductor tan fuerte. Además, con el complejo $\{\text{RhNO}\}^9$ del ligando PCP^tBu estudiado no se observó para ningún sustrato RX la formación del producto de acoplamiento R_2 , sino que en algunos casos se observó la formación del producto derivado de la reacción del radical R^\bullet con el solvente. Tal como se discutió en el Capítulo 6, este hecho se deba seguramente a la lentitud de la reacción del complejo paramagnético $\{\text{RhNO}\}^9$ con los radicales R^\bullet , impidiendo la formación transitoria del complejo con R coordinado, que reaccionaría con RX para dar el producto de acoplamiento R_2 . Es por ello que otra modificación pertinente en el ligando sería reemplazar los sustituyentes voluminosos ^tBu por otros que no ejerzan tanto impedimento estérico y faciliten cinéticamente la formación del complejo $\text{Rh}(\text{PCP})(\text{NO})\text{R}$.

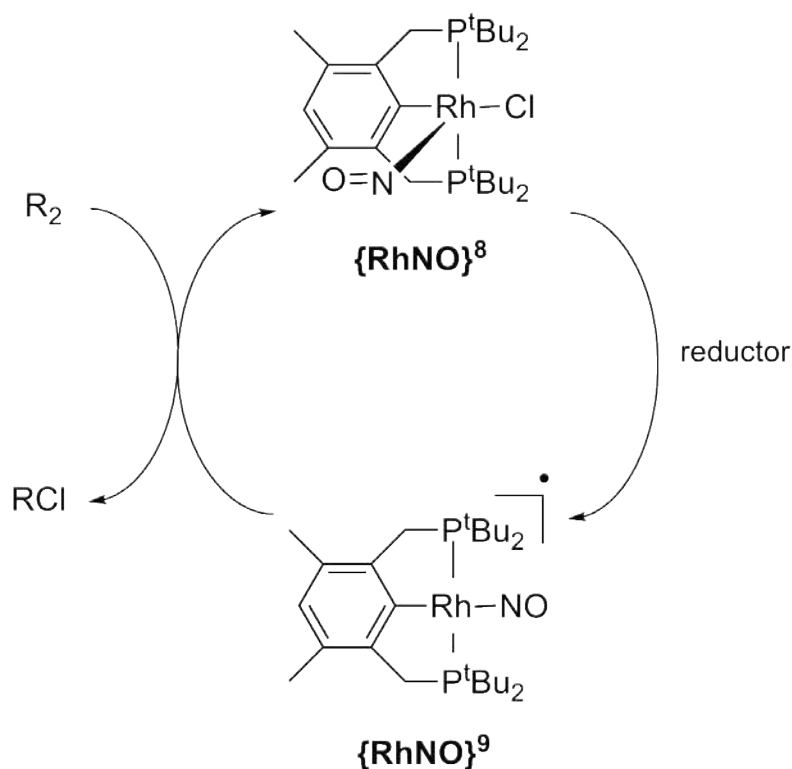


Figura 7.1: Ciclo catalítico propuesto para la reacción de $\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})\text{Cl}$ con RCl en presencia de un reductor.

Una vez repasados los resultados específicos alcanzados en cada capítulo, veamos si logramos cumplir el objetivo de esta tesis, para lo cual resulta oportuno recordar el título de la misma: “Complejos de Metales de Transición con el Ligando Rédox Activo NO: Estructura Electrónica, Interconversión y Reactividad”. De las conclusiones finales elaboradas anteriormente se desprende que hemos logrado obtener y caracterizar complejos $\{\text{M}(\text{NO})_x\}^n$ con valores de $n = 6, 7, 8, 9$ y 10 dando lugar a distintas distribuciones electrónicas en la entidad MNO, con algunos complejos con marcado carácter de NO^+ , como $\{\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}(\text{1-MeIm})\}^6$, otros con marcado carácter de NO^\bullet , como $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^7$ y $\{\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})\text{NO}\}^9$ y otros con marcado carácter de NO^- como $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$ y $\{\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})(\text{NO})_2\}^{10}$. La estabilidad alcanzada para $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$, que ha podido aislarse y caracterizarse exhaustivamente, muestra el cumplimiento del objetivo específico de estabilizar la forma NO^- en complejos de porfirinatos de hierro. En cuanto al estudio de reactividad de complejos $\{\text{MNO}\}^n$ con distintos valores de n , podemos mencionar algunas de las reacciones estudiadas. La reacción de $\{\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO}\}^6$ con hidruro, reportada previamente para otros complejos $\{\text{MNO}\}^6$ pero no con porfirina-

tos de hierro, mostró que en las condiciones del experimento, el complejo $\{\text{FeHNO}\}^8$ seguramente formado transientemente, se descompone al complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ permitiendo concluir la labilidad del enlace H-N en el complejo de HNO. Igualmente, la reacción de $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^8$ con ácido dio el complejo $\{\text{FeNO}\}^7$ cuantitativamente. Sin duda, la reactividad más estudiada fue la del complejo paramagnético $\{\text{Rh}(\text{PCP}^t\text{Bu})\text{NO}\}^9$ con haluros orgánicos, utilizándose varios sustratos distintos y proponiéndose un mecanismo apoyado por cálculos DFT. Asimismo, la presencia de metales de transición de distintos grupos y series, se vio reflejada en ciertas particularidades de los complejos. Por ejemplo en el sistema $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)\text{NO}\}^n$ se obtuvo un complejo $\{\text{Fe}(\text{TFPPBr}_8)^{4-}\text{NO}\}^7$ con contribuciones de estados de espín intermedio y alto, típico de metales de la primera serie de transición. Por otro lado, para el complejo $\{\text{ReNO}\}^6$ se observó una reducción dielectrónica a $\{\text{ReNO}\}^8$, cambiando el estado de oxidación formal del metal en 2 unidades, típico de metales de la segunda y tercera serie de transición.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Switzer, C. H., Miller, T. W., Farmer, P. J., and Fukuto, J. M. *J Inorg Biochem* **118**, 128–133 (2013).
- [2] Stamler, J. S., Singel, D. J., and Loscalzo, J. *Science* **258**, 1898–1902 (1992).
- [3] Richter-Addo, G. B. and Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*. Oxford University Press New York, (1992).
- [4] Brockway, L. O. and Anderson, J. S. *Trans Faraday Soc* **33**, 1233–1239 (1937).
- [5] Hodgson, D. J. and Ibers, J. A. *Inorg Chem* **7** (11), 2345–2352 (1968).
- [6] Pierpont, C. G., Derveer, D. G. V., Durland, W., and Eisenberg, R. *J Am Chem Soc* **92** (15), 4760–4762 (1970).
- [7] Enemark, J. H. and Feltham, R. D. *Coordination Chemistry Reviews* **13**(4), 339–406 September (1974).
- [8] Feltham, R. D. and Enemark, J. H. *Topics Stereochem* **12**, 155–215 (1981).
- [9] Roncaroli, F., Videla, M., Slep, L. D., and Olabe, J. A. *Coordination Chemistry Reviews* **251**(13-14), 1903–1930 July (2007).
- [10] McCleverty, J. A. *Chem Rev* **104**(2), 403–418 Feb (2004).
- [11] Richter-Addo, G. B., Wheeler, R. A., Hixson, C. A., Chen, L., Khan, M. A., Ellison, M. K., Schulz, C. E., and Scheidt, R. *J Am Chem Soc* **123**, 6314–6326 (2001).
- [12] Gaviglio, C., Ben-David, Y., Shimon, L. J. W., Doctorovich, F., and Milstein, D. *Organometallics* **28**, 1917–1926 (2009).
- [13] Conradie, J. and Ghosh, A. *Journal of Bioinorganic Biochemistry* **100**, 2069–2073 (2006).

- [14] Enemark, J. H. and Feltham, R. D. *J Am Chem Soc* **96:15**, 5002–5004 (1974).
- [15] García Serres, R., Grapperhaus, C. A., Bothe, E., Bill, E., Weyhermüller, T., Neese, F., and Wieghardt, K. *Journal of the American Chemical Society* **126**(16), 5138–5153 (2004). PMID: 15099097.
- [16] Choi, I. K., Liu, Y., Feng, D., Paeng, K. J., and Ryan, M. D. *Inorganic Chemistry* **30**(8), 1832–1839 (1991).
- [17] Goodrich, L. E., Paulat, F., Praneeth, V. K. K., and Lehnert, N. *Inorg Chem* **49**(14), 6293–6316 Jul (2010).
- [18] Paulat, F., Berto, T. C., George, S. D., Goodrich, L., Praneeth, V. K. K., Sulok, C. D., and Lehnert, N. *Inorg Chem* **47**, 11449–11451 (2008).
- [19] Mason, J., Larkworthy, L. F., and Moore, E. A. *Chem Rev* **102**(4), 913–934 Apr (2002).
- [20] Bohle, D. S. and Hung, C.-H. *Journal of the American Chemical Society* **117**(37), 9584–9585 (1995).
- [21] Olson, L. W., Schaeper, D., Lancon, D., and Kadish, K. M. *Journal of the American Chemical Society* **104**(7), 2042–2044 (1982).
- [22] Wanat, A., Schnepf, T., Stochel, G., van Eldik, R., Bill, E., and Wieghardt, K. *Inorg Chem* **41**, 4–10 (2002).
- [23] Praneeth, V. K. K., Näther, C., Peters, G., and Lehnert, N. *Inorg Chem* **45**(7), 2795–2811 Apr (2006).
- [24] Praneeth, V. K. K., Neese, F., and Lehnert, N. *Inorg Chem* **44**(8), 2570–2572 Apr (2005).
- [25] Cheng, L., Powell, D. R., Khana, M. A., and Richter-Addo, G. B. *Chem Commun*, 2301–2302 (2000).
- [26] Culotta, E. and Koshland, D. E. *Science* **258**, 1862–1865 (1992).
- [27] Kerwin, J. F., Lancaster, J. R., and Feldman, P. L. *J Medicinal Chemistry* **38**, 4343–4362 (1995).
- [28] Averill, B. A. *Chem Rev* **96**(7), 2951–2964 Nov (1996).

- [29] Rusche, K. M., Spiering, M. M., and Marletta, M. A. *Biochemistry* **37**(44), 15503–15512 (1998).
- [30] Hughes, M. N. *Biochimica et Biophysica Acta* **1411**, 263–272 (1999).
- [31] Doctorovich, F., Bikiel, D., Pellegrino, J., Suarez, S. A., Larsen, A., and Marti, M. A. *Coord Chem Rev* **255**, 2764–2784 (2011).
- [32] Paolocci, N., Jackson, M. I., Lopez, B. E., Miranda, K., Tocchetti, C. G., Wink, D. A., Hobbs, A. J., and Fukuto, J. M. *Pharmacology and Therapeutics* **113**, 442–458 (2007).
- [33] Miranda, K. M. *Coordination Chemistry Reviews* **249**(3-4), 433–455 February (2005).
- [34] Farmer, P. J. and Sulc, F. *J Inorg Biochem* **99**(1), 166–184 Jan (2005).
- [35] Kumar, M. R., Fukuto, J. M., Miranda, K. M., and Farmer, P. J. *Inorg Chem* **49**, 6283–6292 (2010).
- [36] Escola, N., Bikiel, D. E., Baggio, R., Salvo, F. D., and Doctorovich, F. *Inorg Chim Acta* , 528–539 (2011).
- [37] Bazyliniski, D. A. and Hollocher, T. C. *J Am Chem Soc* **107**, 7982–7986 (1985).
- [38] Bari, S. E., Marti, M. A., Amorebieta, V. T., Estrin, D. A., and Doctorovich, F. *J Am Chem Soc* **125**, 15272–15273 (2003).
- [39] Kumar, M. R., Pervitsky, D., Chen, L., Poulos, T., Kundu, S., Hargrove, M. S., Rivera, E. J., Diaz, A., Colon, J. L., and Farmer, P. J. *Biochemistry* **48**(22), 5018–5025 Jun (2009).
- [40] Lin, R. and Farmer, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **122**(10), 2393–2394 (2000).
- [41] Sulc, F., Immoos, C. E., Pervitsky, D., and Farmer, P. J. *J Am Chem Soc* **126**(4), 1096–1101 Feb (2004).
- [42] Connelly, N. G. and Geiger, W. E. *Chem Rev* **96**(2), 877–910 Mar (1996).
- [43] Kaim, W. and Fiedler, J. *Chem Soc Rev* **38**, 3373–3382 (2009).

- [44] Carpenter, J. E. and Weinhold, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **169**, 41–62 (1988).
- [45] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., and Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [46] Tenderholt, A. L. *QMForge*. <http://qmforge.sourceforge.net/>, (Version 2.1).
- [47] Collman, J. P., Gagne, R. R., Halbert, T. R., Marchon, J.-C., and Reed, C. A. *J Am Chem Soc* **95**, 7868–7870 (1973).
- [48] Thomas, D. D., Miranda, K. M., Colton, C. A., Citrin, D., Espey, M. G., and Wink, D. A. *Antioxidants & Redox Signaling* **5**, 307–317 (2003).
- [49] Garber, E. A. and Hollocher, T. C. *J Biol Chem* **257**(9), 4705–4708 May (1982).
- [50] Dermastia, M., Turk, T., and Hollocher, T. C. *J Biol Chem* **266**(17), 10899–10905 Jun (1991).
- [51] Zumft, W. G. *Arch. Microbiol.* **160**, 253–264 (1993).
- [52] Shiro, Y., Fujii, M., Iizuka, T., Adachi, S., Tsukamoto, K., Nakahara, K., and Shoun, H. *J Biol Chem* **270**(4), 1617–1623 Jan (1995).

- [53] Shiro, Y., Fujii, M., Isogai, Y., Adachi, S.-i., Iizuka, T., Obayashi, E., Makino, R., Nakahara, K., and Shoun, H. *Biochemistry* **34**(28), 9052–9058 (1995). PMID: 7619804.
- [54] Nakahara, K., Tanimoto, T., Hatano, K., Usuda, K., and Shoun, H. *J Biol Chem* **268**, 8350–8355 (1993).
- [55] Ribeiro, J., Hazzard, J., Nussenzveig, R., Champagne, D. E., and Walker, F. A. *Science* **260**, 539–541 (1993).
- [56] Einsle, O., Messerschmidt, A., Huber, R., Kroneck, P. M. H., and Neese, F. *J Am Chem Soc* **124**(39), 11737–11745 Oct (2002).
- [57] Lehnert, N., Praneeth, V. K. K., and Paulat, F. *J Comput Chem* **27**(12), 1338–1351 Sep (2006).
- [58] Scheidt, W. R. and Frisse, M. E. *J Am Chem Soc* **97**(1), 17–21 Jan (1975).
- [59] Wyllie, G. R. A. and Scheidt, W. R. *Chem Rev* **102**(4), 1067–1090 Apr (2002).
- [60] Praneeth, V. K. K., Paulat, F., Berto, T. C., George, S. D., Näther, C., Sulok, C. D., and Lehnert, N. *J Am Chem Soc* **130**(46), 15288–15303 Nov (2008).
- [61] Lancon, D. and Kadish, K. M. *Journal of the American Chemical Society* **105**(17), 5610–5617 (1983).
- [62] Bultitude, J., Larkworthy, L. F., Mason, J., Povey, D. C., and Sandell, B. *Inorganic Chemistry* **23**(22), 3629–3633 (1984).
- [63] Scheidt, W. R. and Hoard, J. L. *J Am Chem Soc* **95** (25), 8281–8288 (1973).
- [64] Montenegro, A. C., Amorebieta, V. T., Slep, L. D., Martin, D. F., Roncaroli, F., Murgida, D. H., Bari, S. E., and Olabe, J. A. *Angew Chem Int Ed Engl* **48**(23), 4213–4216 (2009).
- [65] Grinstaff, M. W., Hill, M. G., Birnbaum, E. R., Schaefer, W. P., Labinger, J. A., and Gray, H. B. *Inorganic Chemistry* **34**(19), 4896–4902 (1995).
- [66] Lee, J. and Richter-Addo, G. B. *J Inorg Biochem* **98**, 1247–1250 (2004).
- [67] Sellmann, D., Gottschalk-Gaudig, T., Haussinger, D., Heinemann, F. W., and Hes, B. A. *Chem Eur J* **7**, 2099–2103 (2001).

- [68] Birnbaum, E. R., Hodge, J. A., Grinstaff, M. W., Schaefer, W. P., Henling, L., Labinger, J. A., Bercaw, J. E., and Gray, H. B. *Inorganic Chemistry* **34**(14), 3625–3632 (1995).
- [69] Adler, A. D., Longo, F. R., Kampas, F., and Kim, J. *J Inorg Nucl Chem* **32**, 2443–2445 (1970).
- [70] Kadish, K. M., Araullo-McAdams, C., Han, B. C., and Franzen, M. M. *J Am Chem Soc* **112**, 8364–8368 (1990).
- [71] Wayland, B. B. and Olson, L. W. *J Am Chem Soc* **96**(19), 6037–6041 Sep (1974).
- [72] Wei, Z. and Ryan, M. D. *Inorg Chem* **49**(15), 6948–6954 Aug (2010).
- [73] Patra, A. K., Dube, K. S., Sanders, B. C., Papaefthymiou, G. C., Conradie, J., Ghosh, A., and Harrop, T. C. *Chem. Sci.* **3**, 364–369 (2012).
- [74] Pellegrino, J., Bari, S. E., Bikiel, D. E., and Doctorovich, F. *J Am Chem Soc* **132**(3), 989–995 Jan (2010).
- [75] Ellison, M. K. and Scheidt, W. R. *J Am Chem Soc* **119**, 7404–7405 (1997).
- [76] Immoos, C. E., Sulc, F., Farmer, P. J., Czarnecki, K., Bocian, D. F., Levina, A., Aitken, J. B., Armstrong, R. S., and Lay, P. A. *J Am Chem Soc* **127**(3), 814–815 Jan (2005).
- [77] Scheidt, W. R. and Reed, C. A. *Chemical Reviews* **81**(6), 543–555 (1981).
- [78] Wilson, R. D. and Ibers, J. A. *Inorg Chem* **18**, 336–343 (1979).
- [79] Melenkivitz, R. and Hillhouse, G. L. *Chem Commun* , 660–661 (2002).
- [80] Yang, L., Fang, W., and Zhang, Y. *Chem Commun* **48**, 3842–3844 (2012).
- [81] Southern, J. S., Green, M. T., and Hillhouse, G. L. *Inorg Chem* **40**, 6039–6046 (2001).
- [82] Marchenko, A. V., Vedernikov, A. N., Dye, D. F., Pink, M., Zaleski, J. M., and Caulton, K. G. *Inorg Chem* **43**, 351–360 (2004).

- [83] Montenegro, A. *Complejos de Hierro no Hemico con Nitroxilo y sus Precursores: Sintesis, Caracterizacion y Reactividad*. PhD thesis, Universidad de Buenos Aires, (2011).
- [84] Singh, P., Sarkar, B., Sieger, M., Niemeyer, M., Fiedler, J., Zalis, S., and Kaim, W. *Inorg Chem* **45**(12), 4602–4609 Jun (2006).
- [85] Singh, P., Fiedler, J., Zalis, S., Duboc, C., Niemeyer, M., Lissner, F., Schleid, T., and Kaim, W. *Inorg Chem* **46**(22), 9254–9261 Oct (2007).
- [86] Singh, P., Das, A. K., Sarkar, B., Niemeyer, M., Roncaroli, F., Olabe, J. A., Fiedler, J., Zalis, S., and Kaim, W. *Inorg Chem* **47**, 7106–7113 (2008).
- [87] Videla, M., Jacinto, J. S., Baggio, R., Garland, M. T., Singh, P., Kaim, W., Slep, L. D., and Olabe, J. A. *Inorg Chem* **45**(21), 8608–8617 Oct (2006).
- [88] Sieger, M., Sarkar, B., Zalis, S., Fiedler, J., Escola, N., Doctorovich, F., Olabe, J., and Kaim, W. *Dalton Trans* , 1797–1800 (2004).
- [89] Carter, C. M., Lee, J., Hixson, C. A., Powell, D. R., Wheeler, R. A., Shaw, M. J., and Richter-Addo, G. B. *Dalton Trans* , 1338–1346 (2006).
- [90] Zahran, Z. N., Shaw, M. J., Khan, M. A., and Richter-Addo, G. B. *Inorg Chem* **45**(6), 2661–2668 Mar (2006).
- [91] Mu, X. H. and Kadish, K. M. *Inorg Chem* **27**, 4720–4725 (1988).
- [92] Kini, A. D., Washington, J., Kubiak, C. P., and Morimoto, B. H. *Inorg Chem* **35**(23), 6904–6906 Nov (1996).
- [93] Richter-Addo, G. B., Hodge, S. J., Yi, G.-B., Khan, M. A., Ma, T., Van Caelmelbecke, E., Guo, N., and Kadish, K. M. *Inorg Chem* **35**(22), 6530–6538 Oct (1996).
- [94] Ellison, M. K. and Scheidt, W. R. *J Am Chem Soc* **121**, 5210–5219 (1999).
- [95] Soldatova, A. V., Ibrahim, M., Olson, J. S., Czernuszewicz, R. S., and Spiro, T. G. *J Am Chem Soc* **132**, 4614–4625 (2010).
- [96] Gassman, P. G., John R. Sowa, J., Hill, M. G., and Mann, K. R. *Organometallics* **14**, 4879–4885 (1995).

- [97] Brookhart, M., Grant, B., and Volpe, A. F. *Organometallics* **11**, 3920–3922 (1992).
- [98] Imamoto, T., Koide, Y., and Hiyama, S. *Chemistry Letters*, 1445–1446 (1990).
- [99] Ozawa, S., Sakamoto, E., Ichikawa, T., Watanabe, Y., and Morishima, I. *Inorg Chem* **34**, 6362–6370 (1995).
- [100] Boechi, L., Capece, L., Crespo, A., Biase, P. M. D., Bikiel, D. E., Lella, S. D., Lebrero, M. C. G., Marti, M. A., Nadra, A. D., Perissinotti, L. L., Scherlis, D. A., and Estrin, D. A. *Phys Chem Chem Phys* **8**, 1–18 (2006).
- [101] Nakamura, M. *Coord Chem Rev* **250**, 2271–2294 (2006).
- [102] Ikezaki, A., Takahashi, M., and Nakahara, K. *Angew Chem Int Ed* **48**, 6300–6303 (2009).
- [103] Neya, S., Takahashi, A., Ode, H., Hoshino, T., Ikezaki, A., Ohgo, Y., Takahashi, M., Furutani, Y., Lorenz-Fonfria, V. A., Kandori, H., Hiramatsu, H., Kitagawa, T., Teraoka, J., Funasaki, N., and Nakamura, M. *Bull Chem Soc Jpn* **81**, 136–141 (2008).
- [104] Weiss, R., Gold, A., and Turner, J. *Chem Rev* **106**(6), 2550–2579 Jun (2006).
- [105] Wyllie, G. R. A., Schulz, C. E., and Scheidt, W. R. *Inorg Chem* **42**(18), 5722–5734 Sep (2003).
- [106] Evans, W. J., Fang, M., Bates, J. E., Furche, F., Ziller, J. W., Kiesz, M. D., and Zink, J. I. *Nature Chem* **2**, 644–647 (2010).
- [107] Wang, T. F., Lai, C. Y., and Wen, Y. S. *J Organomet Chem* **523**, 187–195 (1996).
- [108] Zwick, B. D., Dewey, M. A., Knight, D. A., Buhro, W. E., Arif, A. M., and Gladysz, J. A. *Organometallics* **11**, 2673–2685 (1992).
- [109] Le Bras, J., Jiao, H., Meyer, W. E., Hampel, F., and Gladysz, J. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **616**, 54–66 (2000).
- [110] van der Boom, M. E. and Milstein, D. *Chem Rev* **103**(5), 1759–1792 May (2003).

- [111] Albrecht, M. and van Koten, G. *Angew Chem Int Ed Engl* **40**(20), 3750–3781 Oct (2001).
- [112] Pugh, D. and Danopoulos, A. A. *Coordination Chemistry Reviews* **251**(5-6), 610–641 March (2007).
- [113] Gunanathan, C. and Milstein, D. *Acc Chem Res* **44**(8), 588–602 Aug (2011).
- [114] Kohl, S., Weiner, L., Schwartsburd, L., Konstantinovski, L., Shimon, L. J., Ben-David, Y., Iron, M. A., and Milstein, D. *Science* **324**, 74–77 (2009).
- [115] Cheng, P. T. and Nyburg, S. C. *Inorg Chem* **14**, 327–329 (1975).
- [116] Einstein, F. W. B., Sutton, D., and Vogel, P. L. *Inorg Nucl Chem Lett* **12**, 671–675 (1976).
- [117] Gaviglio, C. *Síntesis, Reactividad, y Aplicaciones de Complejos de Nitrosonio, Nitroxilo, y Diimida*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, (2009).
- [118] Halpern, J. and P., M. J. *J Am Chem Soc* **87**, 5361–5366 (1965).
- [119] Chock, P. B. and Halpern, J. *J Am Chem Soc* **91**, 582–588 (1969).
- [120] Kwiatek, J. and Seyler, J. K. *J Organomet Chem* **3**, 421–432 (1965).
- [121] Halpern, J. and Pribanic, M. *Inorg Chem* **9**, 2616–2618 (1970).
- [122] Adamson, A. W. *J Am Chem Soc* **78**, 4260–4261 (1956).
- [123] Vlcek, A. A. and Basolo, F. *Inorg Chem* **5**, 156–158 (1966).
- [124] Wrighton, M. S. and Ginley, D. S. *J Am Chem Soc* **97**, 2065–2072 (1975).
- [125] Wrighton, M. S. and Ginley, D. S. *J Am Chem Soc* **97**, 4246–4251 (1975).
- [126] Kuksis, I., Kovacs, I., Baird, M. C., and Preston, K. F. *Organometallics* **15**, 4991–5002 (1996).
- [127] Puschmann, F. F., Grützmacher, H., and de Bruin, B. *J Am Chem Soc* **132**(1), 73–75 Jan (2010).
- [128] Sofranko, J. A., Einsberg, R., and Kampmeier, J. A. *J Am Chem Soc* **102**, 1163–1165 (1980).

- [129] Pilloni, G., Zotti, G., and Zecchini, S. *J Organomet Chem* **317**, 357–362 (1986).
- [130] Mueller, K. T., Kunin, A. J., Greiner, S., Henderson, T., Kreilick, R. W., and Eisenberg, R. *J Am Chem Soc* **109**, 6313–6318 (1987).
- [131] Kunin, A. J., Nanni, E. J., and Eisenberg, R. *Inorg Chem* **24**, 1852–1856 (1985).
- [132] Frech, C. M., Ben-David, Y., Weiner, L., and Milstein, D. *J Am Chem Soc* **128**(22), 7128–7129 Jun (2006).
- [133] Zhu, D., Thapa, I., Korobkov, I., Gambarotta, S., and Budzelaar, P. H. M. *Inorg Chem* **50**, 9879–9887 (2011).
- [134] Zhu, D. and Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **29**, 5759–5761 (2010).
- [135] Zhu, D., Korobkov, I., and Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **31**, 3958–3971 (2012).
- [136] Di Vaira, M., Ghilardi, C. A., and Sacconi, L. *Inorg Chem* **15**, 1555–1561 (1976).
- [137] Thyagarajan, S., Incarvito, C. D., Rheingold, A. L., and Theopold, K. H. *Inorg Chim Acta* **345**, 333–339 (2003).
- [138] Tomson, N. C., Crimmin, M. R., Petrenko, T., Rosebrugh, L. E., Sproules, S., Boyd, W. C., Bergman, R. G., DeBeer, S., Toste, F. D., and Wieghardt, K. *J Am Chem Soc* **133**(46), 18785–18801 Nov (2011).
- [139] Herde, J. L. and Senoff, C. V. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **7**(10), 1029–1031 October (1971).
- [140] Vigalok, A., Rybtchinski, B., Shimon, L., Ben-David, Y., and Milstein, D. *Organometallics* **18**(5), 895–905 (1999).
- [141] Frech, C. M., Shimon, L. J. W., and Milstein, D. *Helvetica Chimica Acta* **89**, 1730–1739 (2006).
- [142] Vigalok, A. and Milstein, D. *Organometallics* **19**(11), 2061–2064 (2000).
- [143] Vigalok, A., Ben-David, Y., and Milstein, D. *Organometallics* **15**, 1839–1844 (1996).

- [144] Cohen, R., Rybtchinski, B., Gandelman, M., Rozenberg, H., Martin, J. M. L., and Milstein, D. *J Am Chem Soc* **125**, 6532–6546 (2003).
- [145] Sarkar, S., Sarkar, B., Chanda, N., Kar, S., Mobin, S. M., Fiedler, J., Kaim, W., and Lahiri, G. K. *Inorg Chem* **44**(17), 6092–6099 Aug (2005).
- [146] Becker, P. N. and Bergman, R. G. *J Am Chem Soc* **105**, 2985–2995 (1983).
- [147] Crimmin, M. R., Rosebrugh, L. E., Tomson, N. C., Weyhermüller, T., Bergman, R. G., Dean Toste, F., and Wieghardt, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **696**, 3974–3981 (2011).
- [148] Crimmin, M. R., Bergman, R. G., and Dean Toste, F. *Angew Chem Int Ed* **50**, 4484–4487 (2011).
- [149] Feller, M., Ben-Ari, E., Gupta, T., Shimon, L. J. W., Leitius, G., Diskin-Posner, Y., Weiner, L., and Milstein, D. *Inorg Chem* **46**(25), 10479–10490 Dec (2007).

Publicaciones Científicas

1. **Reduction of Pincer-type $\{\text{RhNO}\}^8$ Complexes: Spectroscopic Characterization and Reactivity of Paramagnetic $\{\text{RhNO}\}^9$ Complexes.** Pellegrino, J.; Gaviglio, C.; Milstein, D.; Doctorovich, F. Manuscrito en preparación.
2. **Nitroxyl (Azo) Trapping by Metalloporphyrins.** Doctorovich, F.; Bikiel, D.E.; Pellegrino, J.; Suárez, S.A.; Larsen, A.; Martí, M.A. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (23-24), 2764-2784.
3. **Spectroelectrochemical Evidence for the Nitrosyl Redox Siblings NO^+ , NO^\cdot , and NO^- Coordinated to a Strongly Electron-Accepting Fe^{II} Porphyrin: DFT Calculations Suggest the Presence of High-Spin States after Reduction of the $\text{Fe}^{II}\text{-NO}^-$ Complex.** Pellegrino, J.; Hübner, R.; Doctorovich, F.; Kaim, W. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17* (28), 7868-7874.
4. **Stabilization and Detection of Nitroxyl by Iron and Cobalt Porphyrins in Solution and on Surfaces.** Doctorovich, F.; Bikiel, D.E.; Pellegrino, J.; Suárez, S.A.; Martí, M.A. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2010**, *14* (12), 1012-1018.
5. **Successful Stabilization of the Elusive Species $\{\text{FeNO}\}^8$ in a Heme Model.** Pellegrino, J.; Bari, S.E.; Bikiel, D.E.; Doctorovich, F. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (3), 989-995.

Capítulo de Libro

1. **Azane (HNO) Interaction with Hemeproteins and Metalloporphyrins.** Doctorovich, F.; Bikiel, D.E.; Pellegrino, J.; Suárez, S.A.; Martí, M.A. *Advances in Inorganic Chemistry* **2012**, *64*, 97-139.