

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad De Ciencias Exactas

Departamento De Química



**Síntesis, estudios espectroscópicos, estructurales y cálculos
computacionales de algunos nitrosilos de metales de
transición**

Tesis presentada para optar por el título de Doctor De la Facultad de
Ciencias Exactas en la Universidad Nacional de La Plata

Qca. Lady Diana Castañeda Trujillo

Director de Tesis

Dr. Jorge Alberto Güida

Co-Dirección

Dr. Carlos A. Franca

La Plata, Argentina

2017

Este trabajo de tesis fue realizado en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo dirección del Dr. Jorge Alberto Güida y co-dirección del Dr. Carlos Franca. Constituye la tesis doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Orientación en Química.

Tesis dedicada a mi novio Helberth y a mi madre María

*No te rindas que la vida es eso,
Continuar el viaje,
Perseguir tus sueños,
Desterrar el tiempo,
Correr los escombros y destapar el cielo.*

*Porque existe el vino y el amor, es cierto,
Porque no hay heridas que no cure el tiempo,
Abrir las puertas quitar los cerrojos,
Abandonar las murallas que te protegieron.*

*Vivir la vida y aceptar el reto,
Recuperar la risa, ensayar el canto,
Bajar la guardia y extender las manos,
Desplegar las alas e intentar de nuevo,
Celebrar la vida y retomar los cielos,*

Ánimo

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a las pruebas que se me han presentado en mi vida, porque de allí saque la fuerza interior para seguir adelante, cuando en algunas ocasiones pensé desistir.

A mi novio Helberth por siempre estar ahí, escucharme, darme consejos y ser un gran apoyo para mí.

A mi madre María por enseñarme cómo enfrentar la vida y motivarme a seguir mis sueños.

A la Universidad del Quindío por darme la formación necesaria para afrontar cada etapa que viví durante este doctorado.

A CONICET por otorgarme la beca para la realización del doctorado.

Al Dr. Jorge Güida por concursar conmigo a la beca y por la dirección de la presente tesis doctoral.

Al Dr. Carlos Franca por su Co-dirección y sus diferentes enseñanzas en la parte de cálculos teóricos.

A CEQUINOR por prestar toda su infraestructura para que esta tesis pudiera ser llevada a cabo.

A la Universidad Nacional de La Plata, por su infraestructura para la formación durante el doctorado.

A cada técnico o personal de apoyo; Leo, Melisa, Gustavo, Marcela y Nestor que siempre estuvieron ahí cuando necesite ayuda.

Al Dr. Oscar Piro, gran amigo y persona, por sus grandes enseñanzas y por ayudarme cuando lo necesite.

Al Dr. Gustavo Echeverría, por su gran ayuda y voluntad para medirme los cristales.

A Cristian Villa, Juli, Norma, Vicky, Laura y Patricia Avendaño por sus palabras de aliento y su gran amistad, la sinceridad es algo que ya no se encuentra tan fácil en este tiempo.

Con gran cariño agradezco a Vicky Elizabeth y Diana que a pesar de conocerlas en el final de mi etapa doctoral son amigas que se quedan en el corazón, por sus consejos, su gran apoyo y sobretodo su gran amistad.

A la Dra. Elizabeth Chacón Villalba, Dra. Patricia Williams, Dra. Evelina Ferrer, Dra. Luciana Naso, Dr. Reinaldo Pis Diez, Dr. Mauricio Erben, Irene, Dr. Jorge Gios y la Dra. Sonia Ulic por siempre tener un saludo amable, sus amenas conversaciones y su ayuda.

A las profesoras Betty Soria, Bea, Anita y Vero, por la gran hospitalidad que tuvieron conmigo cuando recién llegue a La Plata para iniciar mi doctorado.

SÍNTESIS, ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS, ESTRUCTURALES Y CÁLCULOS COMPUTACIONALES DE ALGUNOS NITROSILOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Resumen

El trabajo presentado aquí se centró en la preparación y estudio de complejos inorgánicos nitrosilados, de interés intrínseco, biológico y de potencial aplicación tecnológica. Los siguientes complejos enumerados a continuación, fueron sintetizados por primera vez: $K_3[Re(CN)_5NO]$, $fenH[Cr(CN)_3fenNO].2fen.3H_2O$, $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$, $NaK[RuF_5NO]$ y RuX_3LNO con $X = Cl, I, F$ y $L =$ fenantrolina.

Se estudiaron las propiedades de estos compuestos mediante las espectroscopias de Infrarrojo, Raman, UV-Visible, y Resonancia Magnética Nuclear. Además se resolvieron las estructuras cristalinas de la mayoría de los compuestos mediante la utilización de la técnica de difracción de rayos x de monocristales. Fue de nuestro interés el reemplazo sistemático de ligantes para estudiar cómo se modifica la naturaleza de los enlaces del óxido nítrico (NO), que conlleva a un cambio en su propiedad y reactividad, relevantes para una potencial aplicación biológica de estos complejos. En todos los casos los estudios fueron apoyados por cálculos de química computacional mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). También se realizaron estudios complementarios de estabilidad térmica a través de las técnicas de análisis termogravimétrico y termodiferencial, realizado solo en algunos complejos.

Palabras claves: infrarrojo, Raman, UV-Visible, resonancia magnética nuclear, rutenio, renio, cromo, ligando, complejos de coordinación, nitrosil (NO), TGA, DTA.

INDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Fuentes naturales del NO _____	1
1.2. Propiedades físicas y químicas del NO _____	2
1.3. Monóxido de nitrógeno (NO) como ligando _____	4
1.3.1. Enlace metal-nitrosil _____	4
1.3.2. Sistema ligantes "no inocentes" NO ⁺ /NO·/NO ⁻ _____	7
1.4. Objetivo del trabajo de tesis _____	10
CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES, TÉCNICAS Y EQUIPOS	12
2.1. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) _	12
2.2. Espectroscopia Raman _____	14
2.3. Espectroscopia UV – Vis _____	15
2.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N y ¹⁹ F _____	15
2.5. Obtención de Cristales para difracción de rayos X _____	16
2.6. Difracción de Rayos X _____	16
2.7. Cálculos computacionales _____	17
CAPÍTULO 3. COMPLEJOS DE CROMO: K₃[Cr(CN)₅NO] Y ALGUNOS DERIVADOS	20

3.1. Introducción	20
3.2. Síntesis del $K_3[Cr(CN)_5NO]$ y algunos derivados con 1,10-fenantrolina	22
3.2.1. Síntesis del $K_3[Cr(CN)_5NO]$	22
3.2.2. Síntesis del complejo $fenH[Cr(CN)_3fenNO].2fen.3H_2O$	23
3.2.3. Síntesis del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$	23
3.3. Medidas de difracción de rayos X de los complejos cristalizados	24
3.3.1. Estructura cristalina del complejo $fenH[Cr(CN)_3fenNO].2fen.3H_2O$	25
3.3.2. Estructura cristalina del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$	28
3.4. Espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman	31
3.4.1. Espectros infrarrojo y Raman del complejo $fenH[Cr(CN)_3fenNO].2fen.3H_2O$	32
3.4.2. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$	40
3.4.3. Comparación de resultados entre los complejos $fenH[Cr(CN)_3fenNO].2fen.3H_2O$ y $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$.	47
3.5. Espectros UV-Visible	49

CAPÍTULO 4. COMPLEJOS DE RENIO: $K_3[Re(CN)_5NO]$55

4.1. Introducción	55
4.2. Síntesis de $K_3[Re(CN)_5NO]$	56
4.3. Difracción de rayos X	56
4.4. Espectros de infrarrojo y Raman	61
4.5. Medidas Magnéticas	66

4.6. Conclusiones	67
-------------------	----

CAPÍTULO 5. COMPLEJOS DE RUTENIO: $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ CON X= F, Cl, Br, I Y ALGUNOS DERIVADOS CON 1,10-FENANTROLINA..69

5.1. Introducción	69
-------------------	----

5.2. Estudios del complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	71
---	----

5.2.1. Síntesis de $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	71
---	----

5.2.2. Espectros Infrarrojo y Raman	72
-------------------------------------	----

5.2.3. Espectros UV-Visible del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$	75
--	----

5.2.4. Espectros RMN del complejo $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$	80
--	----

5.2.5. Análisis térmico	84
-------------------------	----

5.3. Preparación, estructura cristalina y caracterización espectroscópica de complejos derivados de $\text{K}_2[\text{RuX}_5\text{NO}]$, X=Cl, Br y I, con 1,10-fenantrolina.	85
--	----

5.3.1. Preparación de los complejos derivados de $\text{K}_2[\text{RuX}_5\text{NO}]$, X=Cl, Br y I con 1,10-fenantrolina.	86
--	----

5.3.1.1. Síntesis del $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$	86
---	----

5.3.1.2. Síntesis del $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$	87
---	----

5.3.1.3. Síntesis del $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$	87
--	----

5.3.2. Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{RuX}_3\text{fenNO}]$, con x=Cl, Br.	88
--	----

5.3.2.1. Estructura cristalina del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, obtenido a 25 °C	88
--	----

5.3.2.2. Estructura cristalina del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, obtenido a 4 °C.	91
--	----

5.3.2.3. Estructura cristalina de $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$	95
---	----

5.3.2.4. Cristales de $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$	99
--	----

5.3.3. Análisis vibracional infrarrojo y Raman de los complejos: $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$ y $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$	99
---	----

5.3.3.1. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuCl ₃ fenNO] (ortorrómbico)	100
5.3.3.2. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo [RuCl ₃ fenNO] Monoclínico.....	108
5.3.3.3. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuBr ₃ fenNO]	109
5.3.3.4. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo [RuI ₃ fenNO]	116
5.3.4. Espectros UV-Visible de los complejos: [RuCl ₃ fenNO], [RuBr ₃ fenNO] y [RuI ₃ fenNO]. _____	125
5.3.4.1. Espectros de UV-Visible del complejo [RuCl ₃ fenNO]	125
5.3.4.2. Espectros UV-Visible del complejo [RuBr ₃ fenNO]	130
5.3.4.3. Espectros UV-Visible del complejo [RuI ₃ fenNO]	134
5.4. Conclusiones _____	142

CAPÍTULO 6. COMPLEJOS DE IRIDIO: fenH[IrCl₃NO₂fen]146

6.1. Introducción _____	146
6.1. Síntesis del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen] _____	147
6.2. Estructura cristalina del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen] _____	147
6.3. Espectros infrarrojo y Raman del Complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen]	152
6.4. Espectros UV-Vis del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen] _____	159
6.5. Conclusiones _____	164

CONCLUSIONES GENERALES.....165

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....169

ANEXOS	181
A1. Datos cristalográficos de los compuestos sintetizados _____	181
A1.1. fenH[Cr(CN) ₃ fenNO].2fen.3H ₂ O _____	181
A1.2. K[Cr(CN) ₃ fenNO].2fen.H ₂ O _____	186
A1.3. [RuCl ₃ fenNO] _____	189
A1.4. [RuBr ₃ fenNO] _____	193
A1.5. [Ru(Cl) ₃ (fen)NO] isomorfo a [Ru(Br) ₃ (fen)NO] _____	197
A1.6. fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen] _____	201
A2. Análisis Vibracional IR y Raman _____	208
A2.1. K ₂ [RuF ₅ NO].H ₂ O _____	208
A2.2. K ₂ [RuCl ₅ NO] _____	208
A2.3. K ₂ [RuBr ₅ NO] _____	209
A2.4. K ₂ [RuI ₅ NO] _____	209
A2.5. K[IrCl ₅ NO] _____	210
A3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA	211
A3.1. Síntesis del K ₂ [RuCl ₅ NO] _____	211
A3.2. Síntesis del K ₂ [RuBr ₅ NO] _____	211
A3.3. Síntesis del K ₂ [RuI ₅ NO] _____	211
A4. TERMOGRAMAS	212
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	213

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Ángulos de enlace M-NO de algunos complejos	7
Tabla 3.1. Datos del cristal y Resultado de refinamiento de la estructura del $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	26
Tabla 3.2. Datos de la estructura y del refinamiento del $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$.	29
Tabla 3.3. Frecuencias (cm^{-1}) experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	34
Tabla 3.4. Números de onda, intensidades de infrarrojo y Raman y asignaciones previstas por los cálculos DFT para las vibraciones $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{ec}}$	39
Tabla 3.5. Frecuencias experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$	41
Tabla 3.6. Comparación de los modos vibracionales entre los complejos sintetizados y el complejo de partida.	49
Tabla 3.7. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$	51
Tabla 4.1. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para la matriz de KCl	61
Tabla 4.2. Frecuencias (cm^{-1}) y asignaciones de los modos vibracionales para los espectros de infrarrojo y Raman de $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ en la matriz de KCl, con la comparación de estudios previos reportados en la literatura.	64
Tabla 5.1. Frecuencias (cm^{-1}) e intensidades de las bandas de absorción de $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaK}[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]\cdot \text{H}_2\text{O}^*$.	75
Tabla 5.2. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$	77

Tabla 5.3. Comparación de las distancias de enlaces y ángulos de los complejos Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO] y NaK[RuF ₅ NO]	84
Tabla 5.4. Datos cristalográficos y de refinamiento de rayos X de [RuCl ₃ fenNO], obtenido a 25 °C	89
Tabla 5.5. Datos cristalográficos y de refinamiento de rayos X del [RuCl ₃ fenNO], cristalizado a 4 °C.	93
Tabla 5.6. Datos cristalográficos y del refinamiento de rayos X del complejo [RuBr ₃ fenNO]	97
Tabla 5.7. Frecuencias (cm ⁻¹) de infrarrojo y Raman experimentales, calculadas y asignación del complejo [RuCl ₃ fenNO] cristalizado a 25 °C (ortorrómbico).	101
Tabla 5.8. Frecuencias experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo [RuCl ₃ fenNO] Monoclínico.	109
Tabla 5.9. Frecuencias (cm ⁻¹) de los espectros de infrarrojo y Raman experimentales y calculados y asignaciones tentativas para el complejo [RuBr ₃ fenNO].	110
Tabla 5.10. Frecuencias experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo [RuI ₃ fenNO].	117
Tabla 5.11. Asignación de las transiciones electrónica del complejo [RuCl ₃ fenNO].	127
Tabla 5.12. Asignación de las transiciones electrónicas del complejo [RuBr ₃ fenNO]	131
Tabla 5.13. Asignación de la transiciones electrónicas del complejo anión [RuI ₃ fenNO].	136
Tabla 5.14. Corrimientos de las frecuencias Δ(v(NO))	145
Tabla 6.1. Resultados del refinamiento y datos relevantes de la estructura del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen].	149
Tabla 6.2. Frecuencias (cm ⁻¹) de infrarrojo y Raman experimentales, calculadas y asignaciones del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen].	153
Tabla 6.3. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión [IrCl ₃ NO ₂ fen] ⁻¹ .	161

LISTA DE FIGURAS





Figura 1.1. Ciclo del nitrógeno (Reacciones Químicas atmosféricas  , Antropogénicas  , Microorganismos  y Plantas )	2
Figura 1.2. Diagrama de Orbitales Moleculares del NO	3
Figura 1.3. Diagrama de Orbitales Moleculares para la interacción del NO linealmente coordinado en un complejo octaédrico ¹⁷	5
Figura 1.4. Enlace σ entre el ligando y el metal	6
Figura 1.5. Retrodonación π metal-ligando	6
Figura 1.6. Tipos de enlaces y estructuras resonantes formadas con el ligando "no inocente" NO.	8
Figura 1.7. Algunas longitudes de enlace y parámetros espectroscópicos del ligando NO	9
Figura 2.1. Espectrofotómetro Bruker Modelo Equinox 55	12
Figura 2.2. Prensa utilizada en la preparación de las pastillas para medidas de IR	13
Figura 2.3. Diagrama de un interferómetro de Michelson	14
Figura 2.4. Difractómetro CCD Oxford Xcalibur Gemini	17
Figura 3.1. Fotos de los cristales elegidos para los complejos $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Derecha)	25
Figura 3.2. Estructura molecular del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27
Figura 3.3. Celda unidad del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28
Figura 3.4. Estructura molecular del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$	30
Figura 3.5. Celda unidad del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$	31
Figura 3.6. Espectro infrarrojo (Color Rojo) y Raman (Color azul) del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	33
Figura 3.7. Modos vibracionales $\nu(\text{C-N})$ ecuatoriales.	38

Figura 3.8. Espectro infrarrojo (Color Rojo) y Raman (Color azul) del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$	41
Figura 3.9. Comparación de los espectros de infrarrojos de $fenH[Cr(CN)_3fenNO].2fen.3H_2O$, $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$ y $K_3[Cr(CN)_5NO]$.	48
Figura 3.10. Espectro electrónico experimental (azul) y calculado (color rojo) del complejo $[Cr(CN)_3fenNO]^{-1}$.	50
Figura 3.11. Numeración de los átomos del anión $[Cr(CN)_3fenNO]^{-1}$, utilizados en los cálculos de orbitales moleculares.	51
Figura 3.12. Orbitales moleculares del anión $[Cr(CN)_3fenNO]^{-1}$	52
Figura 4.1. Cristal seleccionado del complejo $[Re(CN)_5NO]^{3-}$ en la matriz de KCl.	59
Figura 4.2. Anión de $[Re(CN)_5NO]^{3-}$ dentro de la matriz de KCl	60
Figura 4.3. Espectros infrarrojo y Raman de $[Re(CN)_5NO]^{3-}$ aislado en la matriz de KCl.	62
Figura 4.4. Momento Magnético normalizado (M) frente al campo magnético (H) del KCl puro y del anión $[Re(CN)_5NO]^{3-}$ contenido en la matriz de KCl con la concentración relativa más alta.	67
Figura 5.1. Espectros de infrarrojo y Raman de $NaK[RuF_5NO].H_2O$ (a y d, muestra normal) (rojo); (b y c, muestra sustituida isotópicamente ^{15}N) (azul)	73
Figura 5.2. Espectro electrónico experimental (azul) del anión $[RuF_5NO]^{-2}$ en concentraciones de 0,033 M y $1,665 \cdot 10^{-3}$ M. El espectro electrónico calculado se superpone (rojo).	76
Figura 5.3. Estructura molecular del anión $[RuF_5NO]^{-2}$ optimizado por DFT y su numeración atómica.	77
Figura 5.4. Orbitales moleculares del anión $[RuF_5NO]^{-2}$	78
Figura 5.5. Diagrama de orbitales moleculares del complejo $[RuF_5NO]^{-2}$	79
Figura 5.6. Espectros RMN (600 MHz) de ^{19}F del complejo $NaK[RuF_5^{15}NO].H_2O$	81

Figura 5.7. Espectro RMN ^{15}N del complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	83
Figura 5.8. División tomada de los complejos $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (derecha) y $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]$ (izquierda)	83
Figura 5.9. Cristal del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$	88
Figura 5.10. Estructura molecular del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, sintetizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$	90
Figura 5.11. Celda unidad del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, sintetizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$	91
Figura 5.12. Cristal de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, cristalizado a $4\text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura 5.13. Estructura molecular del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, cristalizado a $4\text{ }^\circ\text{C}$.	94
Figura 5.14. Celda unidad de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, cristalizado a $4\text{ }^\circ\text{C}$.	95
Figura 5.15. Cristal del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$	95
Figura 5.16. Estructura Molecular del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$	98
Figura 5.17. Celda unidad del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$	98
Figura 5.18. Cristal del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$	99
Figura 5.19. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ ortorrómbico (cristalizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$).	100
Figura 5.20. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ Monoclínico	108
Figura 5.21. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$.	110
Figura 5.22. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$	116
Figura 5.23. Espectros electrónicos experimentales (azul) y calculados (rojo) del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$	126
Figura 5.24. Numeración de los átomos del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ utilizada en los cálculos computacionales.	128
Figura 5.25. Orbitales moleculares del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.	129
Figura 5.26. Espectros electrónicos experimentales (azul) y calculado (rojo) del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$.	130

Figura 5.27. Numeración de los átomos del complejo [RuBr ₃ fenNO] usada en los cálculos computacionales.	132
Figura 5.28. Orbitales moleculares del complejo [RuBr ₃ fenNO].	133
Figura 5.29. Espectros electrónicos experimentales (azul) y calculados mer (rojo) y fac (negro).	135
Figura 5.30. Numeración los átomos del complejo [RuI ₃ fenNO] _{fac} , usada en los cálculos computacionales.	137
Figura 5.31. Orbitales moleculares del complejo [RuI ₃ fenNO] _{fac} .	138
Figura 5.32. Numeración de los átomos del complejo [RuI ₃ fenNO] _{mer} usada en los cálculos computacionales.	140
Figura 5.33. Orbitales moleculares del complejo [RuI ₃ fenNO] _{mer} .	141
Figura 6.1. Cristal del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen].	148
Figura 6.2. Estructura molecular del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen].	150
Figura 6.3. Celda unidad del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen].	151
Figura 6.4. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo fenH[IrCl ₃ NO ₂ fen].	152
Figura 6.5. Espectros electrónicos experimentales (azul) y Calculado (rojo)	160
Figura 6.6. Numeración de los átomos del anión [IrCl ₃ NO ₂ fen] ⁻¹ , utilizada en los cálculos computacionales.	162
Figura 6.7. Orbitales moleculares del anión [IrCl ₃ NO ₂ fen] ⁻¹ .	163

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrilo
As	Antisimétrico
d	Distancia
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DRX	Difracción de rayos X
DTA	Análisis termodiferencial
Fac	facial (los ligandos se encuentran en la misma cara del octaedro)
fen	Fenantrolina
F	Fuerte
IR	Infrarrojo
L	Ligando monodentado
L ²	Ligando bidentado
M	Metal
Mer	meridional (los ligandos forman un perímetro meridional)
m	Muy
N ₂	Nitrógeno en su fórmula molecular y libre
RMN	Resonancia magnética nuclear

OE	Orden de enlace
ppm	Partes por millón
S	Simétrico
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-Vis	Espectrofotometría ultravioleta-visible

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Aunque el monóxido de nitrógeno (NO, óxido nítrico) es una de las moléculas más sencillas, la misma ha sido el objeto de estudio de los químicos por muchos años.¹ El NO fue considerado durante décadas como un gas tóxico que contribuía normalmente a la contaminación ambiental,² pero a medida que fueron descubiertos efectos biológicos benéficos dejó de ser considerada solamente de esta manera.³

Importantes efectos biológicos fueron revelados para el NO durante tres décadas de investigación.⁴ Los más relevantes, entre otros, pareciera ser su función como neurotransmisor, el control de la presión arterial y la respuesta inmune; en estos procesos biológicos la coordinación del óxido nítrico a centros metálicos es crucial y por lo tanto un estudio detallado es esencial para el entendimiento de las funciones del óxido nítrico a nivel molecular, este es uno de los motivos que impulso a llevar a cabo el presente trabajo.

La importancia de estos hallazgos fue reconocida con el Premio Nobel de Medicina y Fisiología en 1998 a los científicos norteamericanos Robert Furchgott, Louis J. Ignarro y Ferid Murad por el descubrimiento de la producción endógena del NO. La prestigiosa revista *Science* consideró al NO la molécula del año en 1992.⁵

1.1. Fuentes naturales del NO

El NO desempeña un papel importante en el ciclo del nitrógeno (**Figura 1.1**).⁶ Se puede generar NO como consecuencia de la acción de un rayo sobre nitrógeno atmosférico en presencia de oxígeno, a su vez se genera naturalmente por la acción de bacterias en procesos de

desnitrificación y nitrificación del nitrógeno.⁷ Existen fuentes antropogénicas para la producción de NO, como la combustión de combustibles fósiles y el proceso Ostwald.⁸

El NO generado por cualquier vía reacciona espontáneamente con oxígeno para producir dióxido de nitrógeno, el que en presencia de agua produce ácido nítrico (componente de la lluvia ácida).⁹

El NO, NO₂ y el nitrato resultan ser muy tóxicos para el ser humano, pero uno de sus efectos más negativos es la capacidad del NO de destruir la capa de ozono.¹⁰

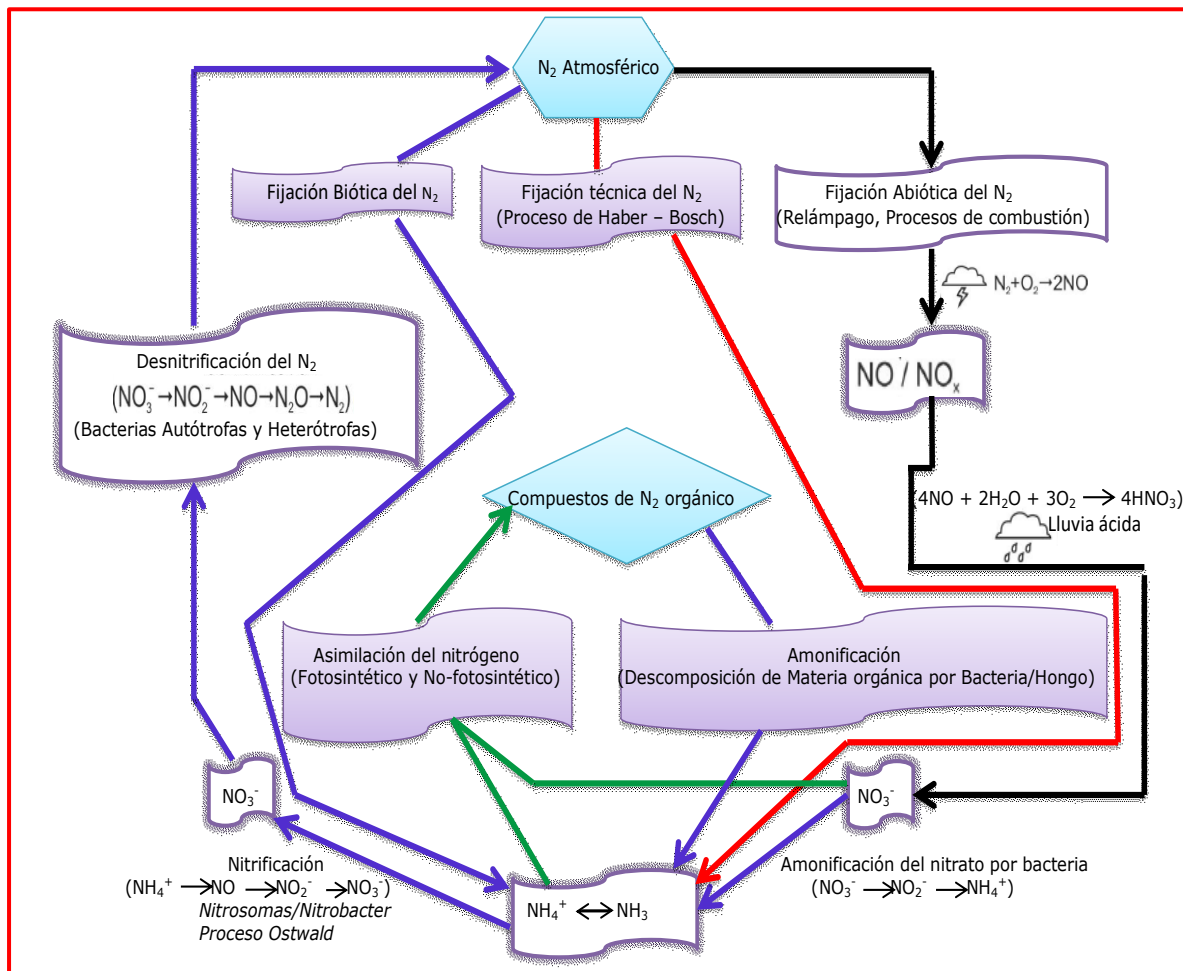


Figura 1.1. Ciclo del nitrógeno (Reacciones Químicas atmosféricas \blackline , Antropogénicas $\color{red}\blackline$, Microorganismos $\color{blue}\blackline$ y Plantas $\color{green}\blackline$)

El NO se produce mediante una reacción química fuertemente endotérmica entre el oxígeno y el nitrógeno. Esta reacción no es espontánea, con una energía libre de Gibbs ($\Delta G = +90,31 \text{ KJ.mol}^{-1}$).¹¹ El peso molecular del óxido nítrico es de 30 g.mol^{-1} , el momento dipolar relativamente bajo de $0,15 \text{ Debye}$ ¹² explica la poca solubilidad en agua de esta molécula,¹³ el punto de ebullición es de $-151,79 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁴

El diagrama de orbitales moleculares del NO libre mostrado en la (**Figura 1.2**) exhibe un electrón desapareado en el orbital π^* (HOMO), en consecuencia es una molécula paramagnética. Esta molécula puede considerarse como un radical libre estable, su configuración electrónica explica la alta reactividad de la molécula, como por ejemplo su fácil oxidación al ion nitrosonio (NO^+) o la probabilidad de reducción al ion nítróxido (NO^-). De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares y según Lewis el orden de enlace es de 2,5.

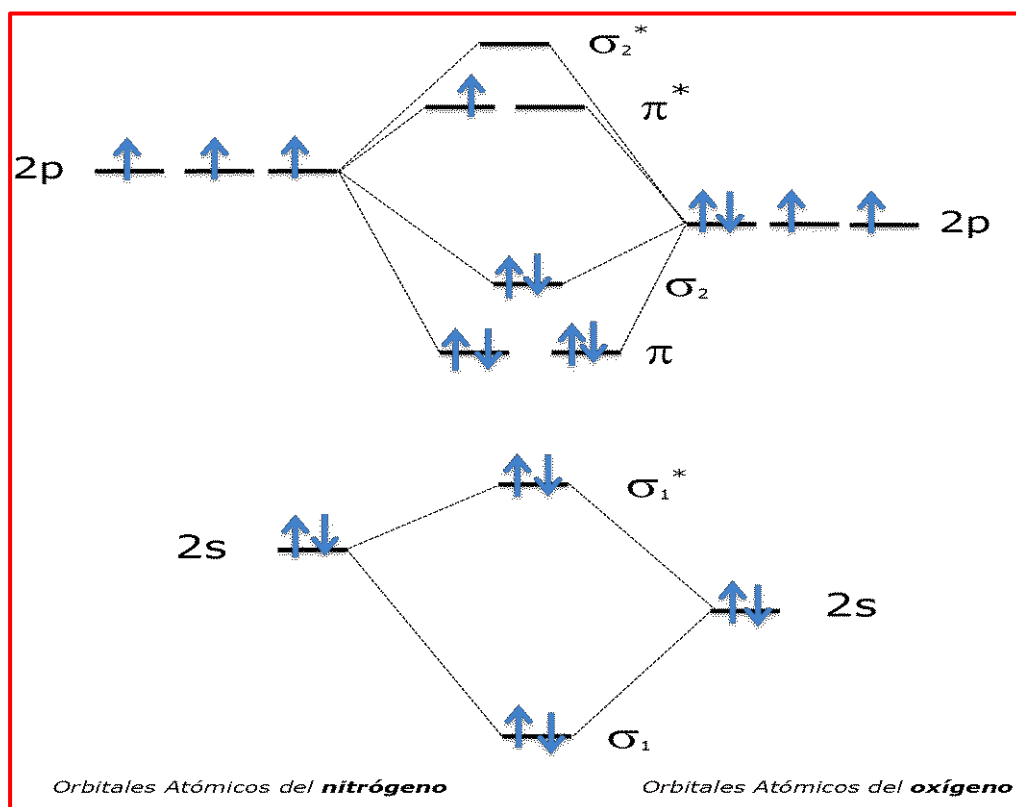


Figura 1.2. Diagrama de Orbitales Moleculares del NO

Se encuentra en la bibliografía que el óxido nítrico forma enlaces con la mayoría de los elementos de transición. En condiciones normales el NO se une al metal central a través del nitrógeno, el ángulo de enlace M-N-O depende de la densidad de carga electrónica sobre ese grupo, cuando el ángulo de enlace es de aproximadamente 120° se considera formalmente que el NO está cargado negativamente (NO^-),¹⁵ mientras que si el ángulo es de 140° se considera un radical neutro ($\text{NO}\cdot$).¹⁶ Cuando el NO es casi lineal (ángulo de 180°) se considera “formalmente” el catión (NO^+). Cuando se menciona formalmente se está enfatizando en el alto carácter aceptor π del ligante NO, que difícilmente puede ser considerado un catión por la elevada retrodonación π que presenta esta especie.^{17,18}

1.3. Monóxido de nitrógeno (NO) como ligando

1.3.1. Enlace metal-nitrosil

El término nitrosil en química de coordinación se refiere al grupo NO como ligando. En condiciones normales el átomo de nitrógeno de esta molécula actúa como donante para la formación del enlace M-NO. El complejo unido por el nitrógeno resulta más estable que el posible compuesto de coordinación unido a través del átomo de oxígeno a temperatura ambiente. Sin embargo, desde hace más de dos décadas, se estudian los isómeros de enlace o estados metaestables que pueden generarse a bajas temperaturas (77 K) por irradiación con luz de longitud de onda adecuada, en diferentes nitrosilos de metales de transición (M=Fe, Ru, Os, Ir y Mn).^{19,20,21}

El acercamiento del grupo NO al metal central se da a través de los orbitales HOMO (π^*) y HOMO-1 (σ_2) del NO (**Figura 1.2**). Puede existir entonces una interacción del estado σ_2 (HOMO-1) con los orbitales d del metal central para formar un enlace tipo σ , mientras que los orbitales π^* degenerados, energéticamente menos estables,

pueden formar dos tipos de enlaces π (enlace y antienlace) con los orbitales t_{2g} del metal. El diagrama de energía que tiene en cuenta estas interacciones está representado en la (**Figura 1.3**).

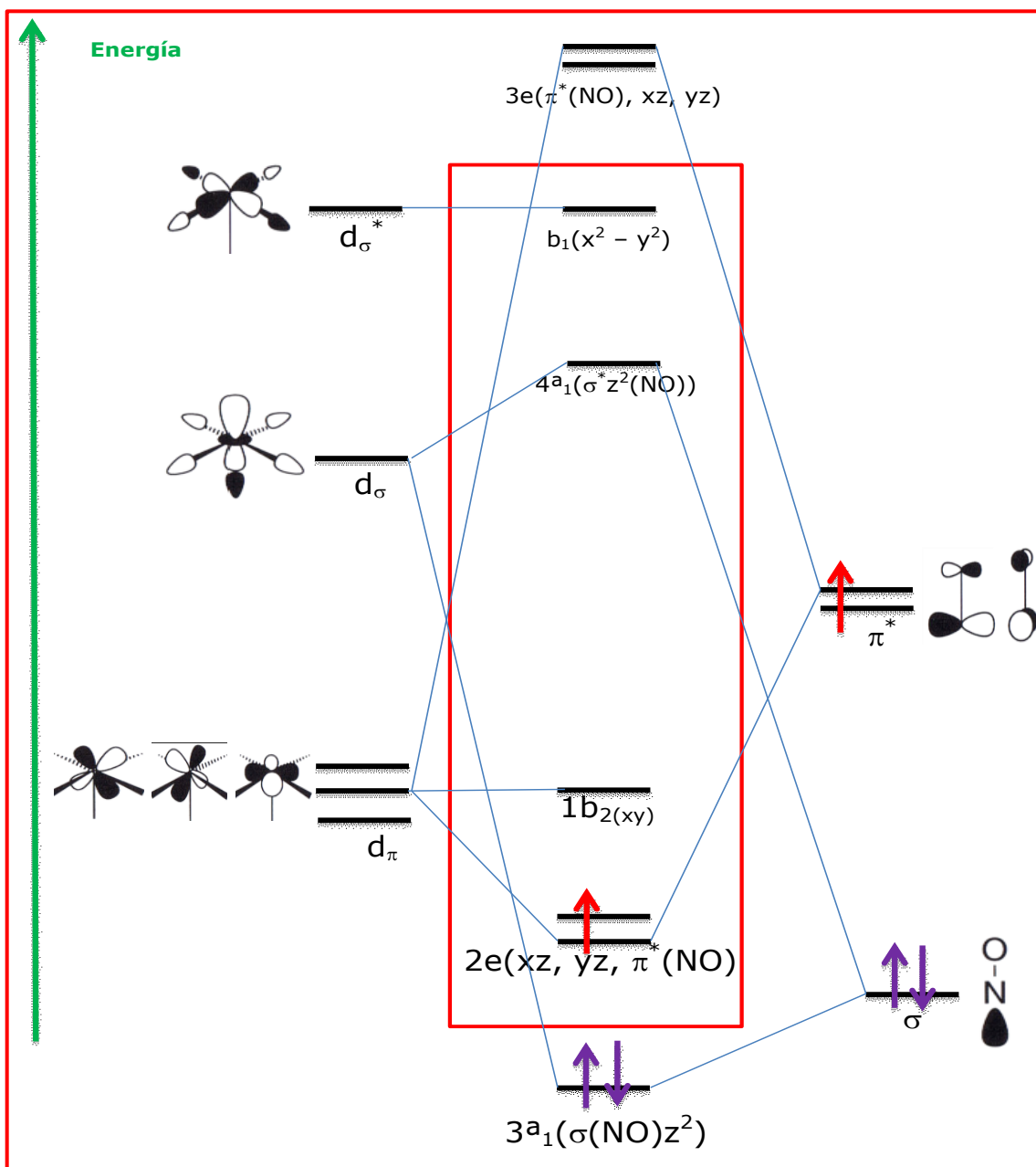


Figura 1.3. Diagrama de Orbitales Moleculares para la interacción del NO linealmente coordinado en un complejo octaédrico¹⁷

En esta figura puede apreciarse también que la donación de los electrones localizados en los orbitales σ_2 del NO puede formar el enlace M-NO, donde el NO actúa como base σ (**Figura 1.4**).

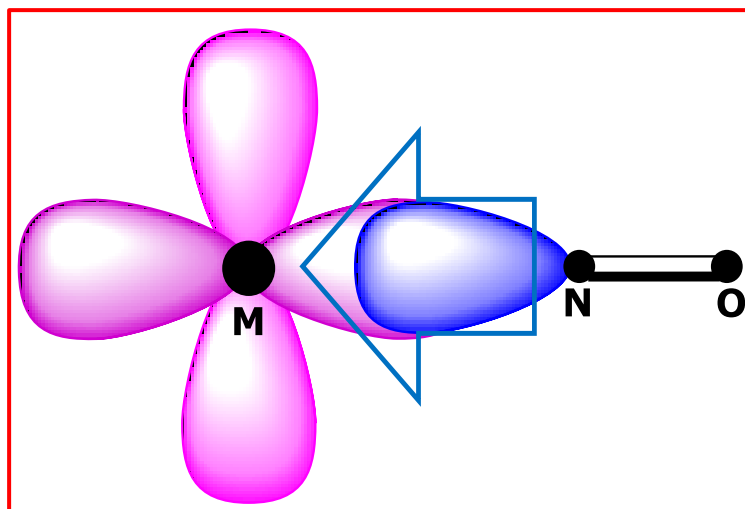


Figura 1.4. Enlace σ entre el ligando y el metal

El NO actúa también como un ácido de Lewis (aceptor de electrones), el cual acepta densidad electrónica π de los orbitales d del metal, formándose de esta manera un enlace π del metal al ligando (**Figura 1.5**), más conocido como retrodonación π . El metal es rico en electrones en los orbitales d y el NO al poseer solo un electrón en los orbitales π^* acepta una donación de electrones por parte del metal, dando lugar a un enlace fuerte por retrodonación π .

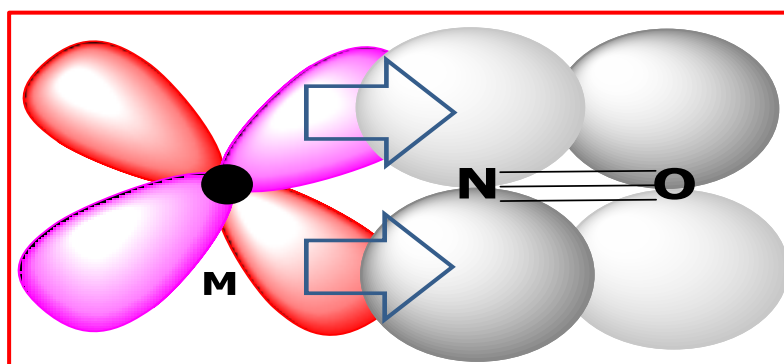


Figura 1.5. Retrodonación π metal-ligando

Esta descripción básica del enlace del NO a un metal central puede considerarse como una primera aproximación a la estructura electrónica de un nitrosilo de un metal de transición.

Una de las dificultades más notorias cuando se estudian nitrosilos de metales de transición es la asignación del estado de oxidación del metal central. Para sortear esta dificultad Enemark y Feltham¹⁷ propusieron una notación en la que el NO y el metal central forman una unidad independiente $\{M(NO)_x\}^n$, en donde x es el número de ligantes NO unidos al metal y n la suma de los electrones situados en los orbitales d del metal y en los $\pi^*(NO)$. En general el ángulo de enlace M-NO es dependiente del número de electrones n. En la (**Tabla 1.1**), se dan a conocer los ángulos de enlace M-NO de algunos complejos angulares y lineales.¹⁷

Tabla 1.1. Ángulos de enlace M-NO de algunos complejos

Complejos	$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$	$[IrCl_5NO]^-$	$[FeCl(das)_2NO]^+$	$[CoCl(en)_2NO]^+$
Ángulos	176	174	148	124

Un cambio en las propiedades electrónicas del ligando puede tener una fuerte influencia sobre la reactividad y en consecuencia el comportamiento catalítico del complejo,²² esto implica la oxidación o reducción de los ligandos "no inocentes" (como el NO).^{23,24}

1.3.2. Sistema ligantes "no inocentes" $NO^+ / NO \cdot / NO^-$

Cuando se habla de ligantes "no inocentes" se hace referencia a los ligantes de un complejo en el que el estado de oxidación del metal no está claro. Cabe resaltar que este tipo de complejos muestran un comportamiento interesante en cuanto a sus propiedades redox. Inicialmente este término fue aludido a Jørgensen²⁵ cuya finalidad era describir la ambigüedad del estado de oxidación de las moléculas.

Los ligantes son inocentes cuando el átomo central exhibe un estado de oxidación definido. La expresión "no inocente" por el contrario sugiere una cierta incertidumbre o ambivalencia en los estados de oxidación, lo que hace que ciertos ligandos sean considerados como "sospechosos", dentro de los cuales el NO es un caso sencillo.²⁶ En la **Figura 1.6** se representan diferentes estructuras resonantes del ligante NO libre y de su unión con el metal central.²⁷

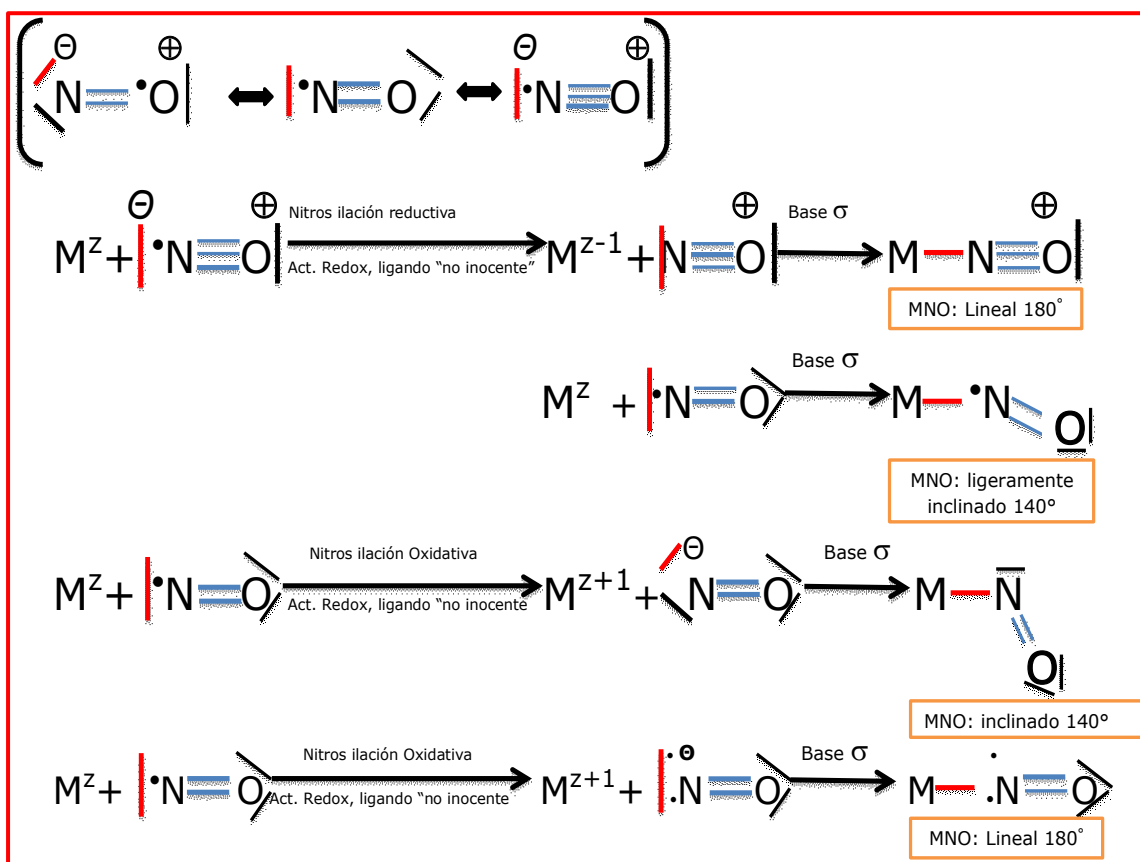


Figura 1.6. Tipos de enlaces y estructuras resonantes formadas con el ligando "no inocente" NO.

El conocimiento estructural resulta conveniente en la interpretación de los diferentes tipos de uniones que presenta el NO como ligante "no inocente", ya que el enlace π del NO^+ fuertemente aceptor, el radical neutro NO^\cdot o el NO^- fuertemente donador, podrían ser diferenciados mediante el ángulo M-N-O.

La elucidación del tipo de enlace formado por el ligante NO, se puede llevar a cabo por mediante el análisis de las longitudes de enlace y frecuencias de estiramiento del grupo NO que se representa en la (Figura 1.7).

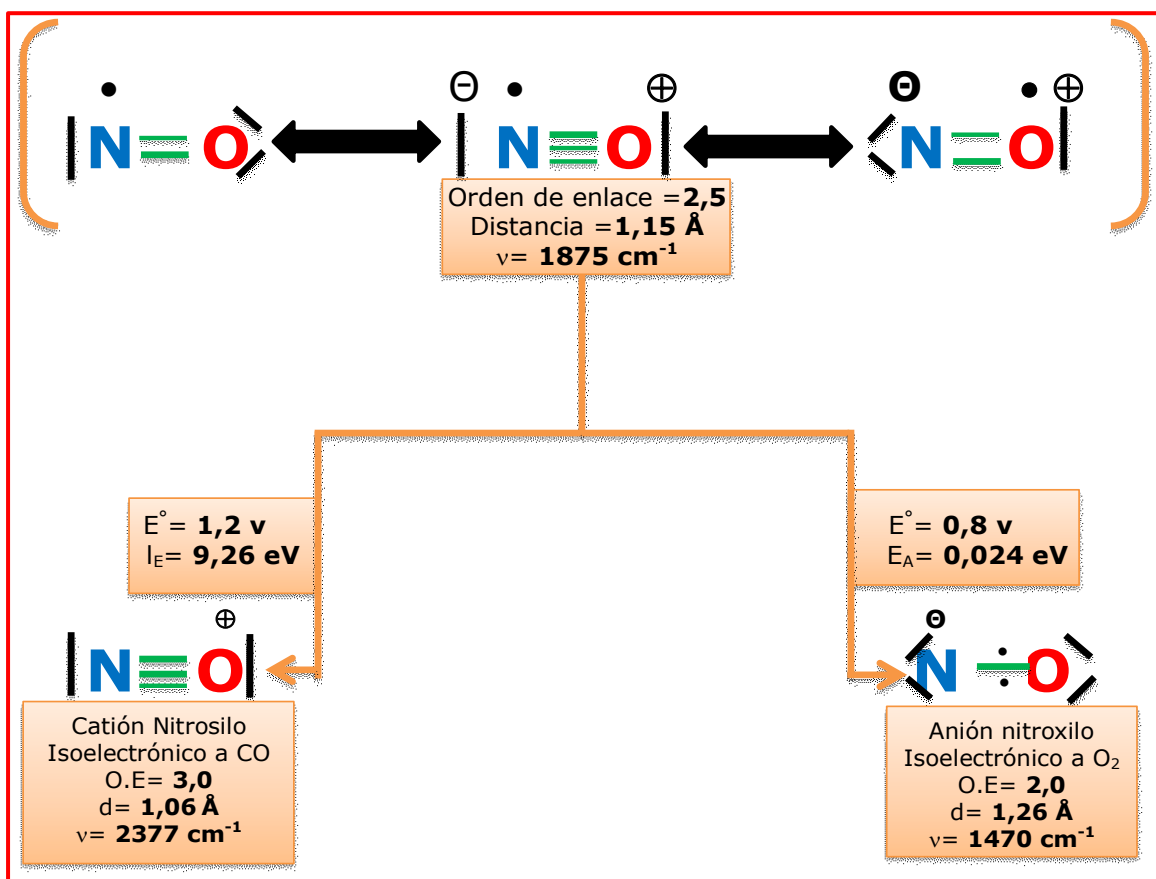


Figura 1.7. Algunas longitudes de enlace y parámetros espectroscópicos del ligando NO

El orden de enlace está vinculado con los números de onda ($\nu(\text{cm}^{-1})$) o frecuencias de estiramiento que se obtienen de los espectros de infrarrojo (IR) o Raman. Las frecuencias más altas ($\nu(\text{NO})$) indican un enlace más fuerte con una disposición lineal para el grupo N-O ($1400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$). En cambio cuando el rango de frecuencias está comprendido en la región: $1400\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$ se considera que la disposición es angular. ^{16,28}

Los estudios de rayos X pueden determinar con precisión las distancias interatómicas y los ángulos de enlace del grupo M-N-O. Cuanto más corta es la distancias mayor será el orden enlace.

Se puede recurrir también a la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{15}N para analizar si el grupo M-N-O es lineal o angular. Se ha encontrado que un desplazamiento entre -110 y -200 ppm en relación al nitrometano indica una coordinación lineal del grupo M-N-O, mientras que un desplazamiento en el rango de 350-950 ppm indica una coordinación en forma angular.²⁹

1.4. Objetivo del trabajo de tesis

Uno de los objetivos de la presente tesis doctoral es sintetizar nuevos complejos nitrosilados de metales de transición para estudiar sistemáticamente los enlaces M-N-O. Los metales de transición elegidos pertenecen a distintos grupos y en consecuencia presentarán diferentes configuraciones electrónicas. Por consiguiente se podrá analizar, mediante el empleo de técnicas adecuadas, el cambio de los enlaces con la sustitución de los centros metálicos y los ligantes.

El entendimiento de la naturaleza del enlace M-NO permitiría crear estrategias para la eventual liberación de NO mediante la aplicación de radiación de energía adecuada (técnicas de terapia fotodinámica),^{30,31} que podría usar la molécula de óxido nítrico con fines terapéuticos en sistemas biológicos.

Para alcanzar el objetivo buscado, los complejos sintetizados se obtuvieron mediante las técnicas disponibles en el laboratorio del grupo de trabajo donde se realizó la presente tesis doctoral o las disponibles en otros laboratorios a los cuales tiene acceso el grupo de investigación. Se estudiaron las estructuras cristalinas de los monocristales obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X.

Todos los complejos se estudiaron mediante las espectroscopias de UV-Vis, infrarrojo y Raman. En algunos casos se recurrió a la marcación isotópica con ^{15}N para asignar las bandas adecuadamente.

Algunos compuestos fueron estudiados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de diferentes núcleos: ^{15}N y ^{19}F . La mayoría de los resultados obtenidos fueron acompañados por cálculos computacionales en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), que permitirán darle un agregado teórico importante a los efectos de la descripción de los sistemas estudiados.

Esta tesis se organizó en seis capítulos. Se inicia con una descripción de los aspectos más relevantes encontrados en la literatura sobre los nitrosilos de los metales de transición (capítulo 1), seguido de la descripción de los métodos experimentales, técnicas y equipos utilizados en las diferentes síntesis y caracterizaciones de los compuestos (capítulo 2). Los capítulos del 3 al 6 presentan los resultados experimentales y teóricos de los distintos complejos estudiados, agrupando los mismos convenientemente. Cada uno de los capítulos cuenta con una introducción, un análisis pormenorizado y conclusiones individuales relevantes.

Finalmente se presentan conclusiones generales, referencias bibliográficas, los anexos conteniendo información soporte y la producción científica lograda hasta el presente.

Capítulo 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES, TÉCNICAS Y EQUIPOS

Los diferentes procedimientos de síntesis de esta tesis doctoral se llevaron a cabo en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), con la colaboración de la Universidad Nacional de Tucumán y del Instituto de Física de la Universidad Nacional de la Plata (UNLP).

Los diferentes complejos sintetizados fueron preparados en condiciones normales de presión y temperatura.

2.1. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en CEQUINOR, en el espectrofotómetro Bruker Modelo Equinox 55 visto en la **Figura 2.1**, equipado con un detector DLATGS (Sulfato de Triglicina Deuterada dopado con L-Alanina), en el intervalo de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 2 cm^{-1} a temperatura ambiente. Para medir el espectro IR de las muestras en estado sólido, diluyendo la muestra en bromuro de potasio (KBr) y se prepararon las diferentes pastillas por medio de prensado de la mezcla, **Figura 2.2**.



Figura 2.1. Espectrofotómetro Bruker Modelo Equinox 55

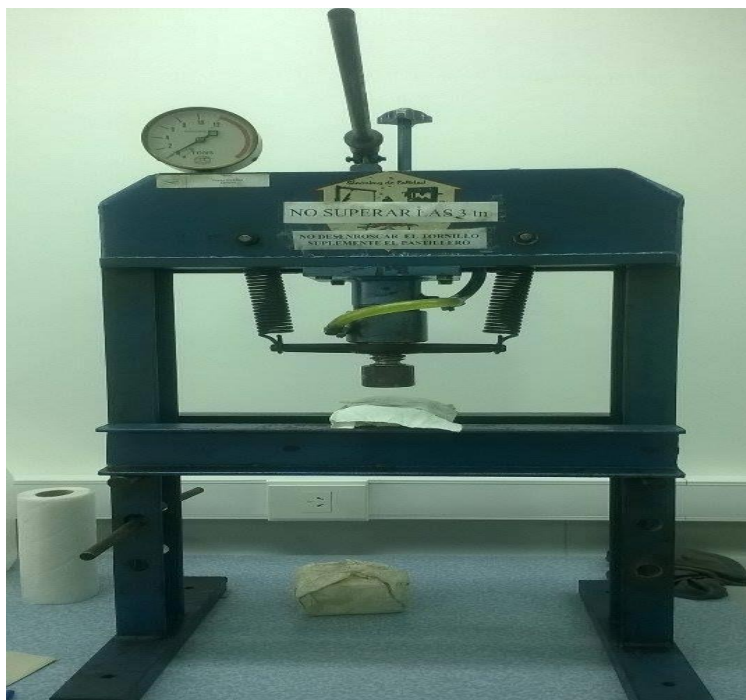


Figura 2.2. Prensa utilizada en la preparación de las pastillas para medidas de IR

Una de las partes más importantes de los espectrofotómetro FTIR es el interferómetro de Michelson,³² el cual está constituido por un divisor de haz (Beamsplitter), un espejo fijo y un espejo móvil, lo cual se puede observar de una manera más sencilla en la **Figura 2.3**.

El divisor de haz genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes hacia los espejos, al reflejarse las ondas en los espejos, estas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas; una vez que se da la recombinación el detector registra una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio y a esta señal se le conoce como interferograma. Con éste, por medio de medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más dificultad que la realización del cálculo de la transformada de Fourier inversa. Al

tener una muestra para la correspondiente medida, la cual estará en el camino óptico de la señal, se obtendrá la distribución espectral correspondiente de la misma manera.

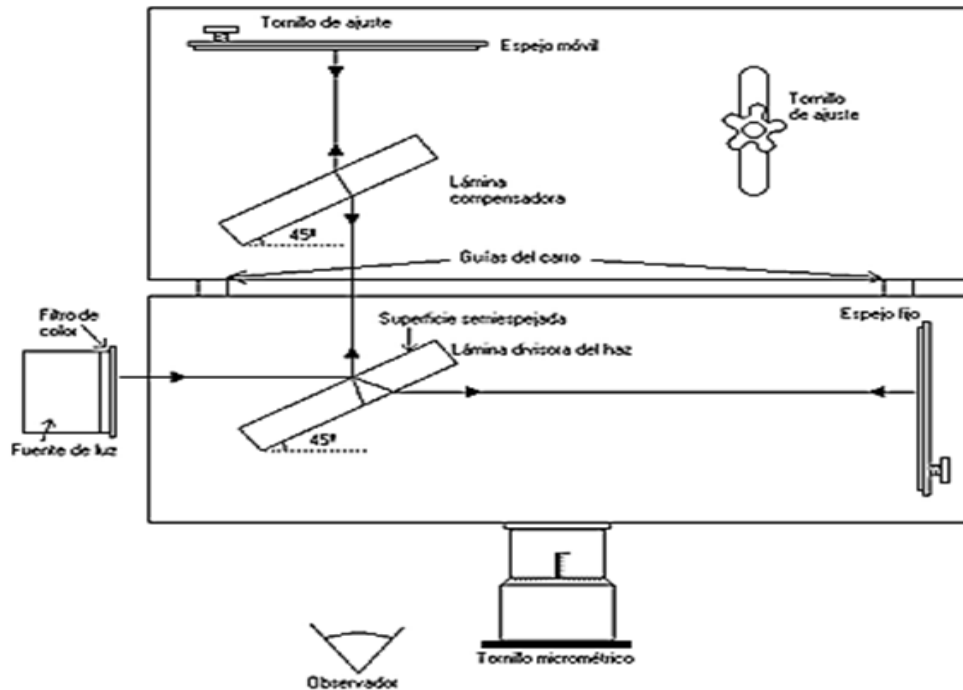


Figura 2.3. Diagrama de un interferómetro de Michelson

2.2. Espectroscopia Raman

Las medidas realizadas de los diferentes compuestos fueron hechas en muestras sólidas; las cuales, se depositaron sobre un portaobjetos en el cual se agregaba una cantidad equivalente a una punta de espátula de la muestra a medir; estos espectros Raman fueron medidos en el siguiente espectrofotómetro:

Espectrómetro Thermoscientific modelo DRX Raman microscope RFS 100/S, resolución espectral de 4 cm^{-1} , en el rango de $3500\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ y con una potencia variable de hasta 1500 mW (CCT-CONICET-Tucumán); además, está equipado con un láser de $\lambda=532 \text{ nm}$.

2.3. Espectroscopia UV – Vis

Las medidas realizadas a los diferentes compuestos fueron hechas en muestras líquidas con los siguientes solventes: acetonitrilo, etanol y agua. Para lo cual, se usaron celdas de cuarzo de 10 y 5 mm de paso óptico, a temperatura ambiente; los espectros de UV – Vis, fueron medidos en los siguientes espectrofotómetros:

Espectrofotómetro Chromtech CT – 5700 UV – Vis con 2,0 nm de ancho de banda espectral, las mediciones se llevaron a cabo en el intervalo de 190 – 1100 nm. (CEQUINOR)

Espectrofotómetro Shimadzu UV – Vis UV – 2600 / 2700 con 2,0 nm de ancho de banda espectral, en un rango de 185 – 900 nm (CEQUINOR)

2.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{15}N y ^{19}F

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{15}N y ^{19}F de los compuestos estudiados, fueron medidos a temperatura ambiente.

Se usó el espectrofotómetro Bruker BioSpin GmbH y las muestras fueron introducidas en tubos especiales para RMN de 5mm de diámetro, disueltas en solventes deuterados como dióxido de deuterio D_2O (δ_{H} 4,790), etanol deuterado $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ (δ_{H} 1,11, 3,56 y 5,19) y acetonitrilo deuterado CD_3CN (δ_{H} 1,93), las cuales se especifican para cada caso. (Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional de Buenos Aires–UBA).

Los desplazamientos químicos (δ) están dados en partes por millón; para los espectros ^1H y ^{13}C , están referenciados a la señal del tetrametilsilano (TMS $\delta=0$ ppm); el compuesto de referencia para ^{19}F

fue el CFCl_3 triclorofluorometano y para el ^{15}N fue el nitrometano deuterado (CD_3NO_2).³³

Las diferentes constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz), siendo d y sx los símbolos usados para indicar las multiplicidades: doblete y sexteto, respectivamente.

2.5. Obtención de Cristales para difracción de rayos X

En la obtención de cristales de los compuestos estudiados, se utilizó el método de evaporación lenta y controlada del solvente a partir de soluciones diluidas.³⁴ En algunas experiencias se calentó a ebullición y se dejó enfriar a temperatura ambiente para su evaporación lenta, en otras ocasiones se disolvió en un solvente adecuado a temperatura ambiente y se tapó el recipiente parcialmente para un evaporación lenta.³⁵ Para cada compuesto se realizaron varias diluciones con diferentes solventes de manera de obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

2.6. Difracción de Rayos X

Las medidas de los diferentes cristales obtenidos fueron realizadas en un difractor CCD Oxford Xcalibur, Eos, Gemini; con radiación de grafito monocromado $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Las intensidades de difracción de rayos X fueron colectadas (ω exploraciones con desplazamientos ϑ y κ). Integradas con el conjunto de programas CrysAlisPro.³⁶

Los parámetros de las celdas unitarias se obtuvieron mediante refinamiento de mínimos cuadrados (basado en los ajustes angulares para todas las reflexiones agrupadas con intensidades mayores de siete veces la desviación estándar de los errores de medida) usando CrysAlisPro. Los datos fueron corregidos empíricamente para la

absorción, empleando el método de exploración múltiple implementado en CrysAlisPro.³⁷

Las estructuras se resolvieron mediante el procedimiento de fase intrínseca implementado en SHELXT del conjunto de programas SHELX³⁸ y el modelo molecular desarrollado por ciclos alternados de métodos de Fourier y refinamiento de mínimos cuadrados de matriz completa con SHELXL³⁹ del mismo conjunto de programas. Los átomos de hidrógeno se localizaron estéreoquímicamente y refinaron con el modelo de conducción.



Figura 2.4. Difractómetro CCD Oxford Xcalibur Gemini

2.7. Cálculos computacionales

La Mecánica Cuántica se posicionó como la teoría necesaria para la descripción de partículas de dimensiones atómicas, desde inicios del siglo XX,⁴⁰ lo que implica el uso de metodologías basadas en ella para estudiar sistemas moleculares, teniendo un creciente interés en el campo de la química.

La química computacional como herramienta nos lleva al uso de diferentes programas computacionales dentro de los cuales, para el desarrollo de esta tesis y para la realización de los diferentes cálculos teóricos, se usó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)⁴¹ mediante el paquete de programas de Gaussian 03.⁴²

Las estructuras de los diferentes compuestos obtenidos fueron sometidas a una optimización de sus geometrías, con un nivel de teoría dado por el funcional de Truhlar M06-L⁴³, utilizando un set de bases de valencia triple zeta con funciones de polarización y difusas (def2-TZVPPD).^{44,45}

En la Teoría del Funcional de la Densidad, la energía de intercambio y correlación contiene la contribución de la parte no clásica de la interacción electrón-electrón y el error que resulta de reemplazar el funcional de la energía cinética de los electrones cuando éstos interactúan, por el funcional de la energía cinética de los electrones no interactuantes. Estos funcionales son, en sus expresiones más sencillas y primarias, dependientes de la densidad electrónica.

En los métodos de aproximación generalizada del gradiente (GGA, por sus siglas en inglés) los funcionales de correlación y de intercambio dependen, además de la densidad, del gradiente de la densidad. Esto conduce a una mejora en el cálculo de geometrías, las frecuencias y las densidades de carga, pero principalmente en las energías de enlace.

En los métodos meta-GGA los funcionales incluyen además la derivada segunda de la densidad electrónica (laplaciano). El M06-L se puede clasificar dentro de estos últimos.^{46,47}

El cálculo vibracional se llevó a cabo al mismo nivel de teoría con el que se hicieron las optimizaciones de la geometría, a los efectos de

verificar que las geometrías halladas correspondan con los mínimos de la superficie de energía potencial (esto es sin valores negativos de frecuencias en el cálculo de la matriz del Hessiano).⁴⁸ Este cálculo también se utilizó para asignar las frecuencias halladas a los modos normales de vibración obtenidos del espectro FTIR.

Finalmente se calcularon los espectros electrónicos mediante la base LanL2DZ (base doble zeta).⁴⁹⁻⁵¹

Capítulo 3. COMPLEJOS DE CROMO: $K_3[Cr(CN)_5NO]$ Y ALGUNOS DERIVADOS

3.1. Introducción

En este capítulo se estudian los complejos de cromo derivados del $K_3[Cr(CN)_5NO]$ por reacción con la 1,10-fenantrolina.

Además de las propiedades biológicas relevantes puntualizadas en capítulos anteriores sobre el óxido nítrico, la química de los complejos nitrosilados de cromo ha despertado interés renovado por una variedad de razones,⁵² entre las que puede destacarse la construcción de bloques de complejos con propiedades magnéticas interesantes.^{53,54}

Resulta interesante remarcar que el complejo $K_3[Cr(CN)_5NO]$, sintetizado por Griffith, Lewis y Wilkinson⁵⁵ presenta un electrón desapareado y en consecuencia la configuración electrónica es d^5 de bajo espín.⁵⁶

Para este complejo se reportó los espectros de infrarrojo, susceptibilidades magnéticas ($\mu=1,44$ MB a temperatura ambiente)⁵⁵ y estudios ESR; pero su estructura cristalina no fue completamente dilucidada debido a que no se pudieron determinar ciertas distancias como M-NO, a causa del desorden estructural. Más recientemente por técnicas de cristalización a bajas temperaturas se lograron obtener cristales de buena calidad para resolver completamente su estructura, pero como di-hidrato ($K_3[Cr(CN)_5NO].2H_2O$).⁵⁷

Cabe destacarse que el complejo $[Cr(NH_3)_5NO]^{2+}$ con distintos contraiones (Cl, Br, NO_3^- , ClO_4^-), muestran configuración electrónica

similar al anterior (d^5 de bajo espín), con un momento magnético experimental entre 1,6 y 2,0 MB medidos entre 1,2 y 20 K.⁵⁸ Este resultado confirma que el NO es un ligante de campo intenso.

La asignación de un estado de oxidación al centro metálico en los complejos nitrosilados de cromo fue debatido por mucho tiempo,⁵⁹ porque tales complejos pueden ser descritos como: $\text{Cr}^{\text{I}}\text{-NO}^+$, $\text{Cr}^{\text{II}}\text{-NO}$ o $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-NO}^-$; este inconveniente puede resolverse adoptando la notación de Enemark-Feltham,¹⁷ donde los complejos nitrosilados de metales de transición se designan como $\{\text{M}(\text{NO})\}^n$, donde n es la suma del número total de electrones en los orbitales π^* del ligando NO y los orbitales d del metal, como se explicó en la sección 1.3.1.

Resultan interesantes los trabajos realizados en complejos de cromo con ciclopentadienilo (Cp), en los que se centró la atención en la retrodonación π del enlace M-N-O y en la fotólisis del complejo.⁶⁰ Otros estudios relevantes de complejos organometálicos son los complejos del tipo $[\text{Cr}(\text{fen})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{dppz})(\text{fen})_2]^{3+}$ y $[\text{CrCl}_2\text{fen}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁶¹ por su potencial en terapia fotodinámica⁶² para el tratamiento del cáncer⁶³ y por las interacciones que presenta con algunas proteínas.

Motivados por los resultados descritos anteriormente para este tipo de complejos e intentando realizar un estudio innovador, se decidió sintetizar nuevos complejos de cromo a partir del $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$, en lugar de la síntesis con CrCl_3 u otros complejos de cromo con estados de oxidación superior. Esta estrategia nos llevó a obtener complejos nuevos del tipo $\text{X}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]$, con $\text{x}=\text{fenH}$ o K , resolver sus estructuras cristalinas y encarar estudios espectroscópicos de estos compuestos para obtener información adicional; la mayoría de los resultados experimentales fueron modelados por cálculos de química cuántica computacional.

3.2. Síntesis del $K_3[Cr(CN)_5NO]$ y algunos derivados con 1,10-fenantrolina

Para este línea de investigación resulta interesante ahondar en las propiedades espectroscópicas del complejo nitrosilado de cromo, tanto en las propiedades de enlace y electrónicas porque particularmente la mayoría de estos complejos presentan estados de oxidación del cromo inusualmente bajos Cr^I-NO^+ . Vinculado con esto interesa analizar cómo se comporta el enlace M-N-O, la retrodonación π del mismo y comparar con otros centros metálicos que presentan estados de oxidación superior. Es atractivo estudiar que ocurre con la distribución electrónica al sustituir los ligantes en el complejo, enfatizando en la sustitución de los ligandos fuertes y aceptores- π como el cianuro por un ligante bidentado como la 1,10-fenantrolina.

3.2.1. Síntesis del $K_3[Cr(CN)_5NO]$

Se sintetizó el complejo de $K_3[Cr(CN)_5NO]$ siguiendo la técnica reportada en la literatura.⁵⁵ Se adicionó 7 g (0,04417 mol) de $CrCl_3$ a una solución saturada de 20 g (0,3571 mol) de KOH, previamente enfriada a baño maría con hielo; a esta mezcla se le adicionó una solución saturada de 35 g (0,5385 mol) de KCN, esto produjo un precipitado el cual fue removido por filtración. A la solución filtrada se le adicionó 8 g (0,1151 mol) de $NH_2OH.HCl$ y se calentó a baño maría por dos horas. Luego se filtró y enfrió la solución, esta solución fría se agregó sobre 250 mL de etanol (95 %), el precipitado resultante se disolvió en la mínima cantidad de agua (realizar el procedimiento con etanol dos veces). Se obtuvieron 5 g (0,01520 mol, 34 %) de cristales con un color verde brillante, que responden al complejo de fórmula $K_3[Cr(CN)_5NO]$. A esta conclusión se llegó porque los espectros de infrarrojo de la sustancia obtenida concuerdan completamente con los reportados en la referencia bibliográfica.

Aunque aquí se ha descrito solamente la síntesis de este complejo, cabe resaltar que existe en la bibliografía un cierto número de estudios de caracterización espectroscópica, magnética y estructural del mismo de los que únicamente se hace referencia a los más relevantes.^{55,56,60,64}

3.2.2. Síntesis del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La preparación de este complejo se adaptó de las síntesis reportadas en la literatura para los complejos $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{fen})_2\text{F}_2]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁵ y $[\text{CrH}_2\text{OCl}(\text{fen})_2][\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.⁶⁶ Se disolvió 1 g ($3,039 \cdot 10^{-3}$ mol) de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$ en 50 mL de H_2O y se adicionó 1,204 g ($6,079 \cdot 10^{-3}$ mol) de 1,10-fenantrolina. Se calentó la solución a reflujo por una hora y luego se mantuvo la solución a 90 °C para adicionar 10 mL de HClO_4 0,01 M y se enfrió a 0 °C.

Se obtuvo un precipitado que fue disuelto en 5 mL de HCl 0,01 M a una temperatura de 40 °C, una vez disuelto se agregó una mezcla que contenía 5 mL de HCl 1 M y 1,200 g ($8,799 \cdot 10^{-3}$ mol) de ZnCl_2 , la mezcla finalmente fue llevada a reflujo a 60 °C durante una hora. Se enfrió a 0 °C y el precipitado filtrado fue disuelto en etanol para su recristalización por evaporación espontánea del solvente.

Los cristales verde esmeralda obtenidos responden a la fórmula $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo al estudio de difracción de rayos X (ver sección 3.3). La masa obtenida fue de 1,589 g ($1,578 \cdot 10^{-3}$ mol) que corresponde al 52 % de rendimiento.

3.2.3. Síntesis del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$

Para obtener el complejo del título se efectuaron algunas modificaciones a los procedimientos reportados en la literatura para

la síntesis del Cis-[Cr(2,2'-bipy)₂Cl₂](Cl)_{0.38}(PF₆)_{0.6}⁶⁷ y del [CrCl₂(fen)₂]Cl.⁶⁸

Se disolvió 1 g ($3,039 \cdot 10^{-3}$ mol) de K₃[Cr(CN)₅NO] en 50 mL de agua destilada y se adicionó 0,1192 g ($1,824 \cdot 10^{-3}$ mol) de zinc en polvo. Se dejó reaccionando la mezcla a reflujo durante 1 hora aproximadamente. Después se adiciono lentamente 1,204 g ($6,079 \cdot 10^{-3}$ mol) de 1,10-fenantrolina y se mantuvo la mezcla nuevamente a reflujo por 30 minutos más. La solución resultante se enfrió y el precipitado formado se filtró y posteriormente se disolvió en la mínima cantidad de etanol para su recristalización.

Por evaporación espontánea del solvente se formaron cristales color verde trébol que corresponden al complejo K[Cr(CN)₃fenNO].2fen.H₂O. Se obtuvieron 0,489 g ($6,030 \cdot 10^{-4}$ mol) del complejo, masa que concierne a un rendimiento del 20%.

3.3. Medidas de Difracción de rayos X de los complejos cristalizados

Las estructuras cristalinas de los complejos fenH[Cr(CN)₃fenNO].2fen.3H₂O y K[Cr(CN)₃fenNO].2fen.H₂O fueron resueltas por el método de difracción de rayos X de monocristal. De los cristales verdes obtenidos se eligieron los mejores para las medidas cristalográficas.

Todos los hidrógenos fueron localizados por una diferencia de mapa de Fourier y refinados en la posición encontrada. En la **Figura 3.1** se muestran las fotos de los cristales seleccionados para la difracción de cada complejo.

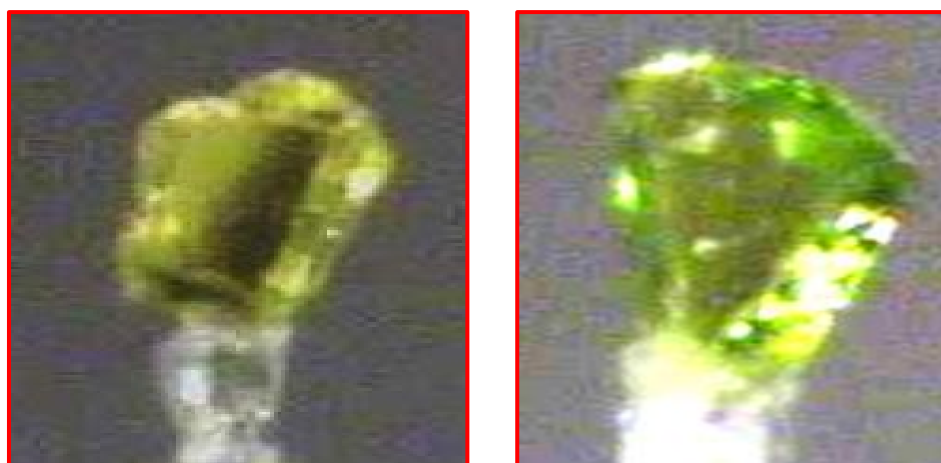


Figura 3.1. Fotos de los cristales elegidos para los complejos $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (izquierda) y $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Derecha)

3.3.1. Estructura cristalina del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Los datos de la estructura cristalina y la refinación se detallan en la **Tabla 3.1**. Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento observados por difracción de rayos X se muestran en las Tablas A1.1 y A1.2 del Anexo 1.

Los datos de refinación de rayos X muestran que el complejo cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P21/n$ con $a=7,0288(4) \text{ \AA}$, $b=41,167(2) \text{ \AA}$, $c=17,1650(8) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=91,110(6)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ y $Z=4$. La estructura fue resuelta a partir de 28565 reflexiones con $[I>2\sigma(I)]$ y refinada a un factor de acuerdo $R1=0,1335$.

Tabla 3.1. Datos del cristal y Resultado de refinamiento de la estructura del $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Formula Empírica	$\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{CrN}_{12}\text{O}_4$	
Peso Molecular	935,94	
Temperatura	293 (2) K	
Longitud de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo Espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Dimensiones de la celda Unidad	$a=7,0288 (4) \text{ \AA}$	$\alpha=90^\circ$
	$b = 41,167(2) \text{ \AA}$	$\beta=91,110 (6)^\circ$
	$c = 17,1650(8) \text{ \AA}$	$\gamma=90^\circ$
Volumen	$4965,8 (5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (Calculada)	$1,252 \text{ Mg/m}^3$	
Coefficiente de Absorción	$0,286 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1940	
Rango de Theta Para Colección de Datos	2,941 a 29,005°	
Rangos de Índice	$-9 \leq h \leq 9,$ $-54 \leq k \leq 51,$ $-23 \leq l \leq 20$	
Reflexiones Colectadas	28565	
Reflexiones Independientes	10899[R(int)=0,1169]	
Cumplimiento de Theta=25,242°	99,9 %	
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F^2	
Datos/Restricciones/Parámetros	10899/0/613	
Bondad del ajuste en F^2	1,057	
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0,1335,$ $wR2=0,3390$	
Indices R (Todos los Datos)	$R1=0,2942,$ $wR2=0,4266$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Mayor diferencia pico y hueco	$1,062 \text{ y } -0,405 \text{ e.\AA}^{-3}$	

La **Figura 3.2** muestra la estructura molecular del complejo. Se puede observar en esa figura que los tres ligantes cianuros que

permanecen en la esfera de coordinación del complejo están en la posición **mer** (formando un perímetro meridional), en consecuencia uno de los nitrógenos de la 1,10-fenantrolina se liga al metal central en posición axial y el otro nitrógeno en posición ecuatorial, puede apreciarse también que una de las fenantrolinas y el ion fenantrolonio (que contiene solo uno de los nitrógenos protonados) está casi eclipsado y están paralelos entre sí. Las moléculas de agua forman puentes de hidrógeno con los nitrógenos de la fenantrolina que están casi paralelos, el nitrógeno no protonado del ion fenantrolonio participa de esos puentes de hidrógeno. La fenantrolina no paralela (perpendicular a las otras dos) no forma puentes de hidrógeno con la molécula de agua.

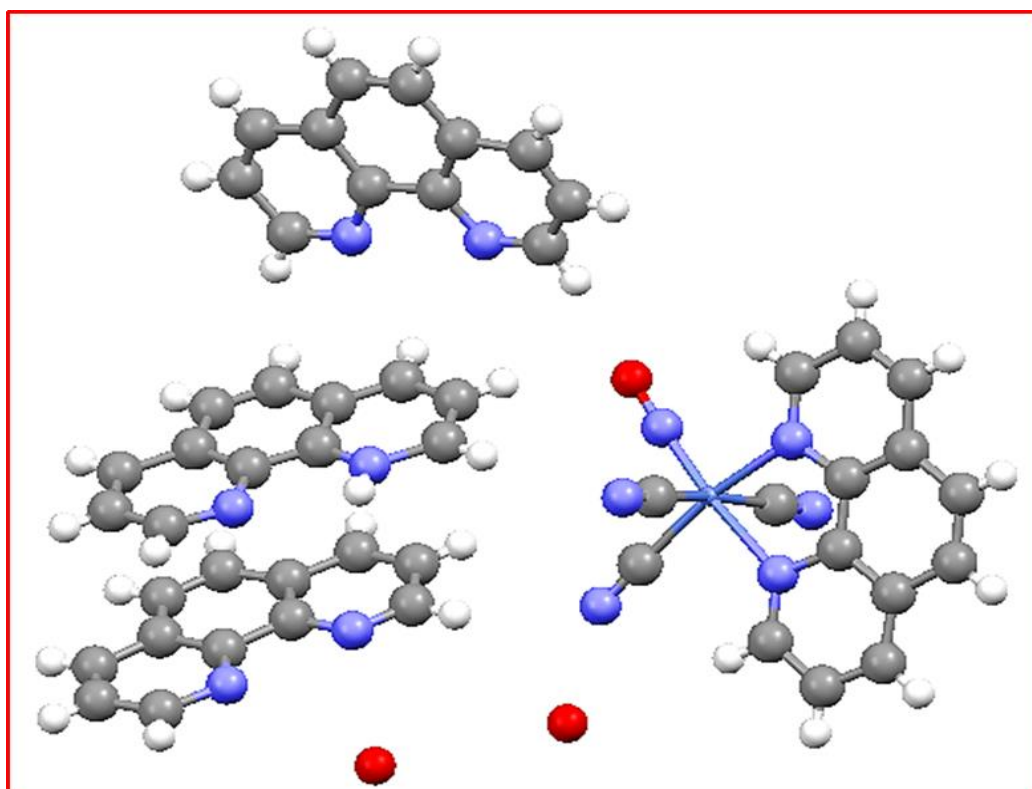


Figura 3.2. Estructura molecular del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La **Figura 3.3** muestra la celda unidad del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

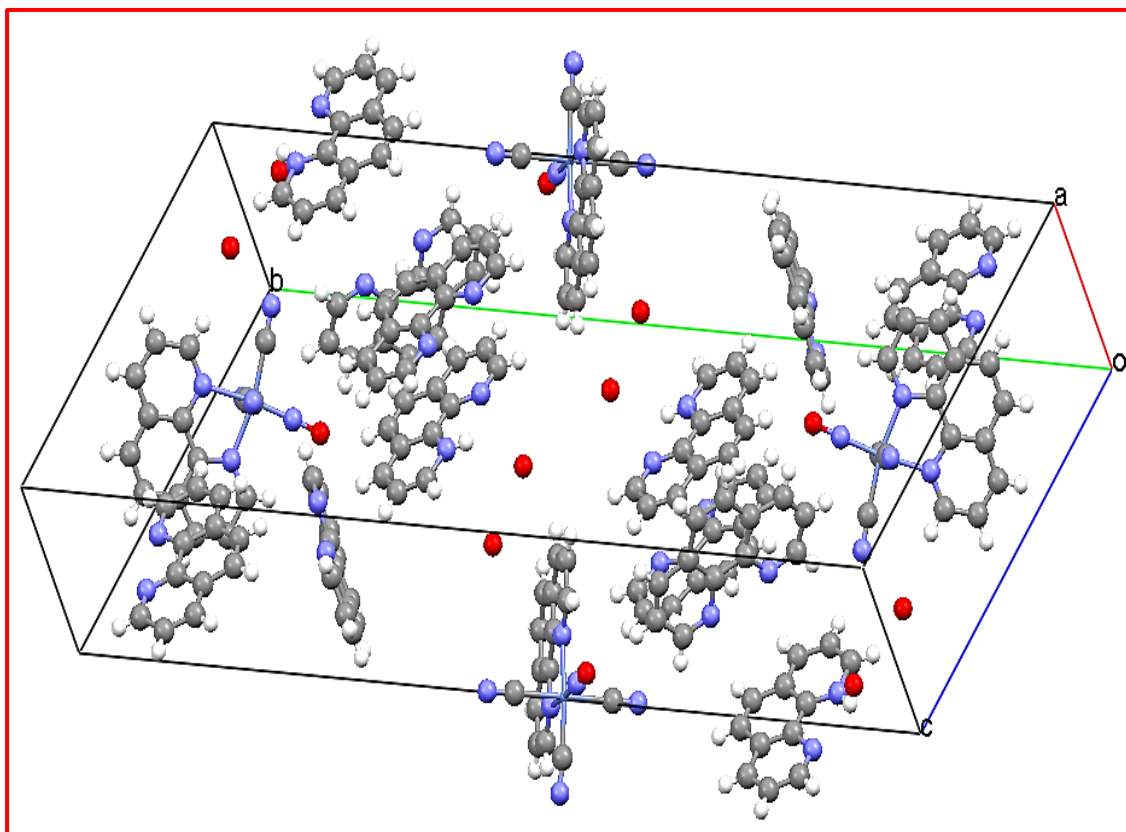


Figura 3.3. Celda unidad del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.3.2. Estructura cristalina del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$

Los datos de la estructura cristalina y de refinación se detallan en la **Tabla 3.2**. Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento observados se muestran en las Tablas A1.3 y A1.4 del Anexo 1.

Tabla 3.2. Datos de la estructura y del refinamiento del $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$.

Formula Empírica	$C_{39}H_{26}CrKN_{10}O_2$	
Peso Molecular	757,80	
Temperatura	293 (2) K	
Longitud de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo Espacial	P b c m	
Dimensiones de la celda Unidad	a=10,2608 (3) Å	$\alpha=90^\circ$
	b =17,5058(6) Å	$\beta=90^\circ$
	c = 19,8482 (7) Å	$\gamma=90^\circ$
Volumen	3565,2 (2) Å ³	
Z	4	
Densidad (Calculada)	1,412 Mg/m ³	
Coeficiente de Absorción	0,489 mm ⁻¹	
F(000)	1556	
Rango de Theta Para Colección de Datos	3,059 a 29,037°	
Rangos de Índice	-12<=h<=11, -20<=k<=23, -25<=l<=15	
Reflexiones Colectadas	17495	
Reflexiones Independientes	4213[R(int)=0,0525]	
Cumplimiento de Theta=25,242°	99,7 %	
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	4213/0/329	
Bondad del ajuste en F ²	1,046	
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1=0,0537, wR2=0,1164	
Indices R (Todos los Datos)	R1=0,0886, wR2=0,1316	
Coeficiente de Extinción	n/a	
Mayor diferencia pico y hueco	0,258 y -0,565 e.Å ⁻³	

El complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$ cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Pbcm con a=10,268(3) Å, b=17,5058(6) Å, c =19,8482(7) Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y Z=4. La estructura

fue resuelta a partir de 17495 reflexiones con $[I > 2\sigma(I)]$ y refinada a un factor de acuerdo $R1=0,0537$. La **Figura 3.4** muestra la estructura molecular del complejo, puede observar que el ligando fenantrolina ingresa a la esfera de coordinación de igual manera que en el complejo descrito en la figura 3.2, es decir, uno de los nitrógenos de la fenantrolina se coordina al metal en posición axial y el otro en posición ecuatorial.

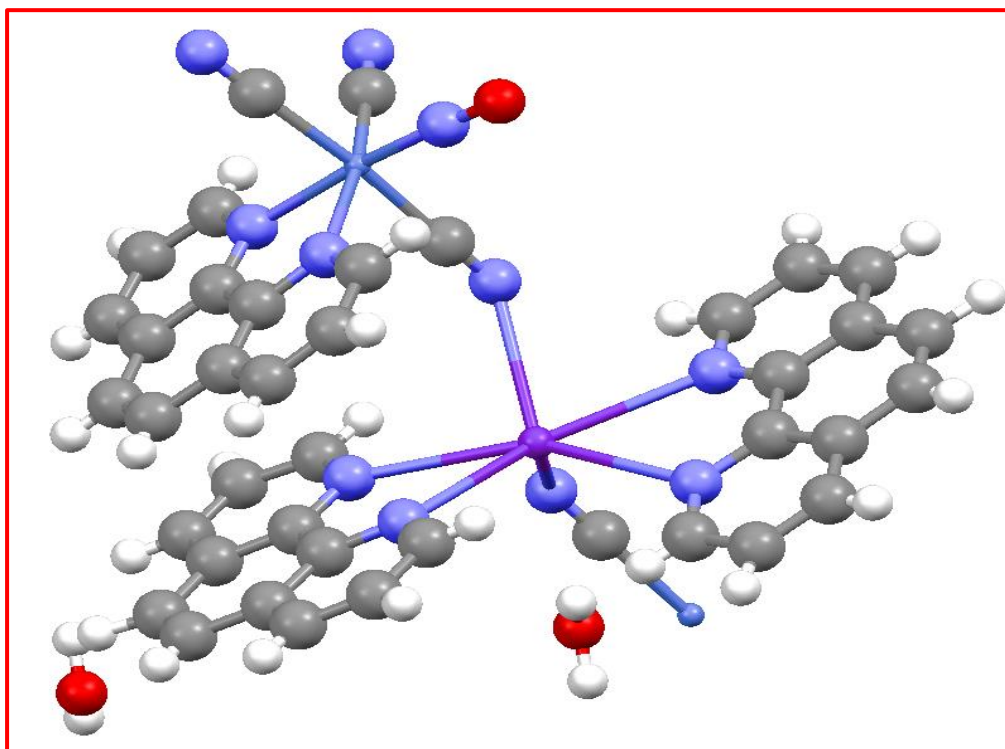


Figura 3.4. Estructura molecular del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$

La **Figura 3.5** muestra el empaquetamiento de la celda unitaria, este empaquetamiento está dominado por las fenantrolinas que se apilan paralelamente al plano ab del cristal, tanto para las fenantrolinas libres como las coordinadas al cromo (I). Puede apreciarse en las figuras 3.4 Y 3.5 que los iones potasios se coordinan octaédricamente con dos fenantrolinas y dos cianuros de los complejos del cromo vecino.

Los que se orientan con los NO de manera antiparalela. Éstos están enlazados a través de los cianuros coordinados a iones potasio, formando cadenas alternadas de octaedros de potasio del complejo de cromo a lo largo del eje c de la celda unidad.

Las uniones entre los cianuros de los complejos de cromo vecinos y potasio se ven reforzados por puentes de hidrogeno de una de las moléculas de agua que enlazan a cada uno de los cianuros de los complejos vecinos.

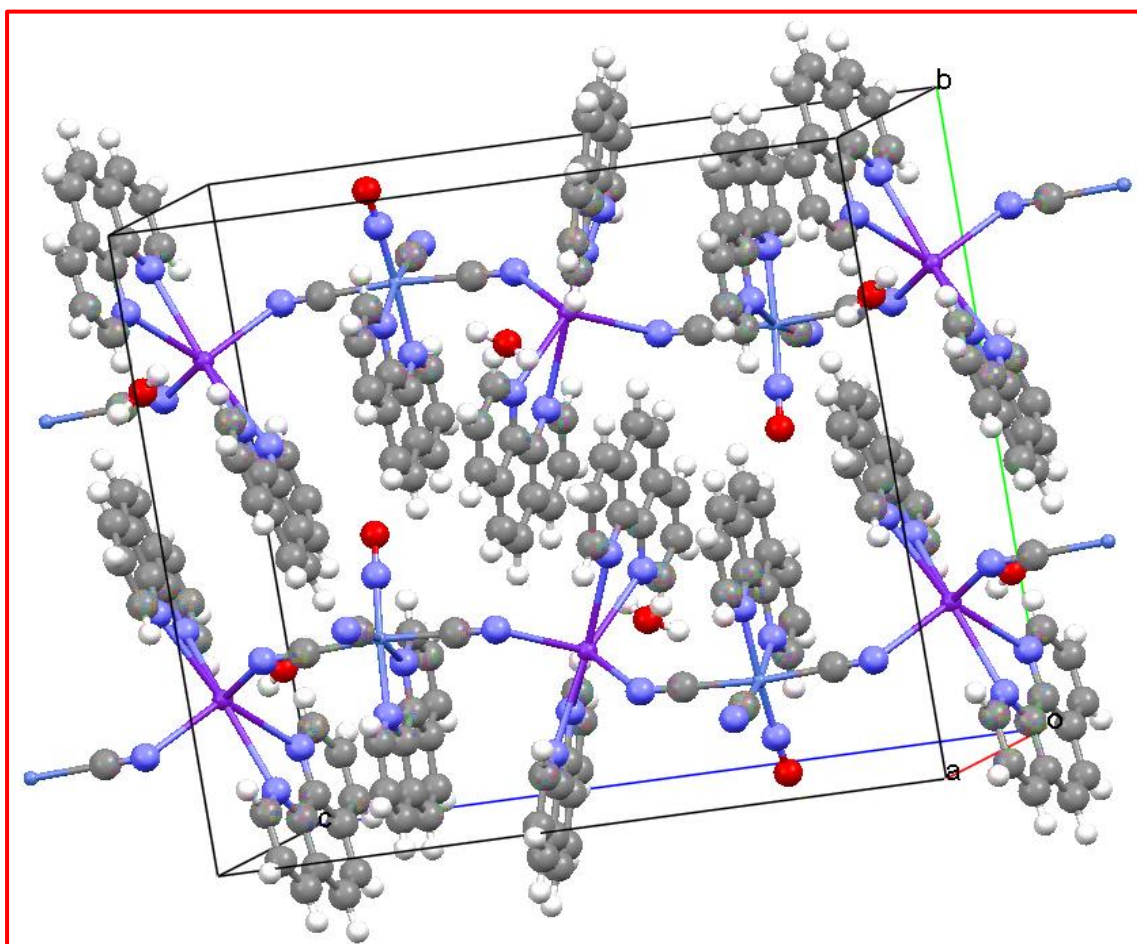


Figura 3.5. Celda unidad del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$

3.4. Espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman

Los espectros de infrarrojo de las muestras en polvo en forma de pastillas de bromuro de potasio fueron obtenidos en el rango 4000-

400 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros Raman de las muestras sólidas en polvo fueron medidas en el rango 3500-60 cm^{-1} .

La asignación de las bandas se efectuó teniendo en cuenta la región donde suelen aparecer los modos vibracionales tradicionales y la relación de intensidades relativas en los espectros de infrarrojo y Raman, por ejemplo, las frecuencias de estiramiento C-N se identifican en los complejos de metales de transición porque aparecen como bandas agudas de mediana intensidad tanto en infrarrojo como Raman en el rango de 2200-2000 cm^{-1} .⁶⁹ Los modos de estiramiento NO que aparecen en el rango de 2000-1500 cm^{-1} son fáciles de identificar, porque las bandas son muy intensas y anchas en infrarrojo y muy débiles en Raman.

Las asignaciones de las bandas se confirman con los resultados de los cálculos computacionales que se efectuó para el anión $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$ y para la fenantrolina protonada (fenH), según se indicó en la sección 2.7. En algunos casos, solo a través del método de cálculos se puede proponer una asignación tentativa. Para los cálculos DFT de los complejos $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.\text{H}_2\text{O}$, se empleó el método M06-L⁴³ y la base LANL2DZ,⁷⁰ tanto para la optimización de la geometría como para el cálculo de frecuencias.

3.4.1. Espectros infrarrojo y Raman del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.3\text{H}_2\text{O}$

La **Figura 3.6** muestra los espectros infrarrojo y Raman superpuestos del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.3\text{H}_2\text{O}$.

Las bandas de estiramiento N-H de la fenantrolina $(\text{N-H})_{\text{fen}}$ y estiramientos O-H $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$ se superponen en la región de los 3500 cm^{-1} . Se asigna la banda en 3477 cm^{-1} al $\nu_{(\text{N-H})_{\text{fen}}}$ con la ayuda del

cálculo vibracional efectuado para ese modo vibracional. Se asignan, entonces, las banda en 3519 y 3396 cm^{-1} a los modos de estiramientos O-H del agua; cabe esperarse que estas bandas aparezcan a números de onda relativamente bajos, debido a los puentes de hidrógeno que estas forman, de acuerdo a lo descrito en la sección 3.3.

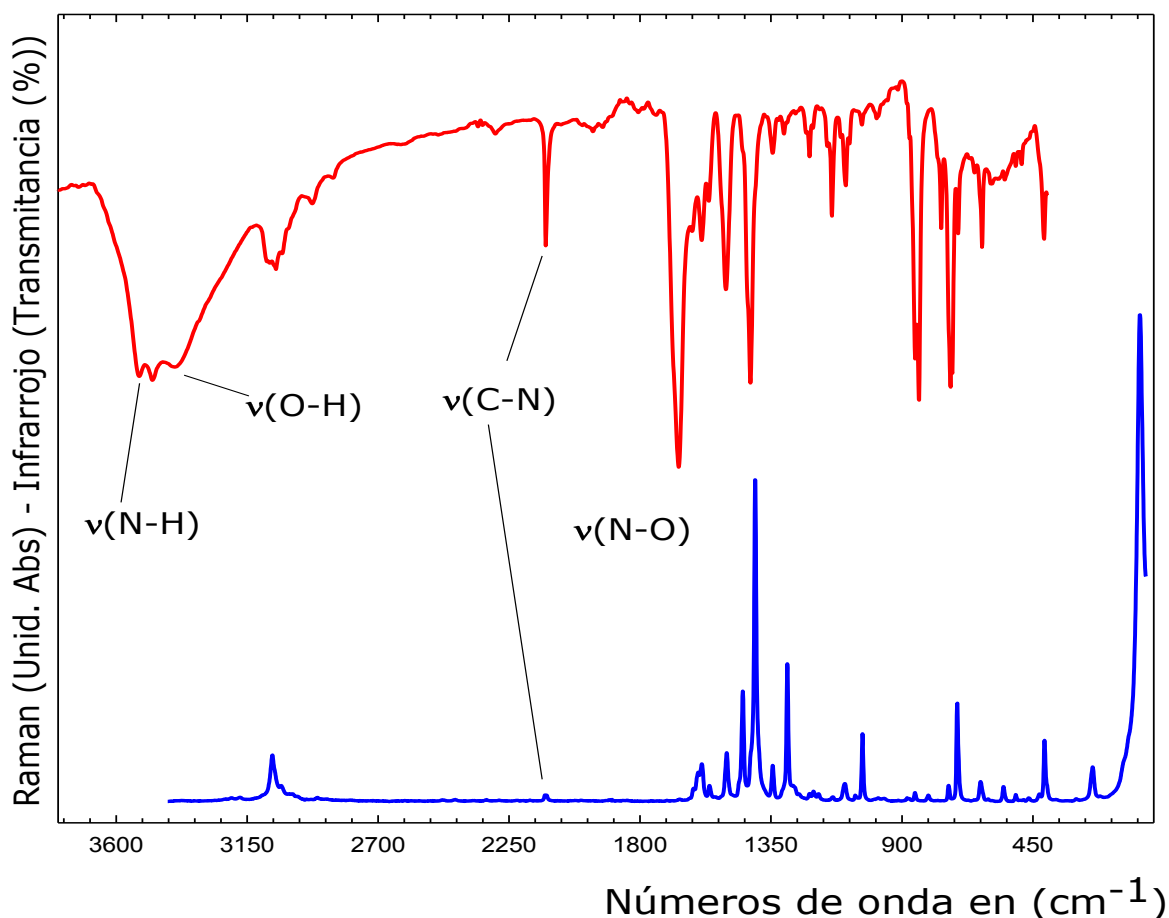


Figura 3.6. Espectro infrarrojo (Color Rojo) y Raman (Color azul) del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

De acuerdo al resultado de los cálculos se predice estiramientos C-H de los anillos aromáticos de la fenantrolina ligada a cromo en la región 3266 y 3216 cm^{-1} . Estas bandas no se observan experimentalmente ni por infrarrojo ni Raman en esta región, los

estiramientos C-H (ν_{C-H}) aparecen experimentalmente a una frecuencia algo inferior en la región de 3086 a 3032 cm^{-1} . La **Tabla 3.3** reúne los números de onda de los espectros de infrarrojo y Raman experimentales y calculados con las asignaciones correspondientes.

Tabla 3.3. Frecuencias (cm^{-1}) experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.3\text{H}_2\text{O}$.

IR Exp. (cm^{-1})	Cálculos			Raman Exp. (cm^{-1})	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias (cm^{-1})	Actividad Raman		
3519-3477	236,1	3427	87,51		ν_{C-N} fenH
3396	----	----	----	----	ν_{O-H} H ₂ O
	27,52	3266	672,5		ν_{EF} C-H AA'
	65,42	3265	246,3		ν_{CF} C-H AA'
	6,96	3249	358,8		ν_{CF} C-H AA'
	25,13	3248	262,8		ν_{CF} C-H AA'
	46,47	3224	441,7		ν_{EF} C-H B
	14,81	3216	242,1		ν_{CF} C-H AA' B
3086	56,80	3215	448,7	3064	ν_{EF} C-H AA' B
3053	10,07	3201	248,0	3032	ν_{CF} C-H B
	0,5290	2094	1096	2127	ν_{EF} C-N cianuros
2124	66,14	2089	49,65		ν_{CF} C-N cianuros
2112	33,78	2087	804,4	2120	ν_{C-N} cianuros
	4,198	1682	138,8		ν_S C-C AA' B, $\delta_{H-C-C-H}$ B
	0,9366	1652	344,2		ν_{CF} C-C AA', $\delta_{H-C-C-H}$ AA', ν_{C-N} fen AA' B
1667	483,8	1629	123,6	1663	ν_{N-O} , $\delta_{H-C-C-H}$ AA', $\rho_{H-C-C-H}$ AA', ρ_{C-C-C} AA'
1621	717,0	1625	200,4	1617	ν_{N-O} , $\delta_{H-C-C-H}$ AA', ν_{C-C} AA'

1588	161,2	1616	382,9	1588	VN-O, $\delta_{H-C-C-H}$ AA', VC-C AA', $\rho_{H-C-C-H}$ B
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
1563	32,31	1560	147,7	1561	δ_{C-C-H} AA' B
1524	16,02	1540	19,49		$\rho_{H-C-C-H}$ AA' B
1506	3,366	1515	2046	1502	VC-C B, $\rho_{H-C-C-H}$ AA'
	18,58	1483	145,0		$\rho_{H-C-C-H}$ AA'
	46,87	1477	11,76	1461	$\rho_{H-C-C-H}$ AA' B
1449	60,70	1460	7,511	1447	$\rho_{H-C-C-H}$ AA' B
1432	8,122	1397	32,84	1420	δ_{H-C-N} AA', $\delta_{H-C-C-H}$ B, VC-N AA'
1421	5,155	1395	22,54	1405	VAs C-C AA' B, $\delta_{H-C-C-H}$ AA' B
1344	0,8508	1373	356,5	1344	VC-N AA', VC-C B, $\delta_{H-C-C-H}$ B
1305	0,5400	1308	0,5499	1311	$\delta_{H-C-C-H}$ AA' B
	0,7844	1278	72,83	1294	δ_{C-C-C} B, $\rho_{H-C-C-H}$ AA' B
1230	3,880	1275	10,45	1267	$\rho_{H-C-C-H}$ B, $\delta_{H-C-C-H}$ AA', VC-C B
1218	2,274	1258	45,53	1218	$\delta_{H-C-C-H}$ AA' B
1206	4,290	1201	3,066	1205	$\delta_{H-C-C-H}$ AA' B
	20,26	1191	1,930	1187	$\delta_{H-C-C-H}$ AA'
1158	16,99	1133	22,75		$\delta_{H-C-C-H}$ AA' B
1141	5,117	1126	13,87		ρ_{C-C-C} B, $\delta_{H-C-C-H}$ AA' B
1112	0,3672	1084	395,4	1096	$\delta_{H-C-C-H}$ AA'
1092	5,010	1060	0,9081	1060	$\delta_{CF C-C-C}$ AA', ρ_{C-C-C} B, $\delta_{CF C-N-C}$ AA'
1080	0,3631	1044	1,827		$\tau_{H-C-C-H}$ AA' B
1038	1,633	1041	3,840	1036	$\tau_{H-C-C-H}$ AA'
	0,0155	1028	11,13		$\tau_{H-C-C-H}$ B
	0,6193	1003	1,989		$\tau_{H-C-C-H}$ A'

986	1,662	988	0,7925		$\tau_{H-C-C-H A}$
	0,6815	928	63,92		$\delta_{CF C-C-N AA'}$, $\rho_{H-C-C-H B}$
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	131,8	900	1,881		$\omega_{H-C-C-H AA' B}$
885	2,185	898	68,29		$\delta_{CF C-C-N AA'}$, $\nu_{Cr-N fen}$, $\delta_{C-C-C AA' B}$
875	0,0011	865	12,32		$\tau_{H-C-C-H AA' B}$, $\tau_{C-C-C AA' B}$
855	0,0455	841	0,0663	856	$\tau_{H-C-C-H AA'}$
842	25,34	823	0,0064		$\omega_{H-C-C-H AA'}$, $\omega_{H-C-C-H B}$
765	54,73	763	1,576		$\omega_{H-C-C-H AA' B}$, $\omega_{C-N-C AA'}$, $\omega_{N-Cr-N fen}$, $\omega_{C-C-C AA' B}$
740	4,845	752	345,1	741	$\nu_{S Cr-N fen}$, $\delta_{C-C-C AA'}$, $\delta_{C-C-C-N AA'}$, $\delta_{H-C-C-H A}$
734	6,320	748	32,62		$\delta_{C-C-C B}$, $\delta_{C-C-N AA'}$
728	8,290	668	30,13		$\delta_{C-N-C AA'}$, $\delta_{C-C-C AA'}$
707	0,0226	646	1,774	710	$\tau_{H-C-C-H AA' B}$, $\tau_{C-N-C AA'}$
631	4,554	623	94,53	630	ν_{Cr-N} , ω_{C-Cr-C}
	1,188	606	2,344		$\tau_{H-C-C-H AA' B}$, ω_{Cr-N-O}
625	1,444	602	54,68		δ_{Cr-N-O} , $\rho_{\text{Todos los anillos de fen}}$
596	0,1862	571	8,916		$\delta_{C-C-C B}$, $\delta_{N-C-C-N fen}$, δ_{N-Cr-N}
547	0,0186	570	0,0174	551	$\tau_{H-C-C-H AA' B}$
	2,901	530	0,0234		$\tau_{AA' B}$
509	1,880	519	1,567	509	$\rho_{H-C-C-H B}$
490	5,033	502	2,576		$\rho_{H-C-C-H AA' B}$

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		$\delta_{C-C-C AA' B}$
	0,0093	473	0,1259		$\tau_{H-C-C-H AA'}$
	0,0986	449	9,525		τ Todos los anillos de fen
	7,468	439	61,84	428	$\delta_{C-C-C B,}$ $\nu_{S Cr-N}$
412	18,20	410	2,142	410	ω_{C-Cr-C}
	40,24	406	13,18	401	δ_{C-Cr-C}
	30,80	399	25,96		τ_{C-Cr-C}
	13,03	388	8,833		τ_{C-Cr-C}
	44,31	355	25,08		$\delta_{C-Cr-C,}$ $\omega_{H-C-C-H AA' B}$
	9,514	348	0,5785		$\nu_{As Cr-C}$
	2,876	343	12,06		$\tau_{C-Cr-C,}$ $\omega_{H-C-C-H AA'}$
	2,992	323	2,860		$\nu_{S Cr-C}$
	1,791	321	2,051		τ Todos los anillos de fen, ρ_{C-Cr-C}
	2,780	303	20,90		$\rho_{AA'}$
	0,0552	273	0,2238		$\tau_{C-Cr-C,}$ $\tau_{AA' B}$
	5,700	239	1,088	245	$\tau_{AA' B}$
	0,1174	221	2,518		$\nu_{Cr-N A'},$ $\rho_{AA'}$
	0,6013	210	1,222		$\nu_{Cr-N A,}$ $\rho_{AA'}$
	0,2186	189	3,534		$\omega_{AA' B,}$ τ_{C-N}
	0,0157	172	0,0011	142	$\tau_{AA' B}$
	16,95	119	9,757	121	$\omega_{Cr-C-N,}$ $\rho_{AA' B}$
	1,004	93	8,189		$\rho_{Cr-C-N,}$ $\omega_{AA' B}$
	22,42	83	2,987		$\rho_{Cr-N-O,}$ ρ_{Cr-C-N}
	14,62	81	6,709	83	$\omega_{AA'},$ $\tau_{Cr-C-N,}$ ρ_{Cr-C-N}

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	12,83	80	5,653		ω_{Cr-C-N} , $\rho_{AA'}$, ρ_{Cr-N-O}
	0,0242	72	41,34		τ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-N-O}
	4,666	61	10,37		ρ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-N-O} , $\rho_{AA'B}$
	0,1456	53	20,47		$\tau_{AA'B}$, ρ_{Cr-C-N}
	1,106	46	7,337		τ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-N-O} , $\tau_{AA'}$

A= anillo con nitrógeno en posición ecuatorial, **A'**= anillo con nitrógeno en posición axial, **B**= anillo sin nitrógeno, **As**= antisimétrico, **S**= simétrico, **EF**=en fase, **CF**= en contra fase.

El análisis de las vibraciones de los C-N ecuatoriales amerita una atención especial. Las vibraciones de los cianuros opuestos están acopladas mientras que la vibración del tercer cianuro vibra en forma independiente, de acuerdo a los resultados de los cálculos efectuados. La **Figura 3.7** reproduce los tres modos vibracionales de los $\nu(C-N)$.

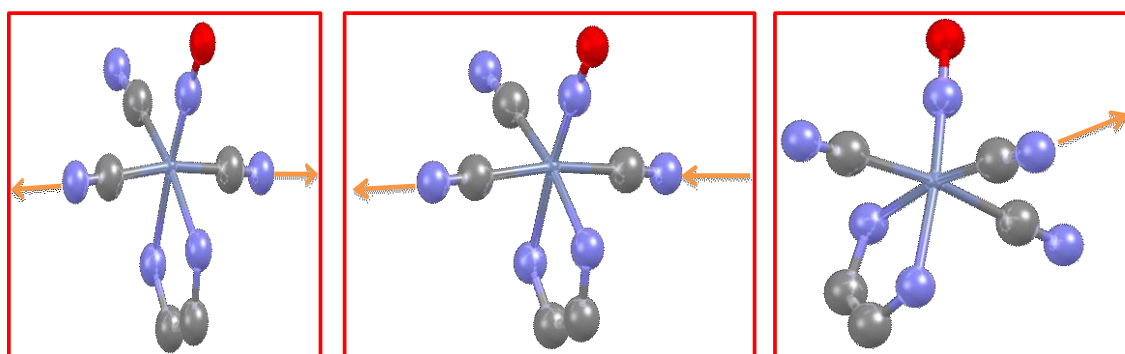


Figura 3.7. Modos vibracionales $\nu(C-N)$ ecuatoriales.

La **Tabla 3.4** muestra los números de onda, intensidades relativas de infrarrojo y Raman y las asignaciones previstas por el cálculo. Parece

natural que las vibraciones de los C-N opuestos que vibran en fase (simétrica) presenten importante intensidad en Raman y poca intensidad en infrarrojo, lo opuesto ocurre para la vibración en contrafase; el cianuro que vibra en forma independiente presenta tanto actividad infrarrojo como Raman. De este análisis entonces cabe esperar dos bandas en infrarrojo y tres en Raman.

Tabla 3.4. Números de onda, intensidades de infrarrojo y Raman y asignaciones previstas por los cálculos DFT para las vibraciones $\nu(\text{C-N})_{ec}$

IR Exp. (cm^{-1})	Cálculos			Raman Exp. (cm^{-1})	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias (cm^{-1})	Actividad Raman		
----	0,529	2093	1096	2127	$\nu(\text{CN})_{opuestos}$ en fase
2124	66,13	2088	49,6	----	$\nu(\text{CN})_{opuestos}$ en contrafase
2112	33,77	2086	804	2120	$\nu(\text{CN})_{Solo}$

El espectro de infrarrojo muestra una banda $\nu(\text{C-N})$ principal de mediana intensidad en 2124 cm^{-1} y un hombro débil a 2112 cm^{-1} . El espectro Raman correspondiente muestra dos bandas muy próximas entre sí a 2127 y 2120 cm^{-1} , de muy baja intensidad. Como los tres modos vibracionales predichos en los cálculos muestran intensidades diferentes, se han podido asignar las bandas $\nu(\text{C-N})$ convenientemente (ver Tabla 3.4).

El modo $\nu(\text{N-O})$ experimental, aparece claramente en infrarrojo como una banda muy intensa y ancha en 1667 cm^{-1} . La vibración Raman correspondiente aparece muy débil 1663 cm^{-1} .

Las bandas comprendidas en la región $1650\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ corresponden principalmente a los modos vibracionales de la fenantrolina ligada al Cr(I), -fenantrolonio y fenantrolina libre. Los modos involucrados en

estas vibraciones son: estiramientos $\nu(\text{C-C})$ de los anillos, $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{H-C-C-H})$, $\delta(\text{H-C-N})$, $\delta(\text{C-C-C})$ y otros.

En la región comprendida entre $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aparecen los modos vibracionales $\delta(\text{M-N-O})$ y $\nu(\text{M-N})$. Estos dos modos vibracionales tienen un comportamiento diferencial respecto de sus intensidades infrarrojo y Raman que permiten proponer asignaciones. Los modos $\delta(\text{M-N-O})$ aparecen intensos en infrarrojo y débiles en Raman, mientras que los modos $\nu(\text{M-N})$ se comportan en sentido inverso, es decir aparecen intensos en Raman y débiles en infrarrojo.

Siguiendo este comportamiento puede asignarse la banda $\nu(\text{Cr-N})$ a la que aparece como una banda relativamente intensa en 630 cm^{-1} por Raman y como un hombro a 631 cm^{-1} por infrarrojo. Se asigna $\delta(\text{Cr-N-O})$ a la banda que aparece como relativamente intensa en 625 cm^{-1} y que no se observa por espectroscopia Raman.

3.4.2. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$

Los espectros de infrarrojo y Raman superpuestos del complejo $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$ se muestran en la **Figura 3.8** (se señalan algunas asignaciones relevantes).

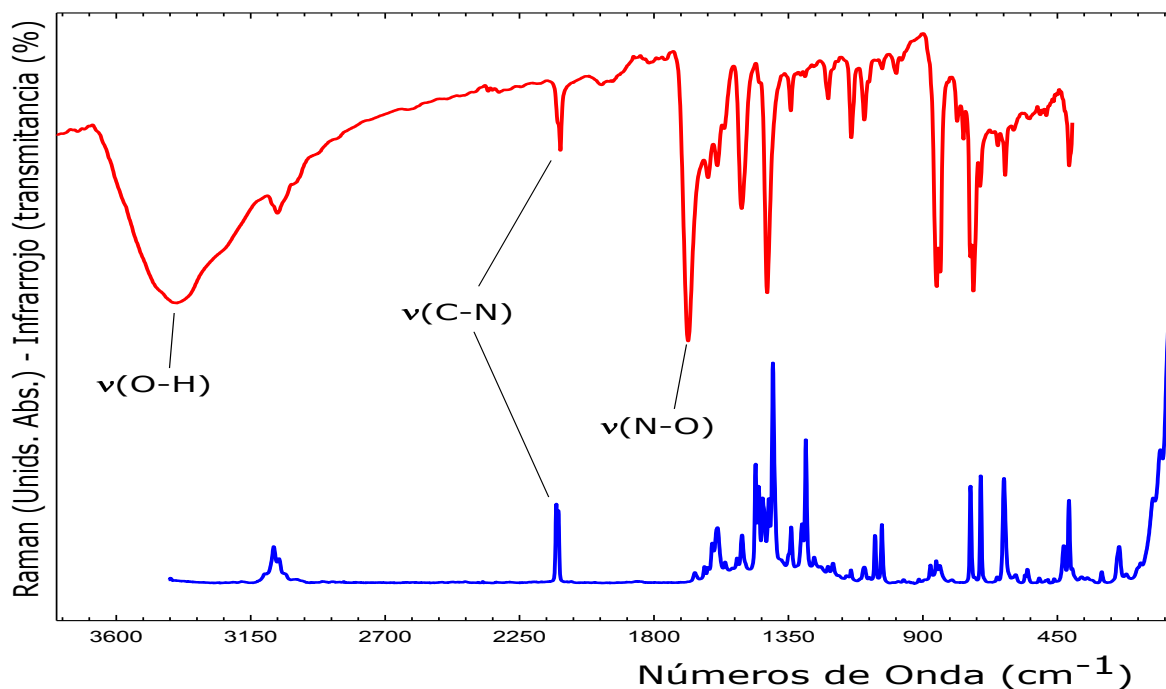


Figura 3.8. Espectro infrarrojo (Color Rojo) y Raman (Color azul) del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$

La asignación de las bandas vibracionales se muestran en la **Tabla 3.5**, conjuntamente con los valores calculados.

Tabla 3.5. Frecuencias experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
3406	----	----	----	----	VO-H H ₂ O
	27,52	3266	672,5		VEF C-H AA'
	65,42	3265	246,3		VCF C-H AA'
	6,96	3249	358,8		VCF C-H AA'
3241	25,13	3248	262,8		VCF C-H AA'
	46,47	3224	441,7	3104	VEF C-H B
	14,81	3216	242,1	3074	VCF C-H AA'B
	56,80	3215	448,7	3056	VEF C-H AA'B
3063	10,07	3201	248,0	3051	VCF C-H B
2124	0,5290	2094	1096	2127	VEF C-N cianuros

2113	66,14	2089	49,65	2120	VCF C-N cianuros
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	33,78	2087	804,4		VC-N cianuros
	4,198	1682	138,8		VEF C-C AA' B, δH-C-C-H B
	0,9366	1652	344,2		VCF C-C AA', δH-C-C-H AA', VC-N fen AA' B
1687	483,8	1629	123,6	1664	VN-O, δH-C-C-H AA', ρH-C-C-H AA', ρC-C-C AA'
1620	717,0	1625	200,4	1620	VN-O, δH-C-C-H AA', VC-C AA'
	161,2	1616	382,9	1606	VN-O, δH-C-C-H AA', VC-C AA', ρH-C-C-H B
1588	32,31	1560	147,7	1588	δC-C-H AA' B
1565	16,02	1540	19,49	1562	ρ H-C-C-H AA' B
	3,366	1515	2046	1522	VC-C B, ρH-C-C-H AA'
1507	18,58	1483	145,0	1506	ρH-C-C-H AA'
	46,87	1477	11,76	1460	ρH-C-C-H AA' B
1450	60,70	1460	7,511	1450	ρH-C-C-H AA' B
	8,122	1397	32,84	1436	δH-C-N AA', δH-C-C-H B, VC-N AA'
1421	5,155	1395	22,54	1416	VAs C-C AA' B, δH-C-C-H AA' B
	0,8508	1373	356,5	1402	VC-N AA', VC-C B, δH-C-C-H B
1342	0,5400	1308	0,5499	1341	δH-C-C-H AA' B
	0,7844	1278	72,83	1304	δC-C-C B, ρH-C-C-H AA' B
	3,880	1275	10,45	1292	ρH-C-C-H B, δH-C-C-H AA', VC-C B

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	2,274	1258	45,53	1265	$\delta_{H-C-C-H} AA' B$
1218	4,290	1201	3,066	1218	$\delta_{H-C-C-H} AA' B$
	20,26	1191	1,930	1200	$\delta_{H-C-C-H} AA'$
1140	16,99	1133	22,75	1141	$\delta_{H-C-C-H} AA' B$
	5,117	1126	13,87		$\rho_{C-C-C} B,$ $\delta_{H-C-C-H} AA' B$
1096	0,3672	1084	395,4	1096	$\delta_{H-C-C-H} AA'$
1079	5,010	1060	0,9081	1079	$\delta_{CF} C-C-C AA',$ $\rho_{C-C-C} B,$ $\delta_{CF} C-N-C AA'$
	0,3631	1044	1,827	1061	$\tau_{H-C-C-H} AA' B$
1038	1,633	1041	3,840	1038	$\tau_{H-C-C-H} AA'$
	0,0155	1028	11,13		$\tau_{H-C-C-H} B$
	0,6193	1003	1,989		$\tau_{H-C-C-H} A'$
988	1,662	988	0,7925	965	$\tau_{H-C-C-H} A$
	0,6815	928	63,92	914	$\delta_{CF} C-C-N AA',$ $\rho_{H-C-C-H} B$
	131,8	900	1,881		$\omega_{H-C-C-H} AA' B$
	2,185	898	68,29	875	$\delta_{CF} C-C-N AA',$ $\nu_{(Cr-N)fen},$ $\delta_{C-C-C} AA' B$
854	0,0011	865	12,32	856	$\tau_{H-C-C-H} AA' B,$ $\tau_{C-C-C} AA' B$
842	0,0455	841	0,0663	844	$\tau_{H-C-C-H} AA'$
	25,34	823	0,0064		$\omega_{H-C-C-H} AA',$ $\omega_{H-C-C-H} B$
786	54,73	763	1,576		$\omega_{H-C-C-H} AA' B,$ $\omega_{C-N-C} AA',$ $\omega_{N-Cr-N} fen,$ $\omega_{C-C-C} AA' B$
764	4,845	752	345,1		$\nu_{S} Cr-N fen,$ $\delta_{C-C-C} AA',$ $\delta_{C-C-C-N} AA',$ $\delta_{H-C-C-H} A$
741	6,320	748	32,62	741	$\delta_{C-C-C} B,$ $\delta_{C-C-N} AA'$
730	8,290	668	30,13	726	$\delta_{C-N-C} AA',$ $\delta_{C-C-C} AA'$

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
700	0,0226	646	1,774	706	$\tau_{H-C-C-H} AA' B,$ $\tau_{C-N-C} AA'$
632	4,554	623	94,53	630	$\nu_{Cr-NO},$ ω_{C-Cr-C}
	1,188	606	2,344		$\tau_{H-C-C-H} AA' B,$ ω_{Cr-N-O}
625	1,444	602	54,68	623	$\delta_{Cr-N-O},$ ρ Todos los anillos de fen
	0,1862	571	8,916	589	$\delta_{C-C-C} B,$ $\delta_{N-C-C-N}$ fen, δ_{N-Cr-N}
	0,0186	570	0,0174	559	$\tau_{H-C-C-H} AA' B$
	2,901	530	0,0234	551	$\tau_{AA' B}$
	1,880	519	1,567	511	$\rho_{H-C-C-H} B$
	5,033	502	2,576		$\rho_{H-C-C-H} AA' B,$ $\delta_{C-C-C} AA' B$
	0,0093	473	0,1259		$\tau_{H-C-C-H} AA'$
	0,0986	449	9,525		τ Todos los anillos de fen
	7,468	439	61,84	428	$\delta_{C-C-C} B,$ $\nu_{S} Cr-N$
411	18,20	410	2,142	410	ω_{C-Cr-C}
403	40,24	406	13,18		δ_{C-Cr-C}
	30,80	399	25,96	400	τ_{C-Cr-C}
	13,03	388	8,833		τ_{C-Cr-C}
	44,31	355	25,08	369	$\delta_{C-Cr-C},$ $\omega_{H-C-C-H} AA' B$
	9,514	348	0,5785	349	$\nu_{As} Cr-C$
	2,876	343	12,06		$\tau_{C-Cr-C},$ $\omega_{H-C-C-H} AA'$
	2,992	323	2,860		$\nu_{S} Cr-C$
	1,791	321	2,051		τ Todos los anillos de fen, ρ_{C-Cr-C}
	2,780	303	20,90	302	$\rho_{AA'}$
	0,0552	273	0,2238	250	$\tau_{C-Cr-C},$ $\tau_{AA' B}$

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	5,700	239	1,088	243	$\tau_{AA'B}$
	0,1174	221	2,518	219	$\nu_{Cr-N A'}$, $\rho_{AA'}$
	0,6013	210	1,222		$\nu_{Cr-N A}$, $\rho_{AA'}$
	0,2186	189	3,534	182	$\omega_{AA'B}$, τ_{C-N}
	0,0157	172	0,0011	171	$\tau_{AA'B}$
	16,95	119	9,757	131	ω_{Cr-C-N} , $\rho_{AA'B}$
	1,004	93	8,189	106	ρ_{Cr-C-N} , $\omega_{AA'B}$
	22,42	83	2,987		ρ_{Cr-N-O} , ρ_{Cr-C-N}
	14,62	81	6,709		$\omega_{AA'}$, τ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-C-N}
	12,83	80	5,653	78	ω_{Cr-C-N} , $\rho_{AA'}$, ρ_{Cr-N-O}
	0,0242	72	41,34		τ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-N-O}
	4,666	61	10,37		ρ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-N-O} , $\rho_{AA'B}$
	0,1456	53	20,47		$\tau_{AA'B}$, ρ_{Cr-C-N}
	1,106	46	7,337		τ_{Cr-C-N} , ρ_{Cr-N-O} , $\tau_{AA'}$

A= anillo con nitrógeno en posición ecuatorial, **A'**= anillo con nitrógeno en posición axial, **B**= anillo sin nitrógeno, **As**= antisimétrico, **S**= simétrico, **EF**=en fase, **CF**= en contrafase.

Las bandas a 3406 cm^{-1} del espectro de infrarrojo se asignan a los estiramientos $\nu(\text{O-H})$ de las moléculas de agua de hidratación, que cristalizan con el complejo y las moléculas de fenantrolinas libres.

De la misma manera que ocurrió en el complejo anterior, las bandas $\nu(\text{O-H})$ aparecen a números de onda relativamente bajos, debido a los puentes de hidrogeno que forman estas moléculas con las fenantrolinas y los grupos cianuros, como se describió en la estructura cristalina de este complejo; cabe comentar que las moléculas de agua difícilmente suelen verse por espectroscopia Raman.

La región entre 3100 y 2970 cm^{-1} corresponde a los modos de estiramiento $\nu(\text{C-H})$ de los anillos aromáticos, tanto en Raman como en infrarrojo. Interesa destacar que el espectro Raman muestra tres bandas consecutivas que no se observan en el espectro infrarrojo experimental a 3104 , 3074 y 3056 cm^{-1} , las que corresponden a estiramientos C-H en fase y contrafase del anillo **A**, **A'** y **B** (**A**=anillo con nitrógeno de la fenantrolina en posición ecuatorial, **A'**=anillo con nitrógeno de la fenantrolina en posición axial, **B**=anillo de la fenantrolina sin nitrógeno); que corresponden a frecuencias 3224 , 3216 y 3215 cm^{-1} del espectro calculado.

Las bandas de estiramiento C-N aparecen claramente desdobladas en el espectro infrarrojo, como un hombro intenso en 2124 cm^{-1} y una banda principal en 2113 cm^{-1} . El espectro Raman muestra dos bandas de similares intensidades a 2127 y 2120 cm^{-1} , como las intensidades relativas de las bandas se invierten en el espectro infrarrojo y teniendo en cuenta que los C-N ecuatoriales opuestos sufren interacciones con los iones potasio y forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua en el cristal de $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot\text{H}_2\text{O}$, se interpreta que las interacciones son responsables del cambio de frecuencia de la banda principal que aparece a 2124 cm^{-1} y se corre en el complejo de potasio $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 2112 cm^{-1} ($\delta=12 \text{ cm}^{-1}$).

El estiramiento N-O se asigna a la banda intensa y ancha, que se observa por infrarrojo a 1687 cm^{-1} y a la banda débil que aparece en Raman en 1664 cm^{-1} , el método de cálculo predice los modos NO a menores frecuencias; las vibraciones de este grupo están acopladas con movimientos C-C, C-N y $\delta(\text{H-C-C})$ de la fenantrolina.

Como en el complejo de cromo con contraion fenantrolonio, la región comprendida entre 1650 y 700 cm^{-1} aparecen las bandas de fenantrolina ligadas al cromo(I) y las vibraciones de la fenantrolina libre; de este grupo numeroso de bandas interesa destacar el modo de estiramiento cromo-nitrógeno de la fenantrolina $\nu(\text{Cr-N}_{\text{fen}})$, que se observa solamente en Raman en 898 cm^{-1} .

El estiramiento Cr-NO por espectroscopia de infrarrojo aparece como un hombro a 632 cm^{-1} y en Raman aparece como una banda de mediana intensidad a 630 cm^{-1} .

La deformación angular $\delta(\text{Cr-N-O})$ se observa en infrarrojo como una banda de intensidad media a 625 cm^{-1} y como un hombro débil a 623 cm^{-1} por Raman. Los cálculos predicen estos modos muy próximos a los observados a 623 y 605 cm^{-1} para las vibraciones $\nu(\text{Cr-N})$ y $\delta(\text{Cr-N-O})$, respectivamente.

3.4.3. Comparación de resultados entre los complejos $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Como se concluyó en la sección anterior el cambio de estructura cristalina de un complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{NO}]^{-1}$, produce cambios en los espectros de Infrarrojo y Raman, los que fueron analizados en la sección 3.1.2. Para obtener información adicional en la **Figura 3.9** se comparan los espectros de Infrarrojo del $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$, en la región de los estiramientos (CN) y (NO).

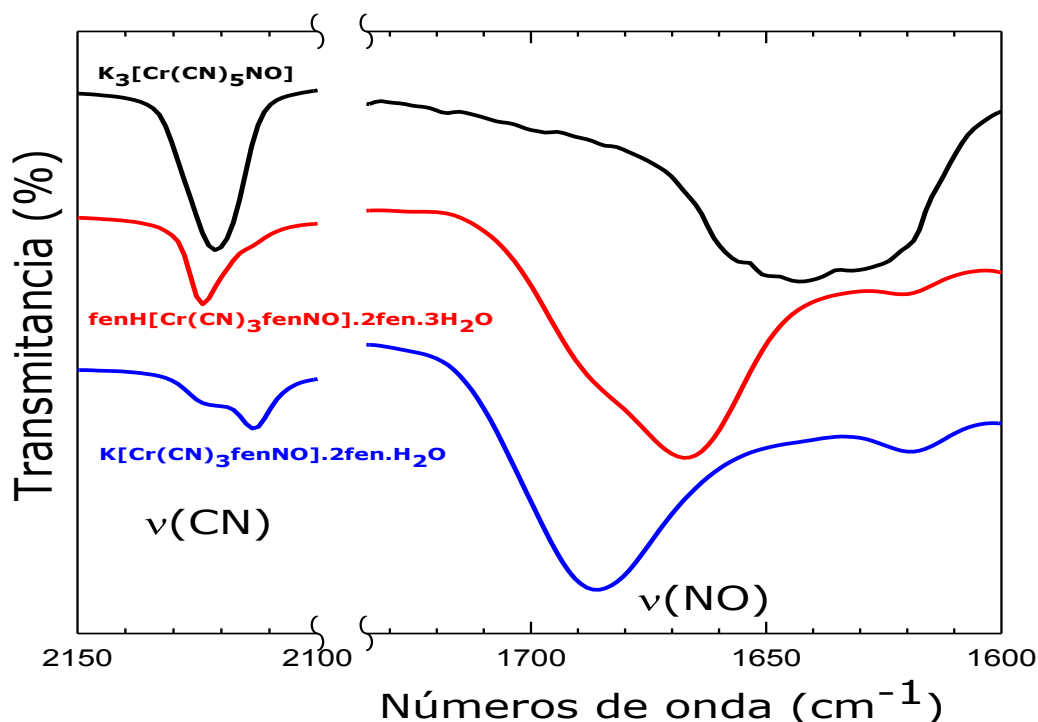


Figura 3.9. Comparación de los espectros de infrarrojos de $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

Se observa un aumento importante de la frecuencia del NO al cambiar dos ligantes cianuros por una fenantrolina. Un aumento de frecuencias de menor magnitud se observó en el estiramiento CN, al pasar del $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$ al $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La disminución de frecuencias $\nu(\text{CN})$ en $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]\cdot 2\text{fen}\cdot \text{H}_2\text{O}$, se explica por las interacciones de dos de estos grupos con el potasio y por los puentes de hidrógeno que forman las moléculas de agua.

Se ha reportado en la literatura que los ligantes aceptores π , siguen el siguiente orden en su capacidad aceptora: $\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{CN}^-$. Teniendo en cuenta lo anterior, el comportamiento vibracional observado en la Figura 3.9 podría ser explicado de la siguiente manera: el reemplazo de dos grupos cianuros por una fenantrolina produce una disminución de carga sobre el cromo con la consecuente disminución de la retrodonación π sobre el NO y sobre los tres cianuros del complejo, la

mayor aceptación π por parte del NO^+ explica el mayor corrimiento de frecuencias que sufre este grupo.

Los valores de números de onda de los grupos CN y NO de los tres complejos se reúnen en la **Tabla 3.6** para su comparación.

Tabla 3.6. Comparación de los modos vibracionales entre los complejos sintetizados y el complejo de partida.

Modo vibracional Vs Compuesto	1	2	3
	$\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]$	$\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]$	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$
$\nu(\text{CN})$	2124 y 2113	2124	2121
$\nu(\text{NO})$	1685	1667	1639

3.5. Espectros UV-Visible

La **Figura 3.10** muestra los espectros electrónicos experimental del complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$ en concentración $9,931 \cdot 10^{-3}$ M en etanol y distintas diluciones. Las medidas se efectuaron en la región 190-1100 nm, con una resolución de 2 nm, las concentraciones en las que fueron medidas los espectros son: $1,986 \cdot 10^{-3}$ M, $7,945 \cdot 10^{-4}$, $1,986 \cdot 10^{-4}$ M y $3,972 \cdot 10^{-6}$. En esa figura se superpone también para su comparación el espectro calculado (color rojo).

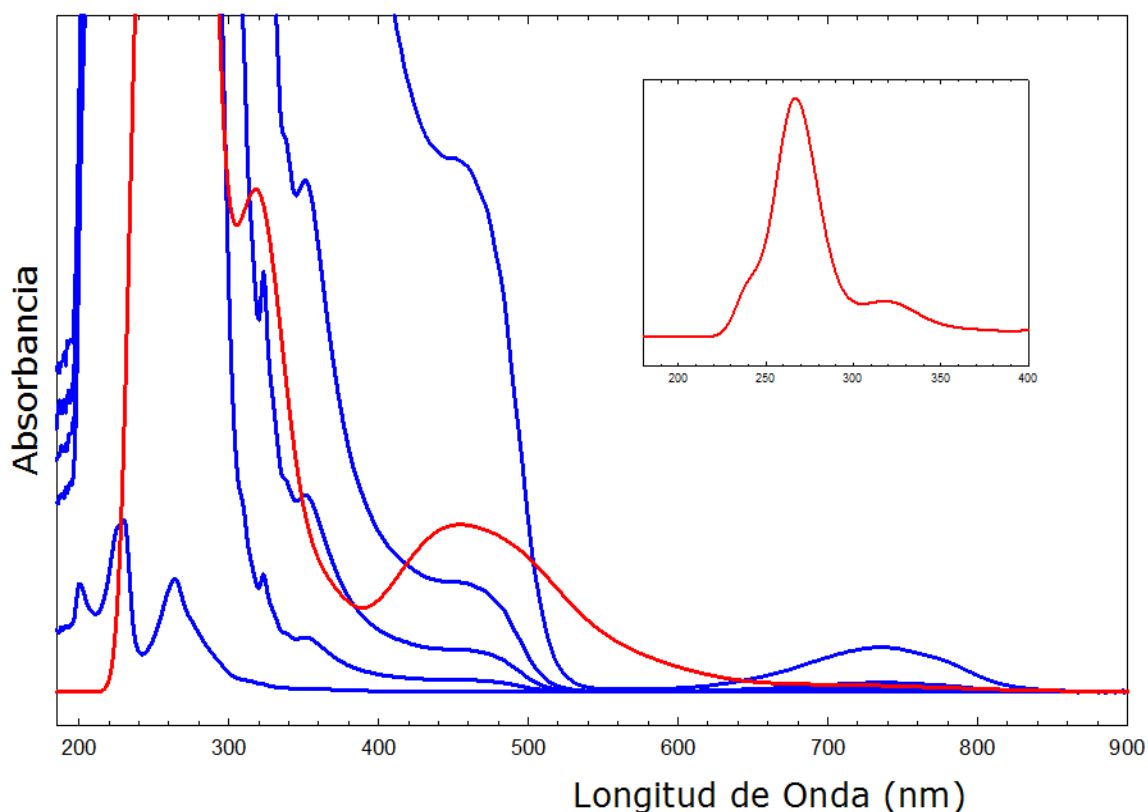


Figura 3.10. Espectro electrónico experimental (azul) y calculado (color rojo) del complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$.

Las transiciones electrónicas y asignaciones, que se muestran en la **Tabla 3.7**, fueron propuestas con la ayuda de los resultados de cálculo de química cuántica. En esta tabla se incluyen los coeficientes de extinción molar experimentales, la fuerza del oscilador obtenidos de cálculos y las asignaciones con contribuciones mayores al 20 %.

Tabla 3.7. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	$\epsilon(\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
739	21,150	716	0,0009	HOMO \rightarrow LUMO (99 %)
460 (H)	245,72	450	0,0117	H-1 \rightarrow LUMO (90 %)
353	1112,65	348	0,0003	HOMO \rightarrow L+3 (90 %)
339 (H)	1185,65	340	0,0021	HOMO \rightarrow L+4 (35 %) HOMO \rightarrow L+5 (45 %)
323	2618,33	320	0,0079	H-4 \rightarrow L+2 (21 %)
310 (H)	4219,54	310	0,0018	H-4 \rightarrow LUMO (20 %), H-7 \rightarrow LUMO (36 %)
264	142245,72	264	0,1206	H-8 \rightarrow LUMO (21 %)
229	217270,90	----	----	----
200	123363,54	----	----	----

H=hombro

Para entender las distintas contribuciones de los orbitales se requiere conocer la numeración atómica seguida en los cálculos que se muestra en la **Figura 3.11**.

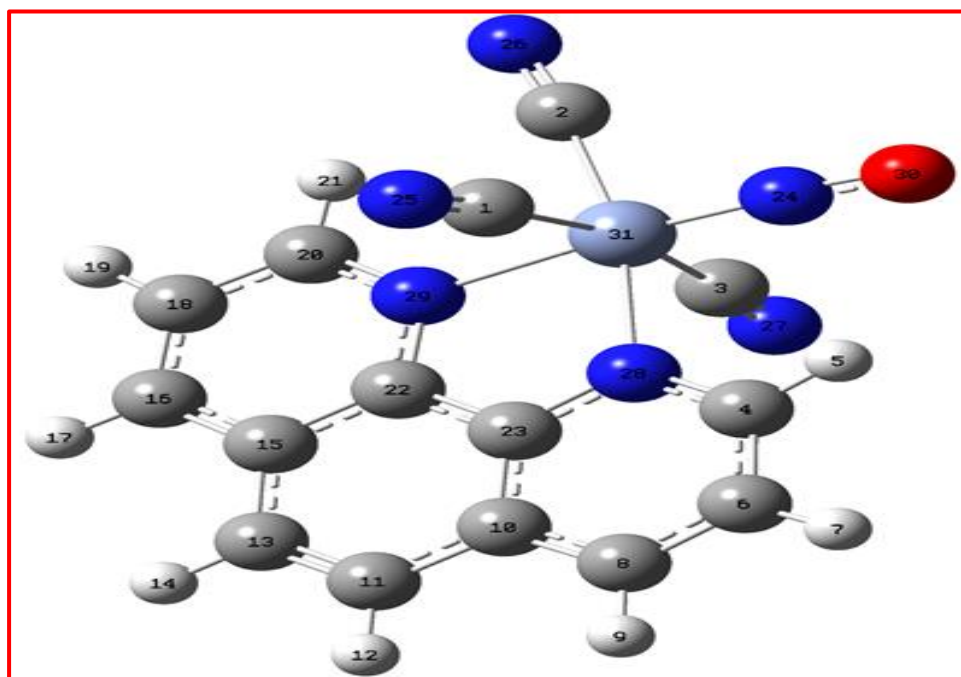


Figura 3.11. Numeración de los átomos del anión $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$, utilizados en los cálculos de orbitales moleculares.

En la **Figura 3.12** se pueden observar las superficies de densidad electrónica de isovalor de algunos de los orbitales moleculares de frontera que describen la estructura electrónica del complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$.

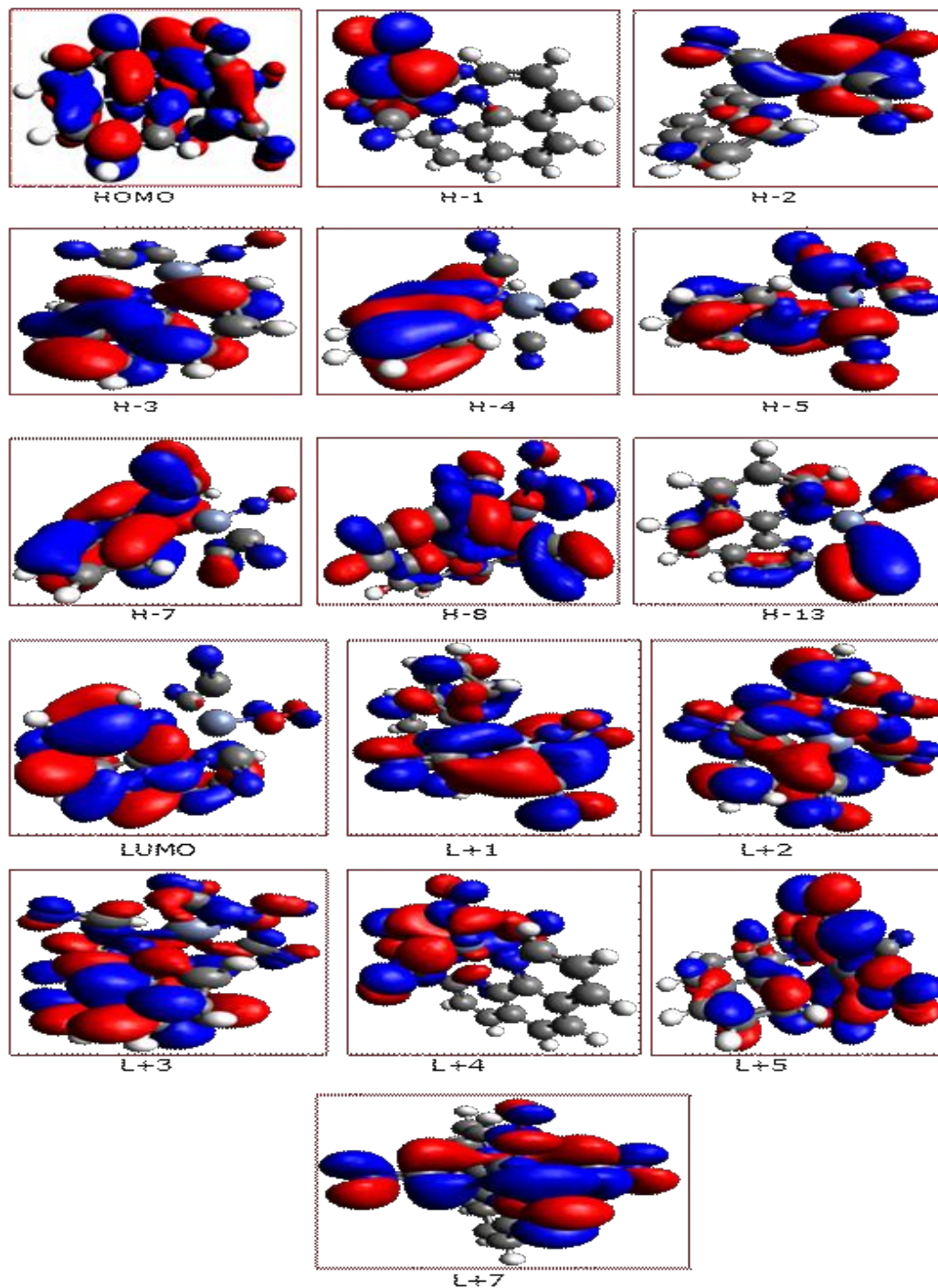


Figura 3.12. Orbitales moleculares del anión $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$

El orbital energéticamente más alto ocupado (HOMO), con una energía -5,97 eV, muestra contribuciones $\pi_{(C6,C4)}$ del anillo fenantrolina que contiene el nitrógeno en posición ecuatorial, además presenta contribución de los orbitales $p_{z(C11, C18)}$, p_y y p_z de los nitrógenos de los cianuros ligados. El orbital HOMO-1 con una energía de -6,89 eV posee contribuciones de los orbitales $p_x_{(N26)}$ de uno de los cianuros, orbitales $\pi_y_{(Cr-N)}$, con orbitales d_{yz} y $p_y_{(O30)}$.

El orbital HOMO-2 con una energía de -6,94 eV, muestra contribuciones de los orbitales $\pi_x_{(Cr-N)}$, d_{xz} y $p_x_{(O30)}$.

El orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO), con una energía de -5,84 eV, tiene contribuciones de los orbitales $p_z_{(O30)}$ y $p_z_{(N24)}$ y a su vez tiene contribuciones π de los carbonos en los anillos de la fenantrolina y $p_{(N29)}$ el cual es nitrógeno de la fenantrolina que se encuentra en posición axial. LUMO+1 con una energía de -5,12 eV, muestra contribuciones de los orbitales d_{xy} , $p_y_{(N26)}$, $p_x_{(N25,N27)}$ y p de los carbonos de los anillos de la fenantrolina. LUMO+2 muestra contribuciones $p_x_{(N24)}$, $p_x_{(O30)}$, $\pi_{(C16,C18)}$, $\pi^*_{(C15,C13)}$, $\pi^*_{(C10,C8)}$, $p_z_{(N25,N26,N27)}$ y π del cromo con los distintos carbonos de los cianuros (C_1, C_2, C_3), con una energía de -4,57 eV. LUMO+3 con una energía de -3,84 eV, muestra contribuciones de los orbitales $p_y_{(O30)}$, $p_y_{(N24)}$, π del cromo con los distintos carbonos de los cianuros (C_1, C_2, C_3), $\pi^*_{(C11,C13)}$, $\pi^*_{(C6,C8)}$.

Teniendo en cuenta la descripción anterior y la Tabla 3.6, la transición electrónica de menor energía (739 nm) corresponde a transiciones intra-ligando de la fenantrolina.

La banda de 353 nm (HOMO \rightarrow LUMO+3) corresponde a un tránsito de la fenantrolina a orbitales anti-ligantes del cromo con los carbonos de los cianuros (L \rightarrow M).

3.6. Conclusiones

- Utilizando procedimientos de síntesis diferentes se sintetizó el complejo $[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}]^{-1}$ en entornos cristalinos diferentes, con contra-cación fenantrolonio (fenH^+), en un caso y el catión potasio (K^+) en otro.
- Los cristales obtenidos por los dos procedimientos de síntesis pudieron resolverse por la técnica de difracción de rayos X, encontrando las siguientes fórmulas moleculares: $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.\text{H}_2\text{O}$. en ambos casos los tres cianuros se encuentran en posición meridional del plano ecuatorial y los nitrógenos de las fenantrolinas se coordinan en posiciones ecuatorial y axial, determinando la estabilidad de esas posiciones.
- Las estructuras cristalinas se diferencian principalmente en el contra-cación. Una contiene el ion fenantrolonio y la otra el contraión potasio, este último se coordina casi octaédricamente por dos fenantrolinas y dos cianuros opuestos del complejo; además los nitrógenos de estos cianuros forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua.
- La diferencia estructural entre los dos complejos sintetizados se evidencia en los espectros vibracionales, por la detección de la banda $\nu(\text{NH})$ del ion fenantrolonio y por el corrimiento de las bandas $\nu(\text{CN})$ en la sal de potasio.

Capítulo 4. COMPLEJOS DE RENIO: K₃[Re(CN)₅NO]

4.1. Introducción

Como se mencionó anteriormente, el grupo de investigación en el cual se desarrolló esta tesis tiene un interés específico en los complejos de metales de transición que contengan como ligando el nitrosilo, debido a sus propiedades biológicas.⁴ Otra propiedad importante que cabe resaltar es su uso en la producción de compuestos orgánicos nitrogenados y su posible uso en el control de contaminantes (reducción del NO en motores de combustión interna).⁷¹

El NO puede ser generado por la hidrólisis de algunos complejos de metales de transición que contienen el ligando nitrosilo.⁷² Estos nitrosilos de metales de transición tienen un interés adicional debido a que algunos de ellos presentan dos estados metaestables (fotoisómeros) cuando se irradia a bajas temperaturas con luz en la región visible o ultravioleta. La mayor parte de los metales de transición que mostraron esta propiedad pertenecen al grupo 8 (Fe, Ru, Os),¹⁹ también fueron reportados dos estados metaestables para NiCpNO (Cp: Ciclopentadienil)^{73,74} y uno en K₃[Mn(CN)₅NO].2H₂O⁷⁵ y K[IrCl₅NO].²⁰

En la búsqueda de nuevos sistemas que puedan exhibir metaestabilidad, se decidió explorar un complejo que no ha sido estudiado extensivamente: [Re(CN)₅NO]³⁻, no se ha reportado para

este complejo la estructura cristalina en ninguna de sus sales. La información espectroscópica reportada en la literatura es escasa.

En este capítulo se presenta resultados de difracción de rayos X, espectros de infrarrojo y Raman y medidas magnéticas del complejo octaédrico $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^3$.

Asimismo, se presenta el análisis de los espectros infrarrojos (IR) y Raman con la respectiva asignación de los modos de vibración del complejo de renio (I).

4.2. Síntesis de $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]$

La síntesis del complejo fue llevada a cabo siguiendo el método reportado en la literatura.⁷⁶ Se disolvieron 0,1000 g ($3,458 \cdot 10^{-4}$ mol) de perrenato de potasio ($\text{K}[\text{ReO}_4]$), 0,6743 g (0,01037 mol) de cianuro de potasio y 0,2905 g ($5,187 \cdot 10^{-3}$ mol) de hidróxido de potasio en la mínima cantidad de agua. Se calentó la solución a 90°C y se adicionó 0,3605 g ($5,187 \cdot 10^{-3}$ mol) de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), se agitó por 15 minutos hasta obtener un color rojo carmesí y después se enfrió a 0°C y se lavó tres veces con isopropanol, se dejó cristalizando en agua hasta obtener cristales.

El rendimiento fue de 30 % frente al reportado de 35%.

4.3. Difracción de rayos X

Las mediciones se realizaron en un equipo Oxford Xcalibur Gemini, difractómetro Eos CCD con grafito monocromado $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,7107 \text{ \AA}$) de radiación. Las intensidades de difracción de rayos X se colectaron (ω scans con ϑ y κ -offsets) y se llevaron a gran escala con el set de programas de CrysAlisPro.³⁷ Los parámetros de la celda unidad fueron obtenidos por refinamiento de mínimos cuadrados (basado en los ajustes angulares de todas las reflexiones recogidas con intensidades

mayores de siete veces la desviación estándar de los errores de medición) utilizando CrysAlisPro. Los datos fueron corregidos empíricamente por la absorción que emplea el método de exploración múltiple también implementada en CrysAlisPro. La estructura fue refinada por el procedimiento de matriz completa de mínimos cuadrados en F^2 con SHELXL-97.⁷⁷ Los datos del cristal y los resultados de refinamiento se resumen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Datos del cristal y resultados de refinamiento de la estructura para el complejo $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-3}$ en la matriz de KCl.

Fórmula empírica	KCl
Peso Molecular	74,55
Temperatura	295 (2) K
Longitud de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, Grupo Espacial	Cúbico, Fm - 3 m (#225)
Dimensiones de la Celda Unidad	a= 6,3158 (8) Å
Volumen	251,93 (6) Å ³
Z, Densidad Calculada	4, 1,965 Mg/m ³
Coeficiente de absorción	2,744 mm ⁻¹
F(000)	144
Tamaño del Cristal	0,10*0,10*0,10 mm
Color del Cristal	Naranja
θ - Rango para la colección de datos	5,59 - 27,64°
Índices de Limitación	- 6 ≤ h ≤ 8, - 7 ≤ k ≤ 8, - 7 ≤ l ≤ 8
Reflexiones coleccionadas / únicas	289 / 28 [R(int) = 0,0085]
Cumplimiento de θ = 27,64°	96,6 %
Max. Y Min. Transmisión	0,7729 y 0,7729
Método de Refinamiento	Matriz completa de Mínimos cuadrados en F ²
Datos / Restricciones / Parámetros	28 / 0 / 3
Bondad del Ajuste en F ²	1,321
Índices R finales ^a [I > 2σ (I)]	R ₁ =0,0094, wR ₂ =0,0229
Índices R (Todos los datos)	R ₁ =0,0094, wR ₂ =0,0229
Mayor Diferencia pico y hueco	0,068 y -0,103 e. Å ⁻³

$$^a R_1 = \sum || F_o | - | F_c || / \sum | F_o |, \quad wR_2 = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$$

En la **Figura 4.1** se muestra la foto del cristal seleccionado. El parámetro de difracción de rayos X del cristal reveló una estructura cubica de cloruro de potasio KCl con dimensiones de celda $a=6,3158(8) \text{ \AA}$, muy cerca al KCl puro $[6,29173(3) \text{ \AA}]$.⁷⁸

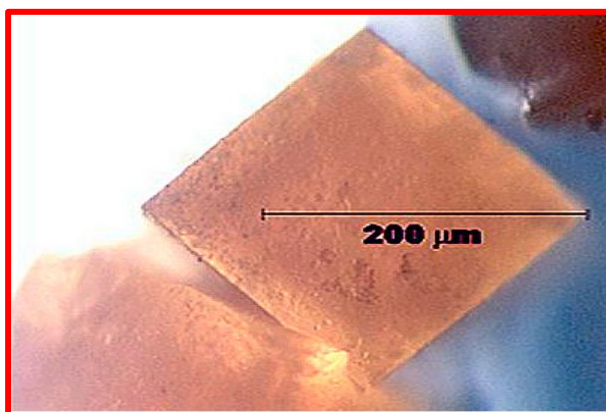


Figura 4.1. Cristal seleccionado del complejo $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ en la matriz de KCl.

En la **Tabla 4.2** se muestra las coordenadas atómicas fraccionarias y los parámetros de desplazamiento isotrópico.

La densidad electrónica residual observada en la diferencia final del mapa de Fourier es menos de $0,07 \text{ e.\AA}^{-3}$. El dato anterior en conjunto con los datos de vibración, el color de los cristales y medidas magnéticas realizadas al complejo, de las cuales se hablarán en la próxima sección, demuestran que el anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ entra en la red de KCl como una impureza **Figura 4.2**.

Aniones de $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ entran en la red de KCl como una impureza, en un sitio octaédrico reemplazando a un anión de $[\text{KCl}_6]^{-5}$, lo que puede ser concluido al comparar la distancia transversal N-C-Re-C-N ($\sim 9,358 \text{ \AA}$), obtenido para el complejo $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ (considerando un radio de van der Waals de $1,4 \text{ \AA}$ para los átomos de nitrógeno terminales)⁷⁹, con distancias Cl---Cl de $9,936 \text{ \AA}$ (Con un

radio de van der Waals de 1,8 Å para iones Cl^- , en la matriz de KCl. Por lo tanto, el complejo presenta un ajuste cómodo dentro del espacio dejado por el octaedro $[\text{KCl}_6]^{5-}$, la neutralidad de la carga local de la red puede ser restaurada por un par de K^+ vacantes en el $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ vecino. Esto puede entenderse debido a la simetría local C_{4v} impuesta por la impureza produciendo interacciones complejo-matriz que pueden incluir más distorsiones sutiles del anión en el sitio de red.

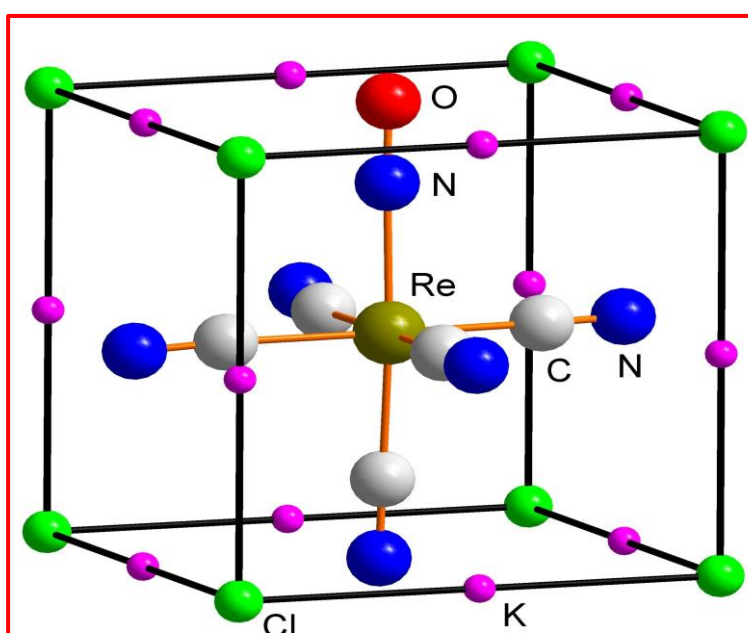


Figura 4.2. Anión de $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ dentro de la matriz de KCl.

A su vez, esto podría explicar algunas divisiones en las bandas vibracionales asignadas a $\nu(\text{NO})$, $\nu(\text{CN})$ y otros modos observados en los espectros de infrarrojo y Raman, de lo cual se hablará más adelante.

Tabla 4.1. Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para la matriz de KCl.

Átomo	X	Y	Z	U
Cl	0	0	0	24 (1)
K	1/2	1/2	1/2	24 (1)

4.4. Espectros de infrarrojo y Raman

La **Figura 4.3** muestra los espectros infrarrojo y Raman del anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ contenidos en los cristales, para lo cual se hizo una respectiva asignación de los modos vibracionales que se muestran en la **Tabla 4.3**

Las bandas correspondientes al estiramiento C-N en el complejo del metal de transición se identifican porque éstas exhiben formas características en la región espectral $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, ya sea en el espectro infrarrojo o Raman⁶⁹. Sin embargo, en el compuesto sintetizado para el desarrollo de esta tesis, las bandas asignadas al $\nu(\text{CN})$, medidas en frecuencias relativamente más bajas, se pueden explicar debido a la retrodonación π del grupo CN como consecuencia del estado de oxidación bajo del Re.

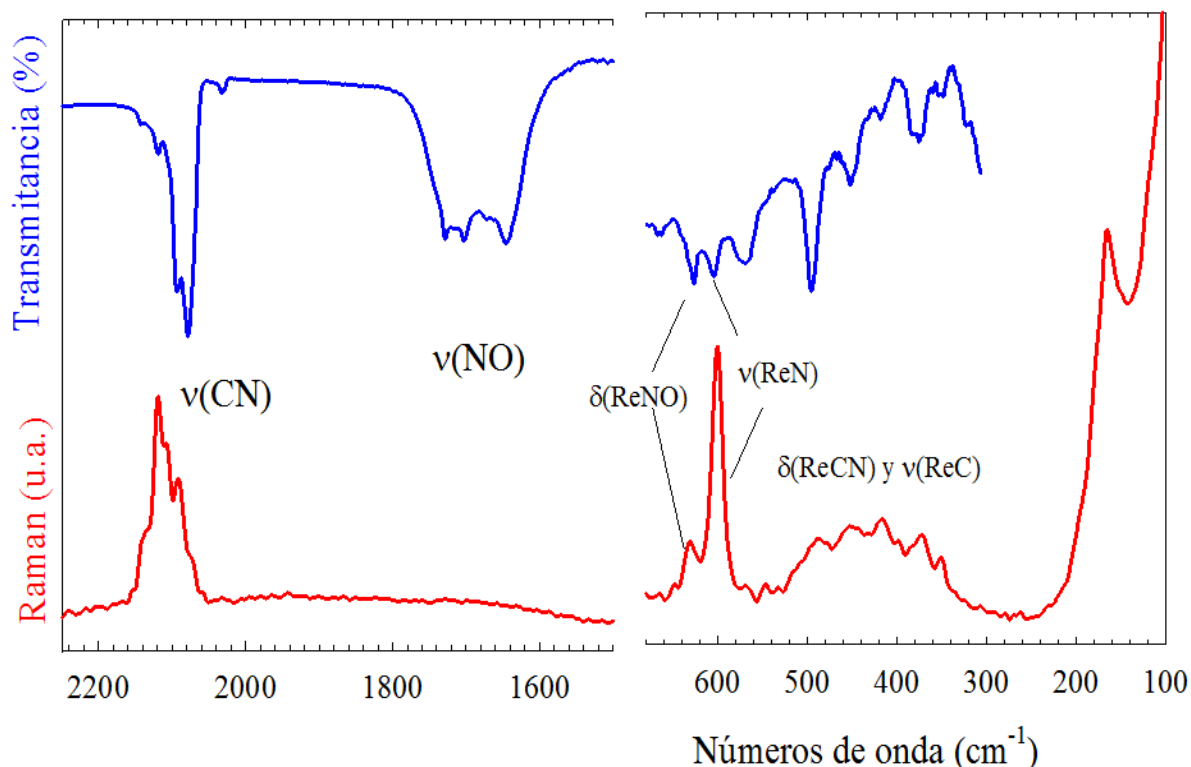


Figura 4.3. Espectros infrarrojo y Raman de $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ aislado en la matriz de KCl.

La banda infrarroja débil observada en 2032 cm^{-1} es asignada al modo vibracional $\nu(^{13}\text{CN})$. Lo anterior se basa en un cálculo simple basado en el modelo diatómico concerniente a la banda fuerte $\nu(^{12}\text{CN})$ en 2078 cm^{-1} , lo que conduce a un isótopo de frecuencia desplazada al rojo de 2034 cm^{-1} , el cual tiene un buen acuerdo con el valor observado. Otra prueba de la asignación es proporcionada por la relación en la intensidad de bandas observado de 1,1%, un porcentaje cercano a la abundancia natural de ^{13}C .

En complejos nitrosilados de metales de transición, las bandas de estiramiento ν (N-O) son encontradas en la región de 2000 a 1500 cm^{-1} , estos modos se reconocen fácilmente porque son intensos y anchos en el espectro de absorción del infrarrojo, caso contrario del Raman, donde se observan estas bandas muy débiles.^{69,80,81}

Este comportamiento, el cual también fue observado en el presente compuesto sintetizado para el desarrollo de esta tesis, da una prueba más de la inserción molecular del anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ en la red de KCl.

Los modos vibracionales de estiramiento del NO son más sensibles que los modos vibracionales de estiramiento CN al efecto de retrodonación π , en particular, cuando el metal de transición del anión presenta un estado de oxidación bajo, como en este caso para el Re (I). Además, la frecuencia relativamente baja ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) se le atribuye de nuevo a el efecto de retrodonación π .

Las bandas pertenecientes al estiramiento $\nu(\text{M-N})$ y a la deformación angular $\delta(\text{M-N-O})$ son observadas en la región espectral de $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. Ambos modos vibracionales se observan como bandas nítidas, tanto en el espectro infrarrojo como en el Raman.

Tabla 4.2. Frecuencias (cm^{-1}) y asignaciones de los modos vibracionales para los espectros de infrarrojo y Raman de $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ en la matriz de KCl, con la comparación de estudios previos reportados en la literatura.

Compuesto presente		Compuesto de Griffith ⁸²		Bhattacharyya et. al. ⁸¹	Sergeeva et.al.) ⁸³	Asig.
IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	
2140(vw), 2119(w), 2092(s), 2078(s)	2137(sh), 2120(s), 2109(w), 2092(m) 2073(sh)	2141(m), 2110(m), 2080(s), 2045(s)	2135(m) 2115(s), 2090(m)	2170(m), 2120(m), 2075(s), 2050(sh)	2090, 2110	v(CN)
2032						v(¹³ CN)
1727(s), 1702(s), 1677(w), 1645(s), 1575(w)	-----	1650(s)	1640	1650(s)	1730	v(NO)
627(w)	631(w)	632	621(m)	495(w)		δ(ReNO)
604(vw)	600(m)	594	602(s)	620(sh)		v(ReN)
					518	
	487(w)	480(s)				
	452(w)	445(s)	442(w)	450(w)	445	
	417(vw)	425(m)	412		405	
		398(m)				
	372(w)	375(m)	370			v(ReC)
	351(vw)	362(m)		360(w)		δ(ReCN)
		310				
	166(m)					Modo de red

s= Fuerte, w= débil, sh= Hombro, v= muy, m= medio.

Para una serie de nitrosilos de metales de transición^{80,81,84-86} el modo vibracional concerniente a la deformación $\delta(\text{M-N-O})$ muestra bandas relativamente fuertes en el infrarrojo y débiles características en la dispersión Raman. Un comportamiento totalmente opuesto se observa en los modos de vibración correspondientes a los estiramientos $\nu(\text{M-N})$; estos últimos modos vibracionales muestran bandas fuertes en Raman y débiles en infrarrojo. Asumiendo el mismo comportamiento para el anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, se asignan las bandas en 627 y 604 cm^{-1} a los modos vibracionales $\delta(\text{Re-N-O})$ y $\nu(\text{Re-N})$, respectivamente.

Una hipótesis que surge del trabajo realizado con este compuesto es que las asignaciones mencionadas anteriormente difieren de las reportadas por Bhattacharyya y Roy⁷⁶ ya que los espectros Raman no estuvieron disponibles en dicho trabajo. En referencias bibliográficas previas,^{82,83} estos modos vibracionales no eran asignados con claridad, ver **Tabla 4.3**.

Los modos vibracionales correspondientes a $\nu(\text{M-C})$, $\delta(\text{M-C-N})$, $\delta(\text{C-M-C})$, $\delta(\text{C-M-N})$ y las combinaciones aparecen en la región espectral por debajo de 550 cm^{-1} .

Las asignaciones dadas en la **Tabla 4.3** se compararon con las mencionadas en la literatura dadas para la sal de potasio de $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, donde la posición de las bandas resultaron ser muy similares a los reportados antes,^{76,82,83} pero difieren en la estructura fina debido a que nuestro sistema cristalizado del anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ experimenta perturbaciones locales sutiles, no encontradas en el compuesto puro. Las posiciones Raman fueron reportadas antes⁸² para el anión en solución acuosa, pero en este caso se observó una descomposición del compuesto para una excitación con un haz de luz de $647,1$ o $568,2\text{ nm}$ de longitud de

onda. En este trabajo se reportó por primera vez el espectro Raman en estado sólido, lo que fue viable debido a la dilución del complejo en la matriz del cristal. Cabe resaltar que también hubo gran influencia del uso de un láser de excitación ($\lambda=1064$ nm) que evita la descomposición química.

4.5. Medidas Magnéticas

Se realizaron medidas magnéticas a temperatura ambiente, utilizando un magnetómetro vibrante comercial LakeShore 7404 con hasta 19kGs de intensidad de campo magnético.

Esto fue de gran ayuda para confirmar el bajo spin de Re(I): $[\text{Xe}]4f^{14}5d^6$,¹⁷ configuración electrónica en el estado fundamental del complejo $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Las medidas magnéticas se llevaron a cabo el cristal diamagnético puro de KCl con muestras de KCl albergando el complejo como impureza en diferentes concentraciones, discriminados según la intensidad del color.

Se observó que el momento magnético (M) frente al campo magnético (H) presenta una pendiente negativa la cual se incrementa con la intensidad del color, lo cual es esperado, debido a la gran contribución diamagnética del complejo.

Los datos de la muestra con una intensidad de color más fuerte se comparan con KCl en la **Figura 4.4**. Las medidas magnéticas cualitativas descartan un compuesto paramagnético Re(II) con una configuración electrónica: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^5$ ($\text{Re}(\text{NO})^{3+}$),⁵ para todas las muestras.¹⁷

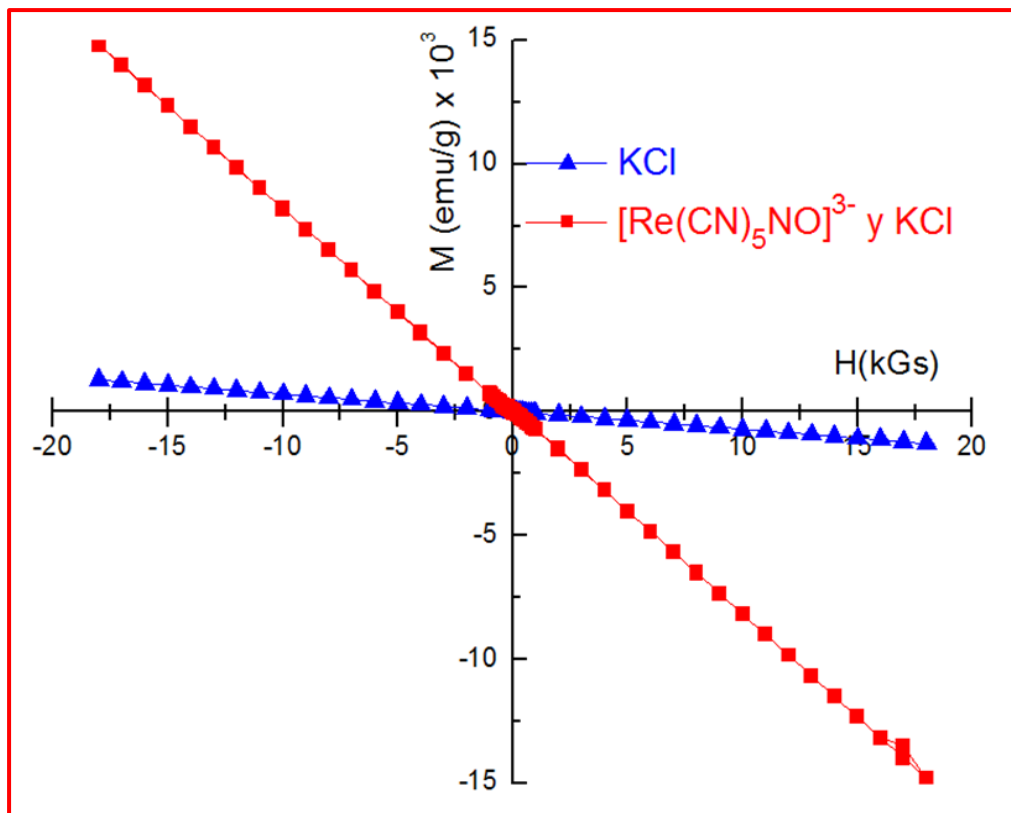


Figura 4.4. Momento Magnético normalizado (M) frente al campo magnético (H) del KCl puro y del anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ contenido en la matriz de KCl con la concentración relativa más alta.

4.6. Conclusiones

- Para el complejo $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ se presentó difracción de rayos X, análisis espectroscópico y medidas magnéticas, lo cual sirvió de evidencia para comprobar la inclusión del anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ dentro de la matriz de KCl. Aunque la naturaleza del complejo y el KCl en estado sólido son muy diferentes, la co-cristalización es posible por la compatibilidad en el tamaño y la carga del complejo $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ y del $[\text{KCl}_6]^{5-}$ en la matriz de KCl. Por lo tanto, el grupo octaédrico $[\text{KCl}_6]^{5-}$ presente en la matriz de KCl podría ser sustituido por $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, como se observó en la **Figura 4.2**. El estado de la carga neutral podría ser llenado por K^+ alrededor del complejo en la red.

- El espectro Raman del anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ en estado sólido permitió la correcta asignación de los modos vibracionales del complejo, teniendo en cuenta también la respectiva comparación del espectro infrarrojo. Dicho espectro Raman fue reportado por primera vez por el grupo de investigación en el cual se dio el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral, de lo cual se obtuvo una publicación.

**Capítulo 5. COMPLEJOS DE RUTENIO: $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$
CON X= F, Cl, Br, I Y ALGUNOS DERIVADOS CON
1,10-FENANTROLINA**

5.1. Introducción

Además del creciente interés del NO como ligando, al que ya se hizo referencia en capítulos anteriores, cabe mencionar su uso en catálisis homogénea.^{4,87,88} Otro punto de interés y de posible aplicación de los nitrosilos de metales de transición son las investigaciones en fotoquímicas, que abarcan la terapia fotodinámica³¹ y la fotofísico, que incluyen el estudio de estados metaestables o fotoisómeros.⁸⁹ Uno de los aspectos más notables de la química del rutenio es que se han reportado para este elemento un número importante de complejos nitrosilados, los cuales son muy estables.⁹⁰

Los estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman se han centrado el interés en las vibraciones asociadas a los enlaces Ru-N-O y a analizar la retrodonación por vía π del Ru con nitrosilo.⁹¹

Se decidió iniciar el estudio sobre los complejos nitrosilados de rutenio con $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$, porque las investigaciones reportadas sobre este ion son muy escasas y porque es el más sencillo de todos los posibles nitrosilos de rutenio. Desde el punto de vista vibracional solo cuenta con 18 modos normales de vibración, por lo que cabe esperarse un número pequeño de bandas. Este hecho facilita el análisis vibracional de los espectros de infrarrojo y Raman.

El método de cálculo también se ve facilitado debido al escaso número de átomos y de electrones que posee este sistema. Además,

el número de transiciones electrónicas posibles es inferior al encontrado en otros compuestos de coordinación, siendo entonces más sencilla la interpretación y asignaciones de las bandas del espectro electrónico.

Antes de estudiar los posibles estados metaestables o fotoisómeros de este compuesto, es necesario contar con un conjunto de asignaciones de bandas confiables, tanto para los espectros vibracionales como los electrónicos.

Los serie de complejos $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ con $\text{X}=\text{Cl}$, Br y I , han sido ampliamente estudiados,⁹²⁻⁹⁴ para estas series se han reportado las estructuras cristalinas,^{95,96} los espectros de infrarrojo y Raman, marcaciones isotópicas, espectros electrónicos y análisis vibracionales por medio de cálculos computacionales.^{81,97} Para el $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ solo se reportó la estructura cristalina los espectros de infrarrojo, UV-Visible y los espectros RMN de ^{19}F .

En este capítulo se ampliaron los estudios espectroscópicos del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$ y se prepararon complejos derivados de la serie $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ con 1,10-fenantrolina. Se resolvieron las estructuras cristalinas en los casos que fueron posibles obtener cristales de calidad y se estudiaron estos complejos por las espectroscopias disponibles. Se han reportado en la literatura algunos estudios similares derivados de la 2,2'-bipiridilo con $\text{Ru}(\text{II})$, que resultan similares a los de 1,10-fenantrolina.^{98,99}

La 1,10-fenantrolina es sin embargo un ligando "estructuralmente más rígido", en consecuencia la reactividad será diferente debido a que esta depende de la capacidad de distorsión de los enlaces del complejo que involucra a los ligantes.¹⁰⁰ Algunos complejos como el $[\text{Ru}(\text{fen})_3]\text{X}_2$ presentan actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica,¹⁰¹ en consecuencia resulta interesante sintetizar e investigar otros

compuestos nitrosilados derivados de la 1,10-fenantrolina con configuración electrónica $\{\text{RuNO}\}^6$.

5.2. Estudios del complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

En esta sección se optimizó la preparación del complejo y se realizó un estudio vibracional incorporando: el espectro Raman y la marcación isotópica del mismo con ^{15}N . Se mejoró la asignación de las bandas del fragmento Ru-NO y se aplicó el método de cálculos DFT como ayuda en la asignación de las bandas y en la interpretación de las transiciones electrónicas que corresponden a los espectros de UV-Visible.

Los espectros de RMN de ^{19}F de la muestra normal obtenida en esta tesis, confirma los resultados ya publicados anteriormente.¹⁰² En este trabajo se obtienen los espectros RMN de ^{19}F y ^{15}N de la muestra $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$.

Finalmente se estudió el comportamiento térmico del $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, en atmosfera de nitrógeno y oxígeno mediante los métodos de TGA (Análisis Termogravimétrico) y DTA (Análisis Termodiferencial). Se interpretaron las reacciones químicas producidas en cada etapa de la descomposición.

5.2.1. Síntesis de $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Se modificó el método de síntesis propuesto en la literatura,¹⁰³ partiendo del $\text{NaK}[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ en lugar de $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$. La preparación del $\text{NaK}[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ se adaptó de la reportada en la bibliografía⁹⁷ de la siguiente manera: se disolvió 0,700 g ($3,372 \cdot 10^{-3}$ mol) de RuCl_3 en 50 mL de agua, se agregó 0,281 g ($2,361 \cdot 10^{-3}$ mol) de KBr y 2mL de HBr de densidad 1,49 g/mL y 48 % P/P (0,04 mol), se calentó a 80°C y se adicionó en porciones 0,047 g ($6,745 \cdot 10^{-4}$ mol) de NaNO_2 . Los cristales obtenidos puros de $\text{NaK}[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ se utilizarón para la

obtención del pentafluornitrosilrutenato (II) de sodio y potasio, de la siguiente manera: Se hicieron reaccionar en una capsula de níquel a 340 °C durante 35 minutos, 0,05 g ($8,437 \cdot 10^{-5}$) de $\text{NaK}[\text{RuBr}_5\text{NO}]$, con 0,0329 g ($4,219 \cdot 10^{-4}$) de KHF_2 , relación molar (1:5).

5.2.2. Espectros Infrarrojo y Raman

La información vibracional del complejo $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, disponible en la bibliografía, es incompleta debido a que solo se ha publicado el espectro infrarrojo y sus asignaciones.¹⁰³

La **Figura 5.1** superpone los espectros infrarrojo y Raman del $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ de la muestra normal e isotópicamente sustituida por ^{15}N . Para una mejor observación de la región de interés, estas zonas fueron ampliadas convenientemente.

Los espectros de infrarrojo y Raman del $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, se muestran en el **Anexo A2**.

La banda intensa y ancha que aparece a 3519 cm^{-1} se asigna a los estiramientos $\nu(\text{O-H})$ de las moléculas de agua.¹⁰⁴ Los modos $\nu(\text{NO})$ se observan en infrarrojo como una banda ancha e intensa en 1962 cm^{-1} y como una banda débil en Raman en 1878 cm^{-1} . Estas bandas se corren hacia números de onda menores, a consecuencia de la marcación isotópica con ^{15}N , a 1826 cm^{-1} en infrarrojo y a 1843 cm^{-1} en Raman. Los sobretonos de estos modos ($2\nu(\text{NO})$) aparecen en Infrarrojo a 3680 cm^{-1} para la muestra normal y como un hombro a 3601 cm^{-1} en la muestra ^{15}N .

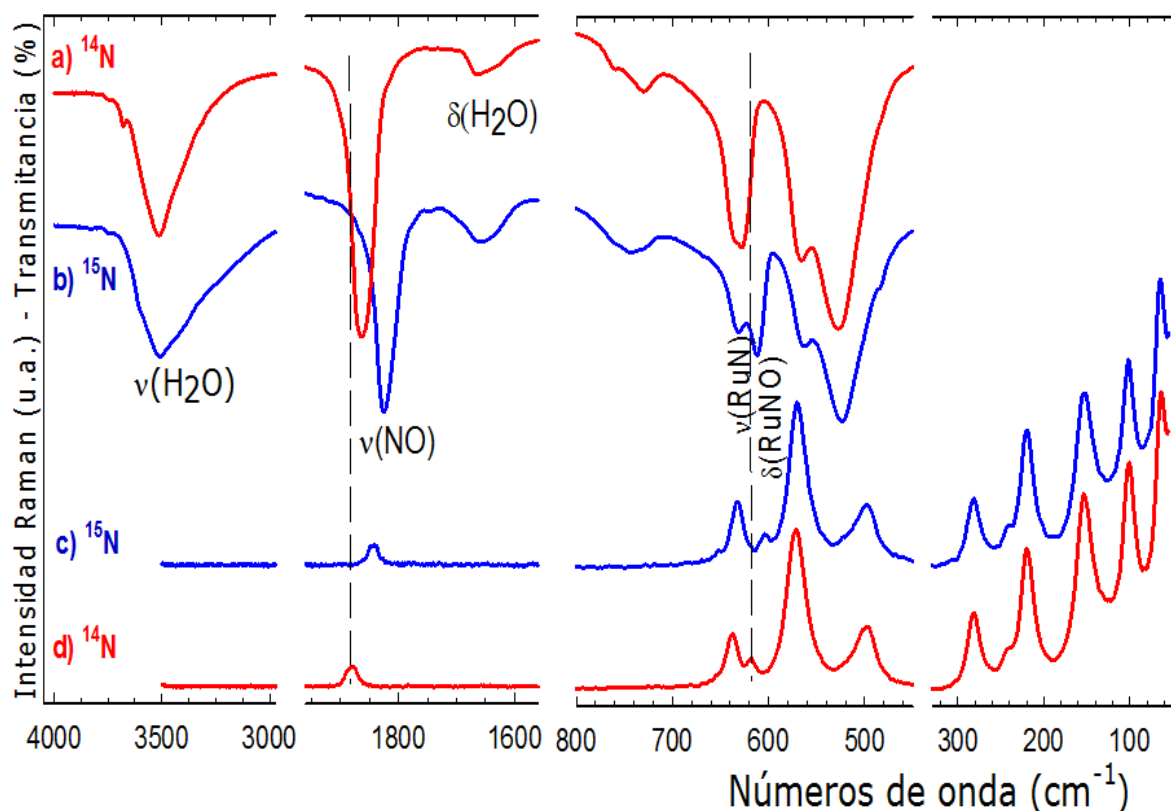


Figura 5.1. Espectros de infrarrojo y Raman de $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (a y d, muestra normal) (rojo); (b y c, muestra sustituida isotópicamente ^{15}N) (azul)

Como se vio en los capítulos 3 y 4, las bandas δ (M-N-O) y ν (M-N), se observan en el rango $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. Las bandas de δ (M-N-O) aparecen más intensas en infrarrojo y en Raman aparecen más intensas las bandas ν (M-N). En consecuencia, el hombro que se observa a 633 cm^{-1} en infrarrojo de la muestra normal se asigna al ν (Ru-N), la banda más intensa a 622 cm^{-1} se le asigna al δ (Ru-N-O). Los modos ν (Ru-N) y δ (Ru-N-O) se observan en sus espectros Raman a 631 y 612 cm^{-1} , respectivamente. Se encontró en la literatura¹⁰⁵ que la sustitución isotópica con ^{15}N en el enlace M-N-O produce un corrimiento de frecuencia mayor para el modo δ (M-N-O) que para ν (M-N). Basándose en la asignación preliminar indicada

arriba el $\Delta (\delta (\text{Ru-N-O}))=10 \text{ cm}^{-1}$ y el $\Delta (\nu (\text{Ru-N}))= 1 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro infrarrojo y en el espectro Raman el $\Delta (\delta (\text{Ru-N-O}))=11 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta (\nu (\text{Ru-N}))=5 \text{ cm}^{-1}$. Este comportamiento observado confirma que la banda de mayor frecuencia es $\nu (\text{Ru-N})$ y la banda de menor frecuencia es $\delta (\text{Ru-N-O})$.

El método de cálculos prevé un corrimiento $\Delta (\delta (\text{Ru-N-O}))=15 \text{ cm}^{-1}$ y del $\Delta (\nu (\text{Ru-N}))=6 \text{ cm}^{-1}$, confirmando la asignación propuesta arriba. Los datos para los diferentes espectros de infrarrojo y Raman se consignan en la **Tabla 5.1**.

Cabe destacar que el orden de frecuencias propuesto en este trabajo, para estos modos, no está de acuerdo con la asignación que se había publicado en la literatura,⁸³ pero los autores contaban solo con el espectro infrarrojo.

Cabe agregarse que el orden de frecuencias $\nu (\text{Ru-N}) > \delta (\text{Ru-N-O})$, deducido para el ion $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$, es igual que para cada uno de la serie $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ con $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;⁸⁶ pero inversa al de la serie $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ con $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$ y Os .^{106,107}

En los espectros de infrarrojo y Raman, por debajo de los 600 cm^{-1} aparecen principalmente los modos $\nu(\text{Ru-F}_{(\text{axial y ecuatorial})})$ y las $\delta (\text{F-Ru-F}_{(\text{axial y ecuatorial})})$.

Tabla 5.1. Frecuencias (cm^{-1}) e intensidades de las bandas de absorción de $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaK}[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}^*$.

$\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$				$\text{NaK}[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$				Asignaciones
IR		Raman		IR		Raman		
Exp.	Cal.	Exp.	Act. Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Act. Cal.	
3680				3601				$2\nu(\text{NO})$
3519				3519				$\nu(\text{OH})$
1862(s)	1849	1878(w)	76,65	1826(s)	1810	1843(w)	79,91	$\nu(\text{NO})$
1656				1656				$\delta(\text{H}_2\text{O})$
<u>633</u>	656	<u>638(w)</u>	81,17	<u>631</u>	650	<u>633(w)</u>	75,68	$\nu(\text{RuN})$
<u>622</u>	641	<u>618(vw)</u>	1,39	<u>612</u>	626	<u>607(vw)</u>	1,12	$\delta(\text{RuNO})$
	641		1,39		626		1,12	$\delta(\text{RuNO})$
566	507	571	46,46		511	564,18	40,33	$\nu(\text{RuFax}), \nu(\text{RuFeq})$
528	455	498	0,03		450	523,47	0,04	$\nu(\text{RuFeq})$
	455		0,03		449		0,04	$\nu(\text{RuFeq})$
	447		14,87		440		14,39	$\nu(\text{RuFeq})$
	440		18,11		438		23,70	$\nu(\text{RuFeq}), \nu(\text{RuFax})$
	249		2,39		246		3,81	$\delta(\text{FaxRuFeq})$
	249		2,39		246		3,81	$\delta(\text{FaxRuFeq})$
	241		3,60		240		3,80	$\omega(\text{FeqRuFeq})$
	211		2,75		203		0,69	$\delta(\text{FeqRuFeq})$
	211		2,75		203		0,69	$\delta(\text{FeqRuFeq})$
	196		0,14		192		0,40	$\tau(\text{FeqRuFeq})$
	167		4,20		140		4,23	$\delta(\text{FeqRuFeq})$
	87		7,94		90		8,34	$\tau(\text{FeqRuFeq})$
	87		7,93		90		8,34	$\delta(\text{FaxRuFeq})$

f= fuerte, m= medio, d= débil, H= Hombro, Feq=flúor ecuatorial y Fax=flúor axial.

5.2.3. Espectros UV-Visible del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$

Los espectros electrónicos del complejo en agua destilada de concentración 0,033 M y $1,665 \cdot 10^{-3}$ M (azul) se muestran en la **Figura 5.2**. Se probó la estabilidad del complejo mediante reiteradas medidas de espectros durante 4 horas, encontrándose insignificantes cambios a lo largo del tiempo, comprobándose la estabilidad del complejo en solución acuosa.

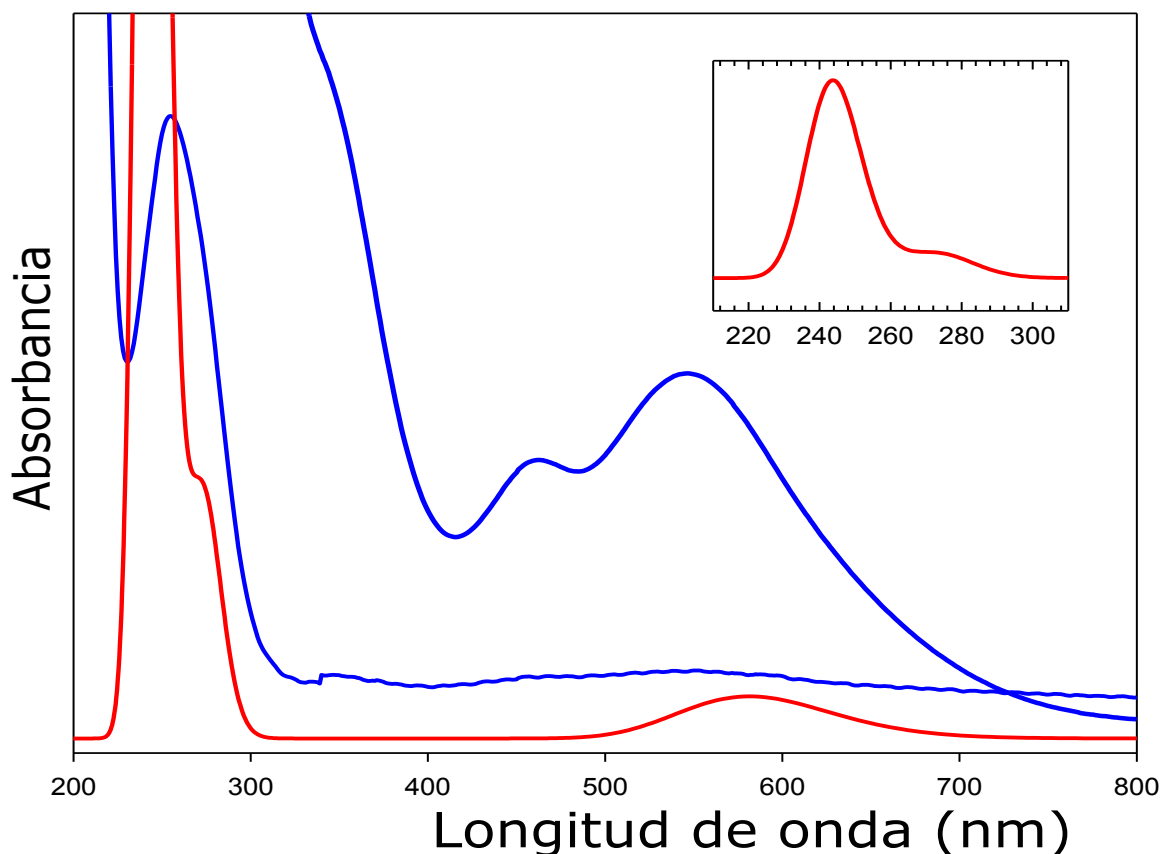


Figura 5.2. Espectro electrónico experimental (azul) del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$ en concentraciones de $0,033 \text{ M}$ y $1,665 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. El espectro electrónico calculado se superpone (rojo).

El espectro electrónico calculado (rojo) se superpone en la misma figura para su comparación. Se inserta en otra escala de ordenadas el espectro calculado para mostrar la banda que aparece aproximadamente a 243 nm .

Los coeficientes de extinción molar determinados se reúnen en la **Tabla 5.2**. Estos presentan un buen acuerdo con los publicados⁸³ y con los calculados por el método de cálculo DFT. Las asignaciones que se consignaron en la Tabla 5.2 se realizaron con los resultados de los métodos de cálculos DFT.

Tabla 5.2. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	$\varepsilon(\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
546	15.07	581	0.0002	HOMO(d_{xy}) \rightarrow L(82%) $\pi^*(\text{NO})$, HOMO(d_{xy}) \rightarrow L+1(17%) $\pi^*(\text{NO})$
463	11.39	273	0.0011	H-2 ($dxz\pi$) \rightarrow L+2(55%), dz^2 H-2($dxz\pi$) \rightarrow L+3(38%), dx^2-y^2 H-1 \rightarrow L+3 (2%), dx^2-y^2
349 (H)	26,48	257	0.0004	H-1 \rightarrow L+2(43%), dz^2 H-1 \rightarrow L+3(50%), dx^2-y^2 H-2 \rightarrow L+3(3%), dx^2-y^2
250	440	243	0.0181	H-5 \rightarrow LUMO(22%), $\pi^*(\text{NO})$ H-4 \rightarrow L+1(22%), $\pi^*(\text{NO})$ H-2 \rightarrow L+1(21%), $\pi^*(\text{NO})$ H-1 \rightarrow LUMO(21%) $\pi^*(\text{NO})$

H=Hombro

La numeración de los átomos que se muestra en la **Figura 5.3** es la usada para describir la contribución de cada orbital, éstos son arbitrarios y decidimos mantener la numeración propia del cálculo.

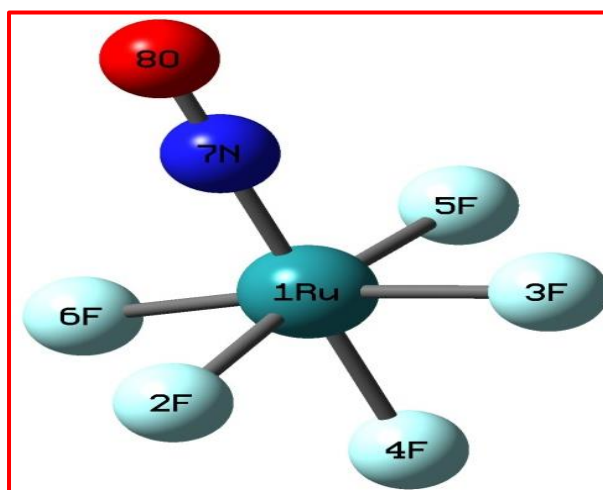


Figura 5.3. Estructura molecular del anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$ optimizado por DFT y su numeración atómica.

La superficie de contorno de los orbitales más relevantes se muestra en la **Figura 5.4**.

El HOMO, con el valor de energía -6,00 eV, presenta contribuciones de los orbitales d_{xy} , $p_{y(F2,F5)}$ ecuatoriales y $p_{x(F3,F6)}$. Los orbitales degenerados HOMO-1 y HOMO-2, con valores de energía de -7,16 eV, muestran contribuciones de los orbitales d_{xz} y d_{yz} , orbitales π_y y π_x (RuN) y orbitales atómicos $p_z(F2,F3,F5,F6), p_y(F4), p_x(F4), p_x(O)$.

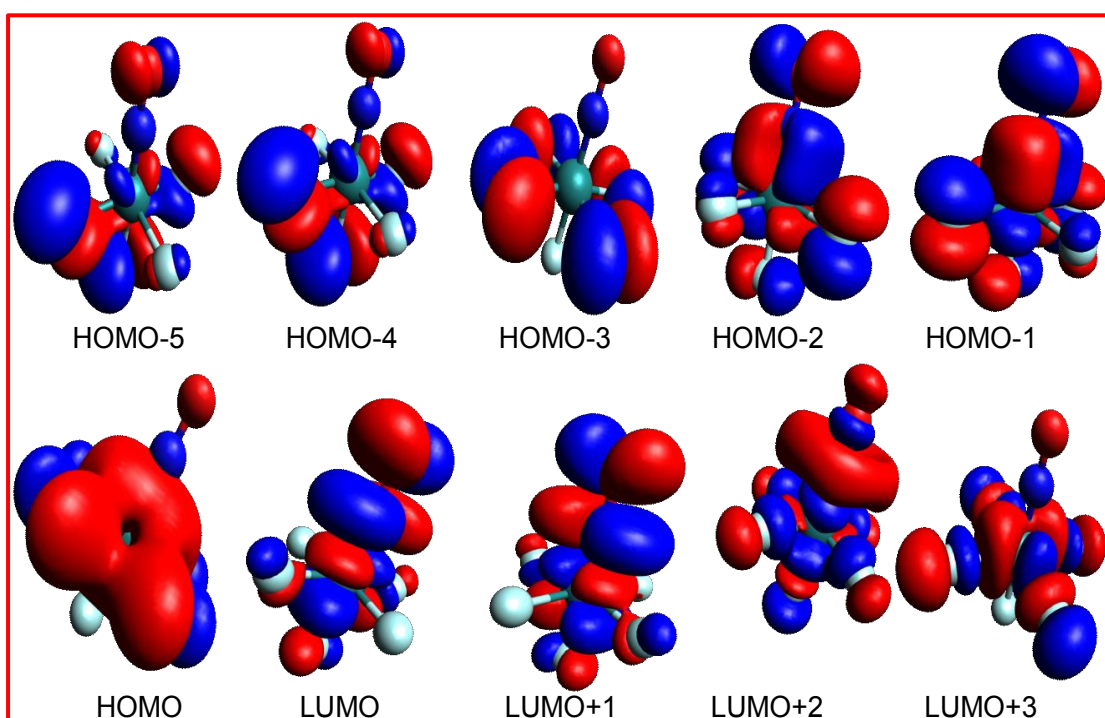


Figura 5.4. Orbitales moleculares del anión $[RuF_5NO]^{-2}$

El orbital HOMO-3 (-8,26 eV) presenta contribuciones de los orbitales $p_{x(F3,F6)}$ y $p_{y(F2,F5)}$, mientras que los orbitales degenerados HOMO-4 y HOMO-5 (-8,43 eV) presenta contribuciones de los orbitales $p_z(F2,F5), p_z(F3,F6), p_x(F4), p_y(F4), p_x(O)$ y $p_y(O)$.

El orbital LUMO, a -1,91 eV, presenta combinaciones de los orbitales d_{yz} del rutenio, $\pi_{yz(NO)}^*$, $p_y(F4), p_x(F3,F6)$ y $p_y(F2,F5)$. El LUMO+1 con una

energía de -1,94 eV, presenta contribuciones de los orbitales d_{xz} , $\pi^*_{xz}(\text{NO})$, $p_{x(\text{F4})\text{axial}}$ Y $p_{z(\text{F2},\text{F5})\text{ecuatorial}}$.

LUMO+2 con energía de -0,51 eV, presenta contribuciones de los orbitales d_{z^2} , $p_{x(\text{F2},\text{F5})}$, $p_{y(\text{F3},\text{F6})}$, $p_{z(\text{F4})}$ Y $p_{z(\text{O})}$. LUMO+3 muestra contribuciones de los orbitales $d_{x^2-y^2}$, $p_{x(\text{F2},\text{F5})}$ y finalmente orbitales de $p_{y(\text{F3},\text{F6})}$ con un valor de energía de -0,50 eV.

Con los datos de la descripción anterior y basándose en la Tabla 5.2 se construyó, a escala, un diagrama de orbitales moleculares para el complejo $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$, que se muestra en la **Figura 5.5**.

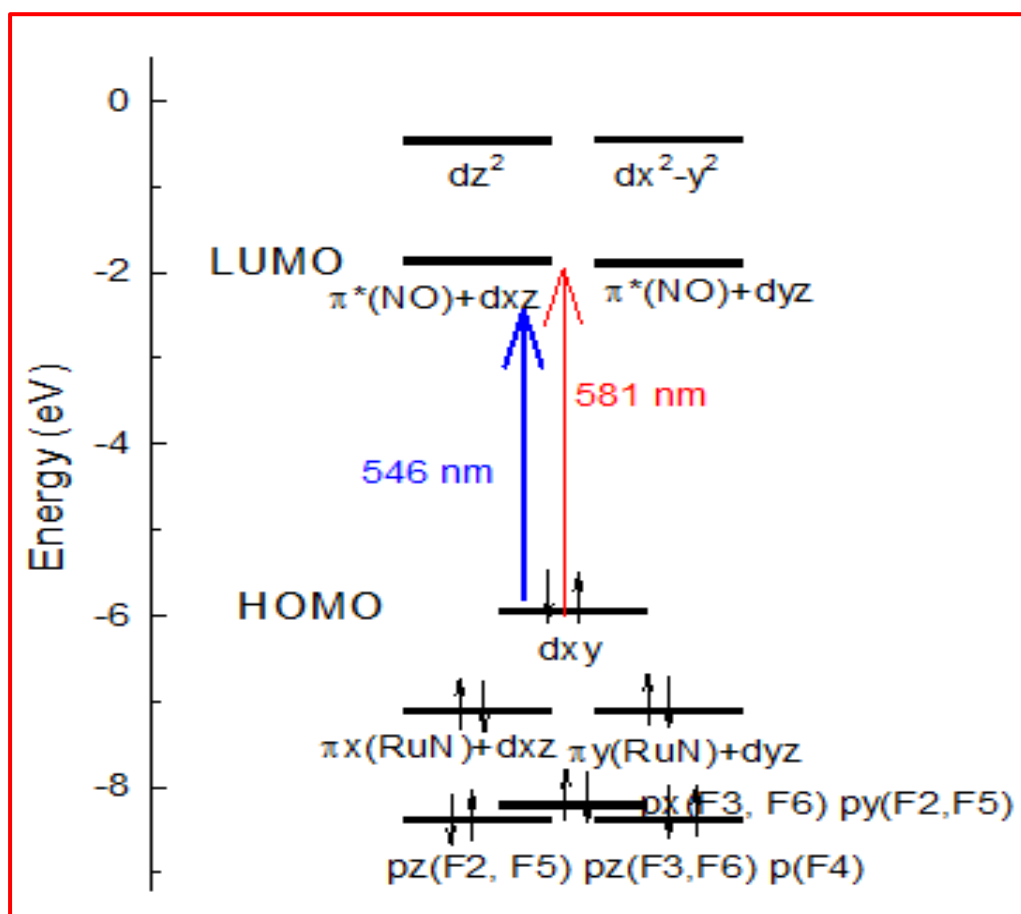


Figura 5.5. Diagrama de orbitales moleculares del complejo $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$

Cabe destacar la similitud del diagrama mostrado en la Figura 5.5 con otros reportados para complejos nitrosilados de metales de transición, como en los publicados para las serie $[M(CN)_5NO]^{n-}$ con $M=Fe, Ru, Os, Mn$.^{108,109} La similitud de estos diagramas radica en que los orbitales π^* del NO caen energéticamente entre los orbitales d desdoblados del metal central.

5.2.4. Espectros RMN del complejo $[RuF_5NO]^{-2}$

Los estudios de RMN de ^{15}N reportados sobre nitrosilos de metales de transición son escasos en la literatura.¹¹⁰ No obstante, se ha logrado establecer un criterio simple de estructura que permite distinguir fácilmente entre los fragmentos M-N-O lineales y angulares.^{29,111}

Los espectros de RMN de ^{19}F del anión $[RuF_5NO]^{2-}$ fueron reportados previamente¹⁰² y confirmado con las presentes medidas. Como es esperable para esta sustancia, el espectro RMN muestra dos señales de resonancia, una atribuida a los átomos de flúor ecuatoriales (magnéticamente equivalentes) que aparecen a δ -144,07 ppm y otra asignada al flúor axial que aparece a δ -411,573 ppm, con una relación de intensidad de 4:1. Las señales resonantes se asignaron por el tipo de multiplicidad e integración, el flúor axial aparece como un quinteto $J=73$ Hz y el flúor ecuatorial aparece como un doblete a $^2J_{F-F}=73$ Hz.

La **Figura 5.6** muestra los espectros RMN de ^{19}F para la muestra isotópicamente sustituida con ^{15}N (mayor de 90 %) ($[RuF_5^{15}NO]^{-2}$). A consecuencia de la sustitución isotópica de ^{14}N por ^{15}N casi completa del complejo, el flúor axial aparece como un sexteto en la región de δ -144,07 ppm con un $J=73$ Hz, mientras que los flúor ecuatoriales permanecen como un doblete a δ -411,57 ppm con un $^2J_{F-F}=74$ Hz.

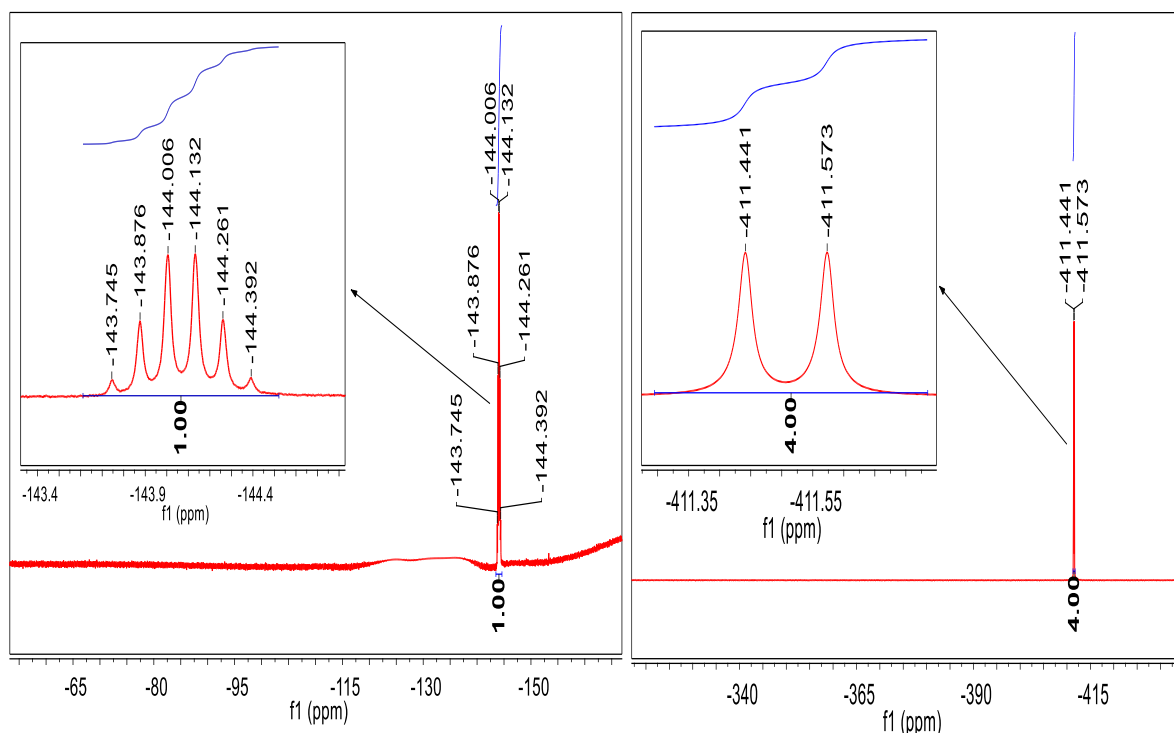


Figura 5.6. Espectros RMN (600 MHz) de ^{19}F del complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

El espectro RMN de ^{15}N de la muestra marcada (mayor de 90 %) puede verse en la **Figura 5.7**. La señal se buscó en un amplio rango (-500-+500 ppm). Llama la atención que esta señal se vea como un doblete a δ 340,29 ppm ($^2J=68$ Hz), indicando que este núcleo solo presenta acoplamiento con el flúor axial.

También llama la atención que los flúor ecuatoriales no se desdoble con la sustitución de ^{14}N por ^{15}N en el complejo $[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]^{-2}$. Estos resultados confirman que, por una cuestión de geometría del compuesto, el ^{15}N acopla solo con el F axial, por eso da un doblete de aproximadamente 70 Hz, mientras que el ^{19}F , como la $J_{\text{F-F}}$ y la $J_{\text{N-F}}$ son aproximadamente iguales y cercanas a 70 Hz, en F se ve como si estuviera acoplando con cinco núcleos iguales ($4\text{F} + 1\text{N}$) y da el sexteto observado. Además está claro que para los flúor ecuatoriales

no se observa acoplamiento dada que la multiplicidad no se ve afectada.

Un comportamiento diferente presenta el nitroprusiato ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$) ante las distintas sustituciones isotópicas. El espectro de ^{13}C (espín $1/2$) de la muestra de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ (no sustituida isotópicamente) muestra dos señales aproximadamente a 135 ppm y 133 ppm para los carbonos axial y ecuatorial, respectivamente. Se observa un desdoblamiento de cada una de esas señales con la sustitución isotópica de ^{14}N por ^{15}N (mayor de 90 %). Las constantes de acoplamiento $J_{\text{N-C}}$ son 4 y 13 Hz para los carbonos ecuatorial y axial, respectivamente.

El espectro de ^{13}C de una muestra de nitroprusiato sustituida por ^{13}C y ^{15}N , simultáneamente (mayor de 90 %) ($[\text{Fe}(^{13}\text{CN})_5^{15}\text{NO}]^{-2}$), muestra un doble doblete para los carbonos ecuatoriales y un doble sexteto para el carbono axial.

El espectro de ^{15}N de la muestra anterior (sustituida por ^{13}C y ^{15}N , simultáneamente) muestra un sexteto centrado en aproximadamente 9,2 ppm.

A efectos de poder explicar el diferente comportamiento de los espectros de RMN de $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$ y de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, complejos muy vinculados geoméricamente, en la **Figura 5.8** se han representado restos geoméricos de los dos complejos.

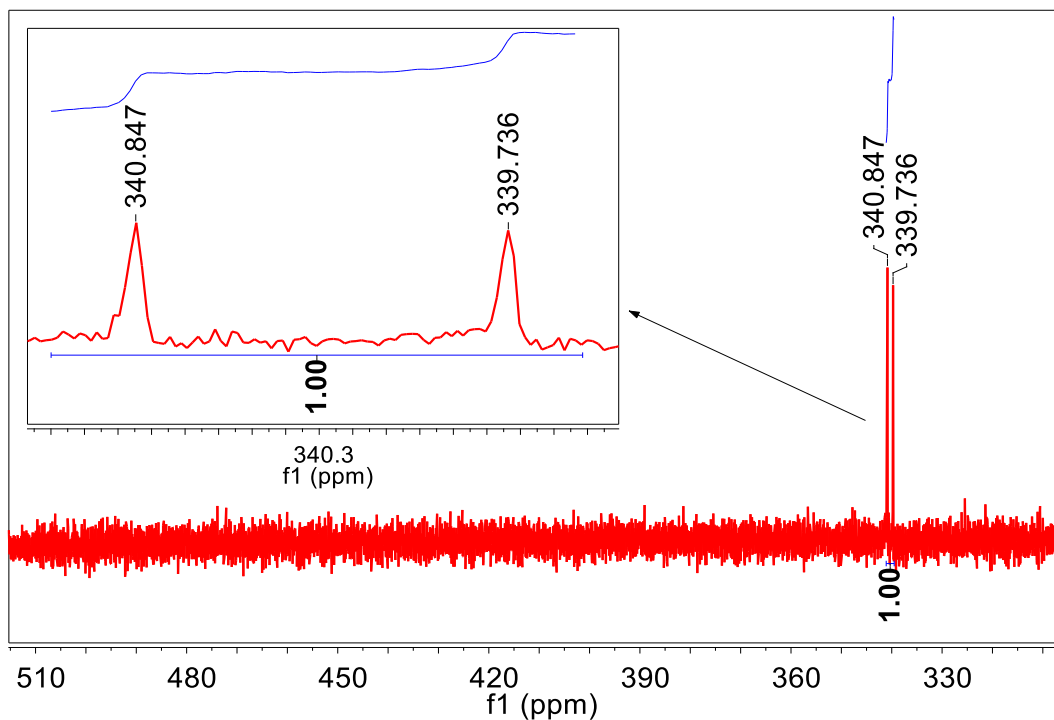


Figura 5.7. Espectro RMN ^{15}N del complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

En la **Tabla 5.3** se representan los valores de distancias y ángulos más relevantes.

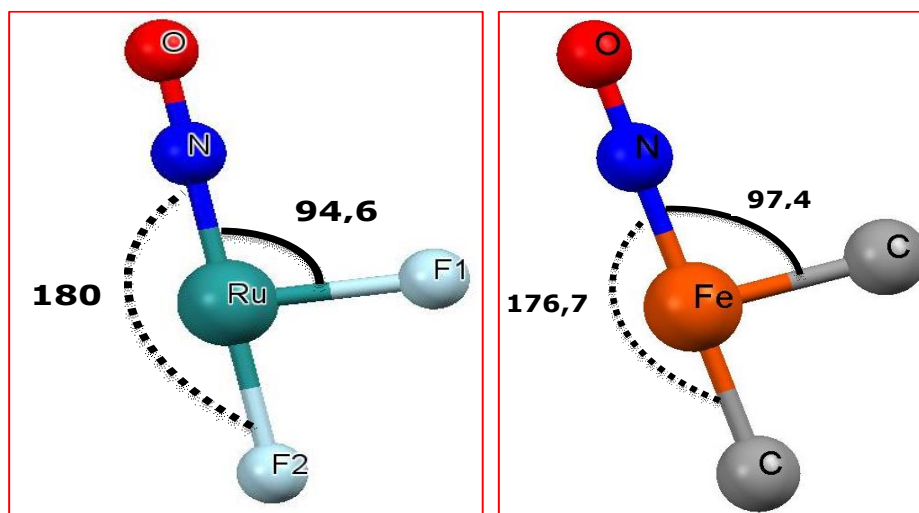


Figura 5.8. División tomada de los complejos $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (derecha) y $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]$ (izquierda)

Los acoplamientos son sensibles a los ángulos y distancias, esto conlleva a interpretar que como la distancia (Ru-N) es mayor que la distancia (Fe-N) y a su vez también los ángulos formados por estos Ru-N-O y Fe-N-O, entonces por todas las diferencias geométricas se concluye que en el espectro RMN de ^{15}N del $[\text{RuF}_5^{15}\text{NO}]^{-2}$ no habrá desdoblamiento de la banda por acoplamiento de flúor ecuatorial y que el doblete del flúor ecuatorial no se desdoblará por acoplamiento del ^{15}N .

Tabla 5.3. Comparación de las distancias de enlaces y ángulos de los complejos $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ y $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]$

Átomos involucrados	Fe-N	Ru-N	Fe-C _{ax}	Ru-F _{ax}	Fe-C _{ec}	Ru-F _{ec}	N-Fe-C _{ax}	N-Ru-F _{ax}	N-Fe-C _{ec}	N-Ru-F _{ec}
Longitud de enlace Å	1,653	1,7	1,918	1,938	1,936	1,964	---	---	---	---
Ángulos (°)	---	---	---	---	---	---	176,7	180	97,4	94,6

5.2.5. Análisis térmico

La estabilidad térmica del complejo $\text{K}_2[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ se exploró mediante análisis termogravimétrico (TG) y diferencial térmico (DTA) en muestras policristalinas, bajo atmósferas de nitrógeno u oxígeno, en un rango de temperatura de 20-800 °C (flujo de gas 50 mL/min, velocidad de calentamiento de 10 °C/min).

La curva TG global muestra dos etapas principales. La primera comienza por encima de 31 °C y la segunda a unos 270 °C. La pérdida de peso de la primera etapa es del 4,5 %, atribuida a la pérdida de una molécula de agua (5,59 %), acompañada de un pico endotérmico a 108 °C. Es interesante notar que las distancias entre el oxígeno del agua y el flúor, son mayores que las distancias entre el oxígeno del agua y el potasio K, entonces el oxígeno del agua se coordina principalmente a cationes potasios en la estructura de

empaquetamiento. El segundo paso, en el amplio rango de temperatura 270-660 °C, está acompañado por una pérdida de peso de 17,5 %, compatible con la liberación de una molécula de NO y $\frac{1}{2}$ F₂ (15,2%). Este amplio proceso de temperatura se acompaña con una característica endotérmica observada en la curva DT que muestra un pequeño pico a 372 °C. Entonces, el residuo está probablemente compuesto por una mezcla de KF y RuF₂. Estos resultados fueron apoyados por los espectros infrarrojos obtenidos después de calentar las muestras a temperaturas seleccionadas en las mismas condiciones.

Los espectros infrarrojos de las muestras calentadas a 200 °C mostraron todas las bandas del complejo. Después del calentamiento a 450 °C, los espectros IR no mostraron las bandas asociadas con el grupo nitrosilo ($\nu(\text{NO})$, $\delta(\text{RuNO})$ y $\nu(\text{RuN})$), pero si muestran las vibraciones características del RuF en la región de 750-500 cm⁻¹. Después de calentar a 800 °C, las vibraciones RuF no se observan en los espectros.

La pérdida de masa total medida en la curva TG es de 22,73 % compatible con la predicha de 20,79 % para una molécula de agua, más las moléculas de NO y $\frac{1}{2}$ F₂. El termograma se muestra en el **Anexo A4.1.**

5.3. Preparación, estructura cristalina y caracterización espectroscópica de complejos derivados de K₂[RuX₅NO], X=Cl, Br y I, con 1,10-fenantrolina.

En esta sección se prepararon y estudiaron los complejos derivados de K₂[RuX₅NO], X=Cl, Br y I por reacción con 1,10-fenantrolina. Los complejos sintetizados, que forman cristales de calidad adecuada, se eligieron para su resolución por el método de difracción de rayos X. Los intentos de hacer reaccionar la 1,10-fenantrolina con el análogo

$K_2[RuF_5NO]$ fueron infructuosos (aún variando el sistema de reacción).

5.3.1. Preparación de los complejos derivados de $K_2[RuX_5NO]$, $X=Cl, Br$ y I con 1,10-fenantrolina.

Los procedimientos de síntesis para cada uno de los halo-derivados fueron adaptados de los métodos reportados en la bibliografía.¹¹²⁻¹¹⁶

Las síntesis que a continuación se describen, son las optimizadas en el laboratorio para la obtención de los complejos de la forma $[RuX_3fenNO]$ con $X=Cl, Br$ y yodo.

5.3.1.1. Síntesis del $[RuCl_3fenNO]$

Este complejo se sintetizó partiendo del $K_2[RuCl_5NO]$, el que se obtuvo mediante el procedimiento detallado en la referencia bibliográfica⁹⁷ (ver **Anexo A3**).

Se disolvieron 0,0500 g ($1,293 \cdot 10^{-3}$ mol) de $K_2[RuCl_5NO]$ en 50 mL de agua, con la adición de 0,05120 g ($2,586 \cdot 10^{-3}$ mol) de fenantrolina y una gota de HCl 0,01 M. La mezcla resultante fue calentada hasta 80°C y mantenida a reflujo durante una hora, con la adición previa de una mezcla 1,2 mL (5,790 M) de H_3PO_2 y 3,2 mL (2M) de NaOH.

Se procedió a adicionar 10 mL de HCl 0,01 M y a reducir el volumen con evaporación espontánea de la solución. Como resultado se obtuvo un precipitado el cual fue filtrado y disuelto en acetonitrilo para su cristalización (a 4 °C y a 25 °C). Se obtuvieron cristales de color violeta intenso de ambas soluciones, con un rendimiento del 60 %.

5.3.1.2. Síntesis del [RuBr₃fenNO]

El complejo se sintetizó partiendo de K₂[RuBr₅NO] obtenido previamente por el procedimiento reportado en la literatura.⁹⁷

Se disolvieron 0,0500 g ($8,216 \cdot 10^{-5}$ mol) de K₂[RuBr₅NO] en 50 mL de agua y se agregó 0,0325 g ($1,643 \cdot 10^{-4}$ mol) de fenantrolina (relación molar 1:2) y una gota de HBr 0,01 M. La mezcla resultante fue calentada a 80°C. Cuando se alcanzó esa temperatura, se adicionó la mezcla de 1,2 mL (5,790 M) de H₃PO₂ y 3,2 mL (2M) de NaOH. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante una hora, se adicionó 10 mL de HBr 0,01 M y se dejó reducir el volumen con evaporación espontánea de la solución a temperatura ambiente. El precipitado formado fue disuelto en acetonitrilo para su cristalización, por evaporación espontánea del solvente. Se obtuvieron cristales violeta claro con un rendimiento del 55 %.

5.3.1.3. Síntesis del [RuI₃fenNO]

Este complejo se sintetizó partiendo del K₂[RuI₅NO], el que se obtuvo mediante el procedimiento detallado en la referencia.⁹⁷ se disolvieron 0,0500 g ($5,927 \cdot 10^{-5}$ mol) de K₂[RuI₅NO] en 50 mL de agua, se adicionaron 0,0235 g ($1,185 \cdot 10^{-4}$ mol) de fenantrolina y una gota de HI 0,01 M. La mezcla resultante se calentó hasta 80°C, cuando se alcanzó esta temperatura, se calentó la mezcla a reflujo durante una hora, previo al agregado de la mezcla 1,2 mL (5,709 M) de H₃PO₂ y 3,2 mL (2 M) de NaOH. Transcurrido ese tiempo se adicionó 10 mL de HI 0,01 M, se dejó en reposo la solución para la evaporación del solvente en forma espontánea y el precipitado formado se disolvió en acetonitrilo. Se obtuvieron cristales dorados con un rendimiento de 48 %.

5.3.2. Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{RuX}_3\text{fenNO}]$, con $x=\text{Cl}$, Br .

Las estructuras cristalinas de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ en sus dos variedades y de $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$ fueron resueltas por el método de difracción de rayos X de monocristales.

Todos los hidrógenos fueron localizados por una diferencia de mapa de Fourier y refinados en la posición encontrada.

5.3.2.1. Estructura cristalina del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, obtenido a 25 °C

Los cristales obtenidos a 25 °C resultaron ser de color violeta intenso, como se muestra en la **Figura 5.9**.



Figura 5.9. Cristal del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$

Los datos de refinación estructural se detallan en la **Tabla 5.4**. Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento observados por difracción de rayos X se muestran en las Tablas A1.5 - A1.8 del **Anexo 1**.

El $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ cristalizado a 25 °C presenta una red ortorrómbica, grupo espacial $P21\ 21\ 21$, con $a=10,485(3)\ \text{Å}$, $b=10,573(3)\ \text{Å}$, $c=12,948(4)\ \text{Å}$ y con 4 moléculas por celda unidad ($Z=4$). La

estructura fue resuelta a partir de 4445 reflexiones con $[I > 2\sigma(I)]$ y refinada a un factor de acuerdo $R1=0,0296$.

Tabla 5.4. Datos cristalográficos y de refinamiento de rayos X de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, obtenido a 25 °C

Formula Empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_3\text{ORu}$
Peso Molecular	417,63
Temperatura	293 (2) K
Longitud de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P21 21 21
Dimensiones de la celda Unidad	a=10,485 (3) Å b = 10,573 (3) Å c = 12,948 (4) Å
Volumen	1435 (7) Å ³
Z	4
Densidad (Calculada)	1,933 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	1,646 mm ⁻¹
F(000)	816
Rango de Theta Para Colección de Datos	3,156 a 26,998°
Rangos de Índice	-8<=h<=13, -8<=k<=13, -7<=l<=16
Reflexiones Colectadas	4445
Reflexiones Independientes	2921 [R(int)=0,0262]
Cumplimiento de Theta=25,242°	99,7 %
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	2921/0/182
Bondad del ajuste en F ²	1,029
Índices R finales $[I > 2\sigma(I)]$	R1=0,0296, wR2=0,0499
Índices R (Todos los Datos)	R1=0,0356, wR2=0,0530
Coefficiente de Extinción	n/a
Mayor diferencia pico y hueco	0,361 y -0,352 e.Å ⁻³

La **Figura 5.10** muestra la estructura molecular del complejo, en la que se puede observar que la fenantrolina se coordina a través de los nitrógenos en posiciones cis respecto del NO y en consecuencia, los cloros se ubican en posición fac (facial, en la misma cara del octaedro).

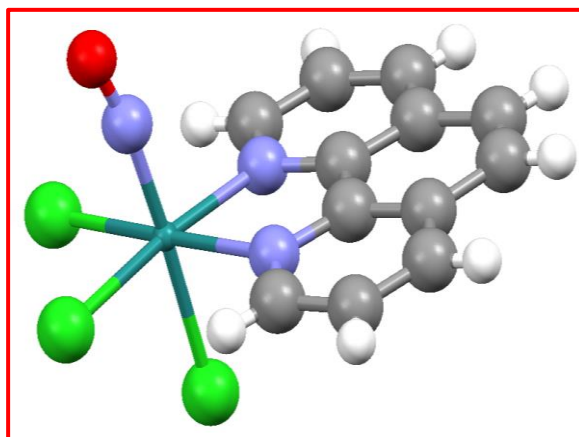


Figura 5.10. Estructura molecular del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, sintetizado a 25 °C

La **Figura 5.11** muestra la celda unidad del complejo, dilucidada por la técnica de difracción de rayos X. Se puede observar que las cuatro fórmulas por celda unidad del complejo se disponen de a pares con los NO opuestos entre sí, seguramente para encontrar un mínimo de energía potencial.

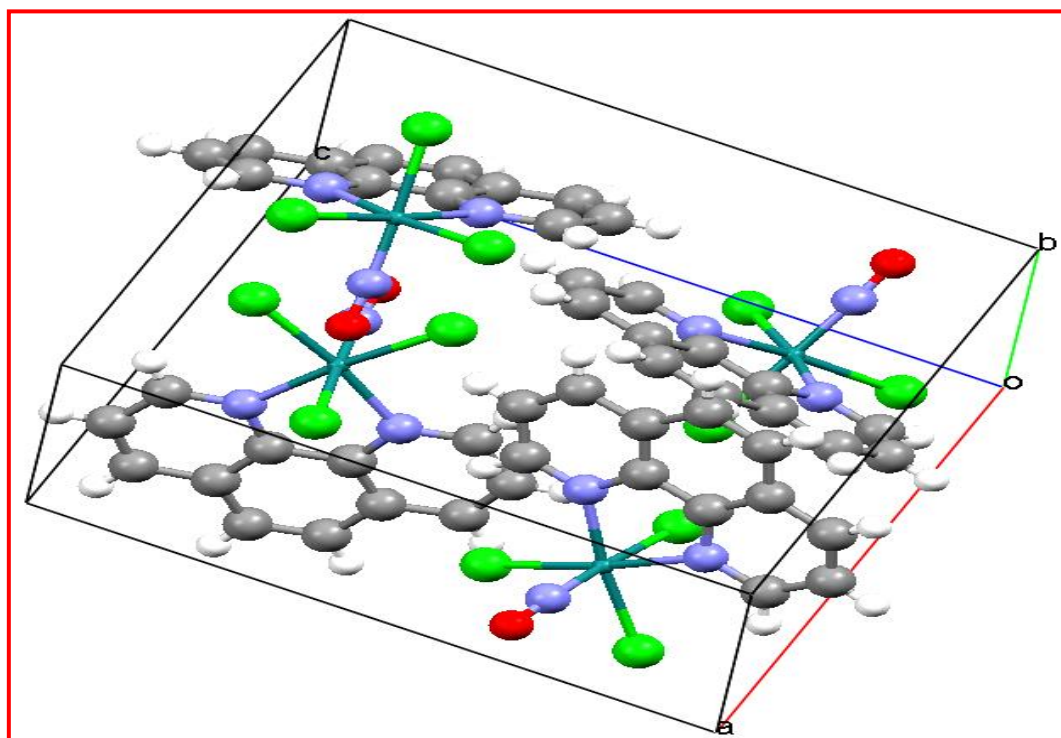


Figura 5.11. Celda unidad del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, sintetizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$

A diferencia de otras estructuras que contienen al grupo fenantrolina, esta se encuentra bastante desordenada y las moléculas de fenantrolina ligadas al rutenio no se encuentran ni paralelas, ni eclipsadas. (Ver complejos del capítulo 3).

5.3.2.2. Estructura cristalina del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, obtenido a $4\text{ }^\circ\text{C}$.

Como en el caso del complejo anterior, los cristales obtenidos a $4\text{ }^\circ\text{C}$ resultaron de color violeta intenso como se muestra en la **Figura 5.12**. Los resultados del refinamiento estructural se detallan en la **Tabla 5.5**. Las coordenadas atómicas, las distancias y ángulos de enlace y los parámetros de desplazamiento observados por difracción de rayos X se muestran en las Tablas A1.13 - A1.16 del **Anexo 1**.



Figura 5.12. Cristal de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, cristalizado a $4\text{ }^\circ\text{C}$

El complejo obtenido a $4\text{ }^\circ\text{C}$, cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ con $a=6,860(3)\text{ \AA}$, $b=11,763(5)\text{ \AA}$, $c=18,0595(8)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=98,919(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$; con 4 moléculas por celda unidad ($Z=4$). La estructura fue resuelta a partir de 6949 reflexiones con $[I>2\sigma(I)]$ y refinada a un factor de acuerdo $R1=0,0287$.

La **Figura 5.13** muestra la estructura molecular del complejo. Como el polimorfo descrito en la sección 5.3.2.1, la fenantrolina es coordinada en posición ecuatorial, respecto del NO y los cloros coordinados en posición fac. El NO resulta a un ángulo menor que en el análogo anterior.

Tabla 5.5. Datos cristalográficos y de refinamiento de rayos X del [RuCl₃fenNO], cristalizado a 4 °C.

Formula Empírica	C ₁₂ H ₈ Cl ₃ N ₃ ORu	
Peso Molecular	417,63	
Temperatura	293 (2) K	
Longitud de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	
Dimensiones de la celda Unidad	a=6,860 (3) Å	α=90°
	b = 11,763 (5) Å	β=98,919 (4)°
	c = 18,0595 (8) Å	γ=90°
Volumen	1440 (11) Å ³	
Z	4	
Densidad (Calculada)	1,927 Mg/m ³	
Coefficiente de Absorción	1,642 mm ⁻¹	
F(000)	816	
Rango de Theta Para Colección de Datos	3,006 a 28,989°	
Rangos de Índice	-8<=h<=9, -15<=k<=14, -24<=l<=24	
Reflexiones Colectadas	6949	
Reflexiones Independientes	3158 [R(int)=0,0290]	
Cumplimiento de Theta=25,242°	99,9 %	
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	3158/0/213	
Bondad del ajuste en F ²	1,060	
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1=0,0287, wR2=0,0623	
Indices R (Todos los Datos)	R1=0,0411, wR2=0,0692	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Mayor diferencia pico y hueco	0,399 y -0,452 e.Å ⁻³	

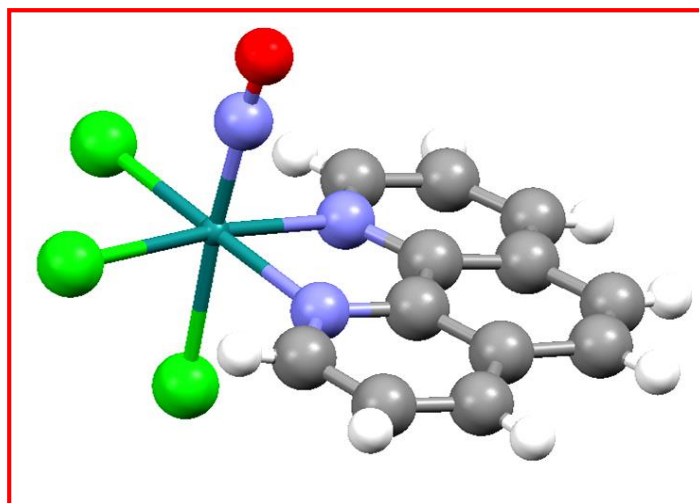


Figura 5.13. Estructura molecular del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, cristalizado a $4\text{ }^\circ\text{C}$.

Resulta interesante comparar las estructuras en que cristaliza el complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ a distintas temperaturas.

El cristalizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$ muestra una estructura más desordenada que el cristalizado a $4\text{ }^\circ\text{C}$, en esta última estructura los anillos de las fenantrolinas se orientan paralelas entre sí en dos de las moléculas del complejo. Además, puede apreciarse que los NO opuestos de los complejos, cuyas fenantrolinas se encuentran paralelas, están a corta distancia e interactúan con uno de los cloros ecuatoriales de los otros dos complejos de la celda unidad y a su vez se disponen con la fenantrolina casi perpendiculares de los anteriores (**Figura 14**).

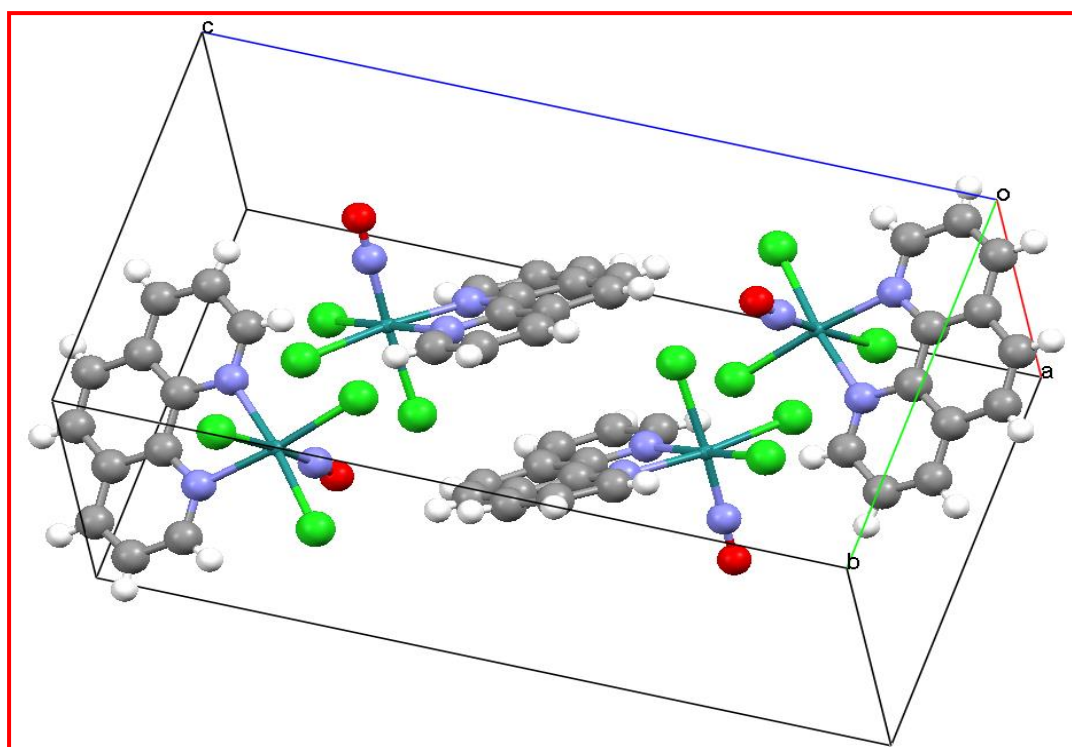


Figura 5.14. Celda unidad de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$, cristalizado a 4 °C.

5.3.2.3. Estructura cristalina de $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$

Los cristales obtenidos resultaron ser de color violeta claro, como se muestra en la **Figura 5.15**.



Figura 5.15. Cristal del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$

La estructura fue resuelta a partir de 8117 reflexiones con $[I > 2\sigma(I)]$ y refinada a un factor de acuerdo $R1=0,0313$. Los datos relevantes de la estructura, resultado del refinamiento de las reflexiones de difracción, se detallan en la **Tabla 5.6**. Las coordenadas atómicas, las distancias y ángulos de enlace y los parámetros de desplazamiento observados por difracción de rayos x se muestran en las Tablas A1.9 - A1.12 del **Anexo 1**.

Los datos de refinación de rayos X muestran que el compuesto $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$ cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, con $a=6,9768(2) \text{ \AA}$, $b=12,1842(4) \text{ \AA}$, $c=18,418(6) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=99,527(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ y cuatro moléculas por celda unidad ($Z=4$).

La **Figura 5.16** muestra la estructura molecular del complejo, de la misma manera que los análogos derivados de cloro descritos en las secciones anteriores, los bromos ocupan posiciones fac y las fenantrolinas de ligan al rutenio en posiciones cis respecto del NO. El ángulo de enlace Ru-N-O tiene un valor de $175,3^\circ$.

La **Figura 5.17** muestra la celda unidad del complejo. Como la descripción de la estructura resulta análoga a la detallada para el compuesto derivado de cloro, cristalizado a 4°C , se remite al lector a la sección anterior. El volumen de la celda unidad de este complejo derivado de bromo es ligeramente superior al encontrado para el análogo de cloro. Las interacciones entre el cloro ecuatorial y el oxígeno del NO, que se detallaron en la estructura anterior, no se registran entre el bromo ecuatorial y el oxígeno del NO en el cristal de $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$.

Tabla 5.6. Datos cristalográficos y del refinamiento de rayos X del complejo [RuBr₃fenNO]

Formula Empírica	C ₁₂ H ₈ Br ₃ N ₃ ORu	
Peso Molecular	551,01	
Temperatura	293 (2) K	
Longitud de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	
Dimensiones de la celda Unidad	a=6,9768 (2) Å	α=90°
	b = 12,1842 (4) Å	β=99,527 (3)°
	c = 18,418 (6) Å	γ=90°
Volumen	1545 (9) Å ³	
Z	4	
Densidad (Calculada)	2,370 Mg/m ³	
Coeficiente de Absorción	8,775 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Rango de Theta Para Colección de Datos	3,400 a 26,993°	
Rangos de Índice	-8<=h<=8, -15<=k<=10, -17<=l<=23	
Reflexiones Colectadas	8117	
Reflexiones Independientes	3328 [R(int)=0,0320]	
Cumplimiento de Theta=25,242°	99,7 %	
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	3328/0/213	
Bondad del ajuste en F ²	1,010	
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1=0,0313, wR2=0,0606	
Índices R (Todos los Datos)	R1=0,0469, wR2=0,0667	
Coeficiente de Extinción	n/a	
Mayor diferencia pico y hueco	0,751 y -0,556 e.Å ⁻³	

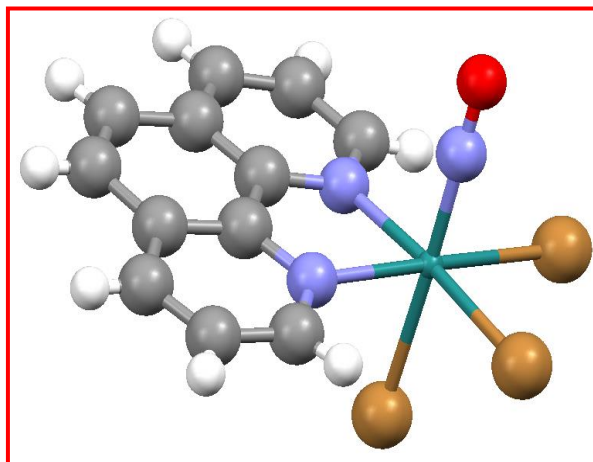


Figura 5.16. Estructura Molecular del complejo [RuBr₃fenNO]

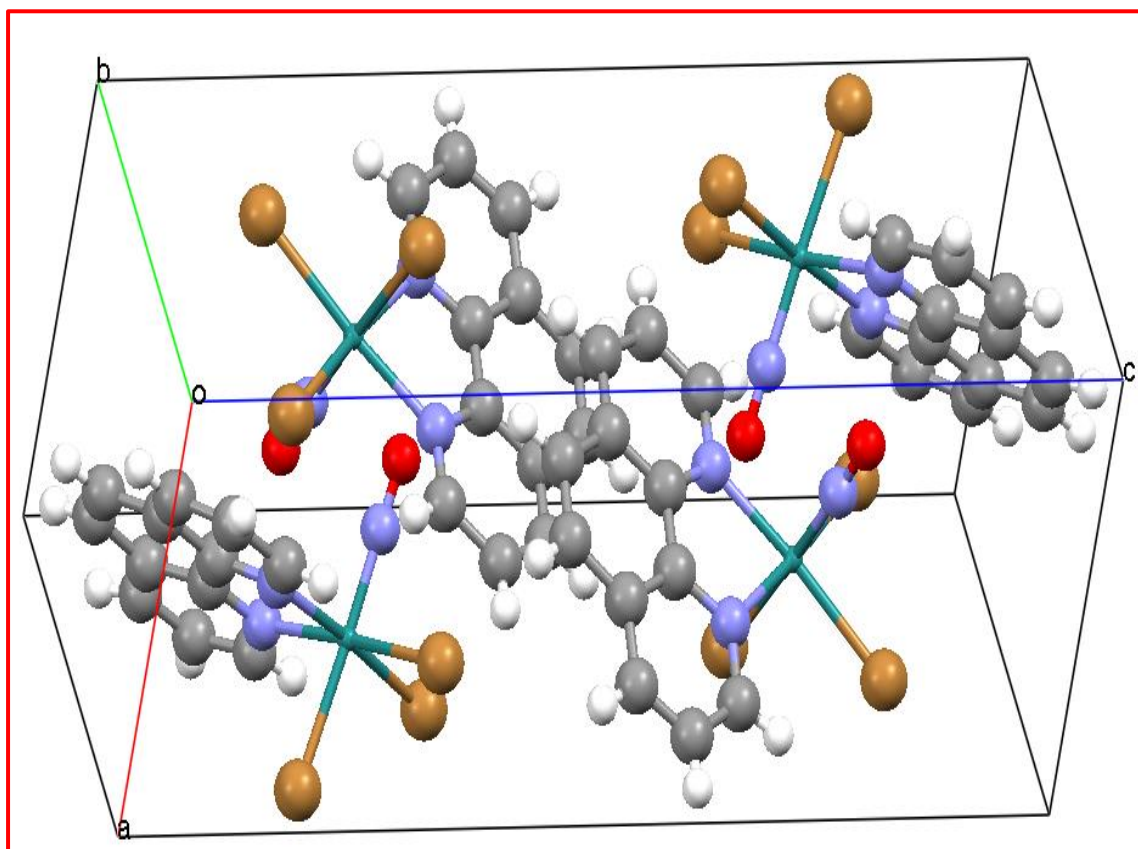


Figura 5.17. Celda unidad del complejo [RuBr₃fenNO]

5.3.2.4. Cristales de [RuI₃fenNO]

Los cristales obtenidos del complejo resultaron ser de color dorado intenso. La **Figura 5.18** muestra una foto del cristal elegido, para la difracción de rayos X de monocristales.



Figura 5.18. Cristal del complejo [RuI₃fenNO]

Todos los cristales elegidos, provenientes de cristalizaciones realizadas en condiciones diferentes, resultaron de calidad insuficiente como para resolver la estructura del complejo [RuI₃fenNO] por el método de difracción de rayos X.

5.3.3. Análisis vibracional infrarrojo y Raman de los complejos: [RuCl₃fenNO], [RuBr₃fenNO] y [RuI₃fenNO]

Para los complejos sintetizados se realizaron estudios vibracionales (IR y Raman), por los cuales se asignaron los diferentes modos vibracionales. Se dió importancia a los modos vibracionales donde NO estuviera involucrado.

5.3.3.1. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] (ortorrómbico)

Los espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] ortorrómbico (cristalizado a 25 °C) se muestra en la **Figura 5.19**. Las bandas de los espectros fueron asignadas por comparación con el complejo de partida K₂[RuCl₅NO],⁸¹ la fenantrolina y recurriendo a los métodos de cálculos DFT.

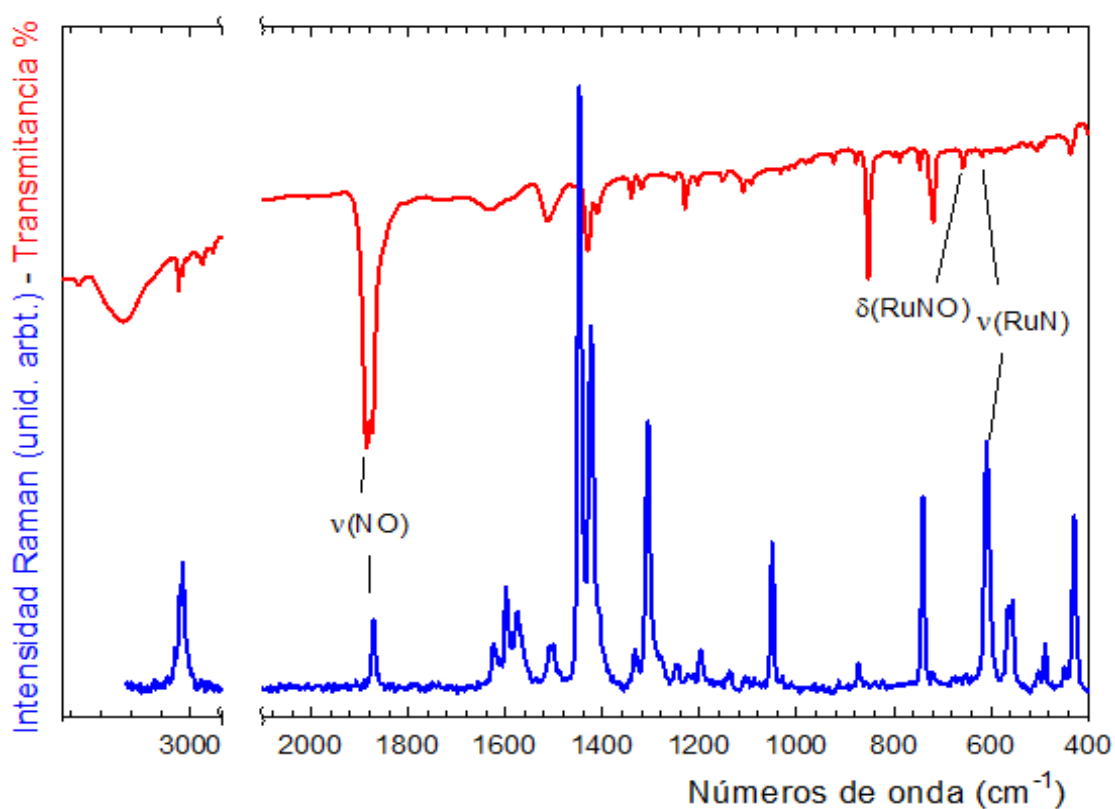


Figura 5.19. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] ortorrómbico (cristalizado a 25 °C).

En la **Tabla 5.7** se comparan las frecuencias de infrarrojo y Raman experimentales (cm⁻¹) y calculados por el método DFT del complejo [RuCl₃fenNO] ortorrómbico.

Tabla 5.7. Frecuencias (cm^{-1}) de infrarrojo y Raman experimentales, calculadas y asignación del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ cristalizado a 25 °C (ortorrómbico).

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
3751					2$\nu(\text{N-O})$
3116	4,490	3237	483,1	3107	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{A}$
	5,870	3236	9,860		$\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{A}$: C15-H16 y C3-H4; $\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{A}$: C17-H18 y C13-H14, C5-H6 y C1-H2
3082	10,86	3211	246,4	3077	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{B}$
3060	39,59	3208	5,420	3057	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{A}$: C17-H18 y C1-H2; $\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{A}$: C3-H4, C5-H6, C13-H14 y C15-H16
	0,110	3207	28,85		$\nu_{\text{CF}}(\text{C-H})\text{A}$
3031	8,520	3198	110,2	3043	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-H})\text{A}$: C5-H6 y C13-H14; $\nu_{\text{CF}}(\text{C-H})\text{A}$: C3-H4 y C1-H2, C15-H16 y C17-H18
	3,610	3198	83,76		$\nu_{\text{CF}}(\text{C-H})\text{A}$
	0,03560	3195	65,44		$\nu_{\text{CF}}(\text{C-H})\text{B}$
1886 y 1834	832,1	1923	39,68	1872	$\nu(\text{N-O})$
1632	0,6315	1672	33,35	1625	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-C})\text{B}$; $\delta(\text{C-H})\text{B}$
1622	10,22	1646	56,64	1611	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-C})\text{A}$: C3-C5, C13-C15, C20-N22, C19-N23; $\delta(\text{C-H})\text{A}$; $\delta(\text{C-C})\text{B}$; $\rho(\text{C-H})\text{B}$
1585	6,684	1630	61,60	1576	$\nu_{\text{EF}}(\text{C-N})\text{A}$; $\nu_{\text{EF}}(\text{C-C})\text{A}$: C3-C5, C13-C15;

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
					$\delta_{(C-H)A}$
	3,060	1616	63,53		$\nu_{S(C-C)AB}$: C7-C20, C19-C12; $\delta_{(H-C-N)A}$
1542	17,31	1553	23,98		$\nu_{EF(C-N)AB}$; $\nu_{EF(C-C)A}$: C1-C3 y C15-C17; $\delta_{(C-H)A}$; $\delta_{(C-C)B}$; $\delta_{(C-H)B}$; $\nu_{(C-C)B}$: C8-C10
1519	14,53	1536	2,170	1510	$\rho_{(C-H)AB}$
1495	0,4111	1486	263,7	1503	$\rho_{(C-H)A}$; $\nu_{S(C-C)B}$: C8-C10 y C19-C20; $\nu_{EF(C-N)A}$
1454	30,44	1456	4,653	1448	$\rho_{(C-H)B}$; $\delta_{(C-C)AB}$; $\delta_{(C-H)A}$; $\delta_{(H-C-N)A}$
1430	3,291	1455	101,1	1424	$\rho_{(C-H)A}$; $\delta_{(C-C)B}$
1388	8,350	1443	2,790	1406	$\rho_{CF(C-H)AB}$; $\delta_{(C-C)B}$; $\nu_{CF(C-N)AB}$
1347	17,19	1375	54,39		$\delta_{EF(H-C-N)A}$; $\delta_{EF(C-C)A}$; $\delta_{EF(C-H)A}$; $\delta_{(C-H)B}$
1342	3,197	1374	5,614	1334	$\nu_{CF(C-N)AB}$; $\rho_{(C-H)B}$
1315	0,5681	1359	69,69	1307	$\delta_{(C-C)AB}$; $\delta_{(C-H)B}$
	1,181	1282	1,333		$\rho_{(C-H)AB}$
1255	0,3219	1252	17,68	1247	$\rho_{(C-H)A}$; $\nu_{EF(C-C)B}$: C7-C8 y C10-C12
	4,874	1250	0,06640		$\rho_{(C-H)B}$; $\delta_{(C-H)A}$; $\rho_{(C-C)B}$

IR Exp.	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman	Raman Exp.	Asignación
1225	1,556	1228	5,680		$\delta_{(C-H)AB}$
	Cálculos				
1205	0,8044	1173	2,093	1200	$\delta_{(C-H)B};$ $\delta_{(C-H)A};$ $\rho_{(C-H)AB}$
1153	8,754	1170	1,333		$\delta_{(C-H)A}$
	10,83	1127	1,315		$\delta_{(C-H)B};$ $\delta_{(C-H)A};$ $\rho_{(N-C-H)A};$ $\delta_{(N-C)A}$
1111	1,665	1115	0,3455		$\rho_{(C-H)B};$ $\delta_{(C-H)A};$ $\rho_{(C-N)AB}$
1097	2,814	1079	60,76		$\delta_{(C-H)A}$
1035	0,1382	1052	4,439	1051	$\rho_{(C-C)B};$ $\delta_{(C-C)A};$ $\delta_{(C-N-C)A};$ $\delta_{(C-H)A}$
	0,2624	1023	0,5708		$\tau_{(C-H)AB}$
	0,7430	1021	0,5994		$\tau_{(C-H)A}$
999	0,1278	999	0,9322		$\omega_{(C-H)B};$ $\tau_{(C-H)B};$ $\omega_{(H-C-N)A};$ $\tau_{(C-H)A}$
	1,208	992	1,216		$\omega_{(C-H)B};$ $\tau_{(C-H)A}$
	0,4215	986	0,4973		$\omega_{(C-H)A};$ $\tau_{(C-H)A};$ $\tau_{(C-H)B};$ $\omega_{(C-H)B}$
923	1,270	928	7,252		$\delta_{(N-C-C)A};$ $\rho_{(C-H)B}$
	6,022	889	10,12		$\delta_{(N-C-C)A};$ $\delta_{(C-H)A};$ $\delta_{(C-H)B};$ $\delta_{(C-C)B}$
879	51,24	873	0,5898	874	$\omega_{(C-C)AB};$ $\omega_{(C-H)AB}$
844	0,04820	865	0,08110		$\omega_{(C-C)B};$ $\omega_{(C-N-C)A};$

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
					$\omega_{(C-H)A_i}$ $\omega_{(N-C-H)A}$
827	0,4013	822	0,2543		$\omega_{CF(C-H)A_i}$ $\tau_{(C-H)B_i}$ $\omega_{(C-C)B}$ C20- C19-C12
799	5,790	791	0,4902		$\omega_{(C-H)B_i}$ $\omega_{S(C-H)A}$
780	4,450	752	62,31		$\rho_{(C-H)A}$: H4-C3- C5 y C13-C15- H16; $\delta_{(C-C-C)A}$
747	25,97	747	1,124	740	$\omega_{(C-N)A_i}$ $\tau_{(C-H)A_i}$ $\omega_{(C-H)B}$
726	7,446	741	2,287	721	$\rho_{(C-N)A_i}$ $\delta_{(C-C)B_i}$ $\delta_{(C-N)A_i}$ $\delta_{(C-C)A}$
716	5,664	663	3,761		$\rho_{(C-N)AB_i}$ $\delta_{(C-C)A_i}$ $\delta_{(C-N-C)AB}$
656	0,1282	634	0,2243		$\tau_{(C-N)A_i}$ $\tau_{(C-H)AB_i}$ $\rho_{(Ru-N-O)}$
	1,354	610	20,34	609	$\nu_{(Ru-N)(NO)_i}$ $\omega_{(C-H)AB_i}$ $\omega_{(C-N)AB}$
599	3,479	600	33,81		$\delta_{(Ru-N-O)}$
584	0,8407	600	1,143		$\tau_{(C-H)AB_i}$ $\delta_{(Ru-N-O)}$
571	0,3618	570	4,280	565	$\delta_{(C-N-C)AB_i}$ $\delta_{(C-C-C)B}$
560	0,01710	567	0,2956	556	$\tau_{(C-C)A_i}$ $\omega_{(C-H)A}$
	4,184	518	2,059		$\omega_{(C-N-C)A_i}$ $\omega_{(C-C)AB_i}$ $\omega_{(C-H)AB}$
508	1,083	517	0,2841	503	$\rho_{(C-C)B_i}$ $\rho_{(C-H)B_i}$

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
					$\delta(\text{C-C-C})_{\text{AB}}$: C10-C12-C13, C5-C7-C8
495	1,605	499	0,6244	489	$\rho(\text{C-H})_{\text{A}}$; $\delta(\text{C-C})_{\text{B}}$: C20- C19-C12
	0,4747	465	1,288	449	ω_{A}
436	6,036	438	21,77	429	$\delta(\text{C-C-C})_{\text{B}}$; $\delta(\text{C-H})_{\text{B}}$
420	0,08390	437	1,840		τ_{AB}
	47,92	345	16,66	338	$\nu_{\text{S}}(\text{Ru-Clec})$; ρ_{A}
	33,95	329	6,883	325	$\nu_{\text{As}}(\text{Ru-Clec})$
	31,48	314	3,563	310	$\nu(\text{Ru-Clax})$; ρ_{A}
	17,08	295	10,58	291	$\delta(\text{C-N})_{\text{AB}}$; ρ_{A} ; $\nu_{\text{S}}(\text{Ru-Clec})$; $\nu(\text{Ru-Clax})$
	0,002800	285	0,7066		τ_{AB}
	1,308	236	0,9160	240	τ_{AB}
	0,2817	226	1,835	225	ρ_{AB} ; $\omega(\text{Ru-N-O})$; $\rho(\text{Ru-Clec})$
	1,471	217	1,834	214	ω_{AB}
	2,174	198	0,6051		$\rho(\text{Ru-Clec})$; ω_{AB}
	0,04920	178	0,2089	162	τ_{AB}
	0,1553	149	2,503	146	$\omega(\text{Ru-Clec})$; $\delta(\text{Clec-Ru-Clax})$
	0,1121	139	2,367	132	$\tau(\text{Ru-Clec})$; $\delta(\text{Clec-Ru-Clax})$; ρ_{AB}
	1,764	127	3,465		$\delta(\text{Clec-Ru-Clec})$
	0,1235	115	0,8197		$\rho_{\text{Clec}^-}(\text{Ru-Clec})$; ρ_{AB} ; $\rho(\text{Ru-Clax})$
	2,819	89	0,6062	85	ω_{AB}
	1,261	65	1,266		$\omega(\text{Ru-Clec})$; $\rho(\text{Ru-N-O})$;

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	0,9953	64	0,3282		$\rho(\text{Ru-Clax})$
	0,09500	49	10,84		$\tau(\text{Ru-Clec})$; $\tau_{\mathbf{AB}}$
	1,023	43	9,303		$\rho(\text{Clec-Ru-NO})$; $\tau_{\mathbf{AB}}$; $\omega(\text{Ru-Clec})$
					$\rho(\text{Ru-N-O})$; $\tau_{\mathbf{AB}}$

A= anillos de la fenantrolina con nitrógeno, **B**= anillo de la fenantrolina sin nitrógeno, **As**=antisimétrico,

S= simétrico, **ec**= ecuatorial, **ax**= axial, **EF**=en fase, **CF**=en contrafase

La banda débil que se asigna a 3751 cm^{-1} corresponde al sobretono del estiramiento NO ($2\nu(\text{N-O})$).

Las bandas del espectro infrarrojo que aparecen en 3116 , 3082 , 3060 y 3031 cm^{-1} se asignan a los modos de estiramiento C-H de los anillos de la fenantrolina, las que se complementan con las bandas Raman a 3107 , 3077 , 3057 y 3043 cm^{-1} . El cálculo computacional mostró las frecuencias correspondientes a los modos vibracionales mencionados anteriormente, a mayores números de onda, es decir a 3237 , 3211 y 3208 cm^{-1} .

Usando los argumentos expuestos en la sección 3.4.1, 3.4.2 y 5.2.2, las bandas de estiramiento NO aparecen como dos bandas solapadas a 1886 cm^{-1} y 1834 cm^{-1} en el espectro infrarrojo experimental de $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$. Este modo se observa en Raman como una banda muy débil y única a 1872 cm^{-1} . El valor previsto por los cálculos DFT aparece nuevamente a mayores frecuencias 1923 cm^{-1} .

El $\nu(\text{NO})$ observado para el complejo $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ aparece en 1912 y 1883 cm^{-1} para Infrarrojo y Raman, respectivamente.

El corrimiento del $\nu(\text{NO})$ hacia menores frecuencias en el complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ se atribuye a la incorporación de la fenantrolina en la esfera de coordinación. Se interpreta entonces que la fenantrolina actúa como una base de Lewis más fuerte que el ion cloruro, aumentando levemente la carga electrónica sobre el rutenio, hecho que genera mayor retrodonación π sobre el NO, con la consecuente disminución de frecuencia de ese grupo.

Las bandas observadas entre 1632 y 646 cm^{-1} son asignadas a diferentes modos vibracionales del tipo ρ , δ , ω , y τ de los átomos de carbono e hidrógeno del ligante bidentado.

Las bandas a 609 y 599 cm^{-1} son asignadas a los modos vibracionales de estiramiento $\nu(\text{Ru-N})$ del NO y a la deformación angular δ (Ru-N-O), las cuales presentan el mismo comportamiento que en los complejos de la serie $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$. Los valores previstos para estas bandas por los cálculos son 610 y 600 cm^{-1} , respectivamente.

En la zona de bajas frecuencias, el espectro Raman muestra bandas a 338 y 325 cm^{-1} , que se asignan a modos de estiramiento (Ru-Cl) ecuatorial en fase y contrafase, respectivamente. Estos modos están previstos por los cálculos a 345 y 329 cm^{-1} , como es de esperarse el modo en fase se observa con mayor intensidad en Raman que el modo en contrafase. La banda Raman a 310 cm^{-1} , está asignada al estiramiento Ru-Cl (cloro en posición axial), esta banda es prevista por los cálculos a 314 cm^{-1} muy próximo al valor experimental.

Otras bandas a 291 , 225 , 146 , y 132 cm^{-1} se asignan a modos de deformación angular Cl-Ru-Cl del tipo: ρ , ω y τ , involucrando tanto los cloros ecuatoriales, como axial. Los números de onda previstos por los cálculos aparecen a 295 , 226 , 149 y 139 cm^{-1} .

5.3.3.2. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] Monoclínico

La Figura 5.20 muestra los espectros infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] monoclínico, el cual resultó ser isomorfo al complejo [RuBr₃fenNO]. Para asignar los modos vibracionales de una forma adecuada y certera, se hizo la comparación con el complejo análogo, sintetizado en este grupo de investigación, el cual fue uno de los compuestos nuevos obtenidos. Se analizó el posible corrimiento y el cambio en la forma de banda correspondiente al estiramiento $\nu(\text{NO})$, la deformación angular $\delta(\text{RuNO})$ y los posibles corrimientos del enlace (RuCl), debido al cambio en su grupo espacial de cristalización por ser polimorfo a su complejo análogo.

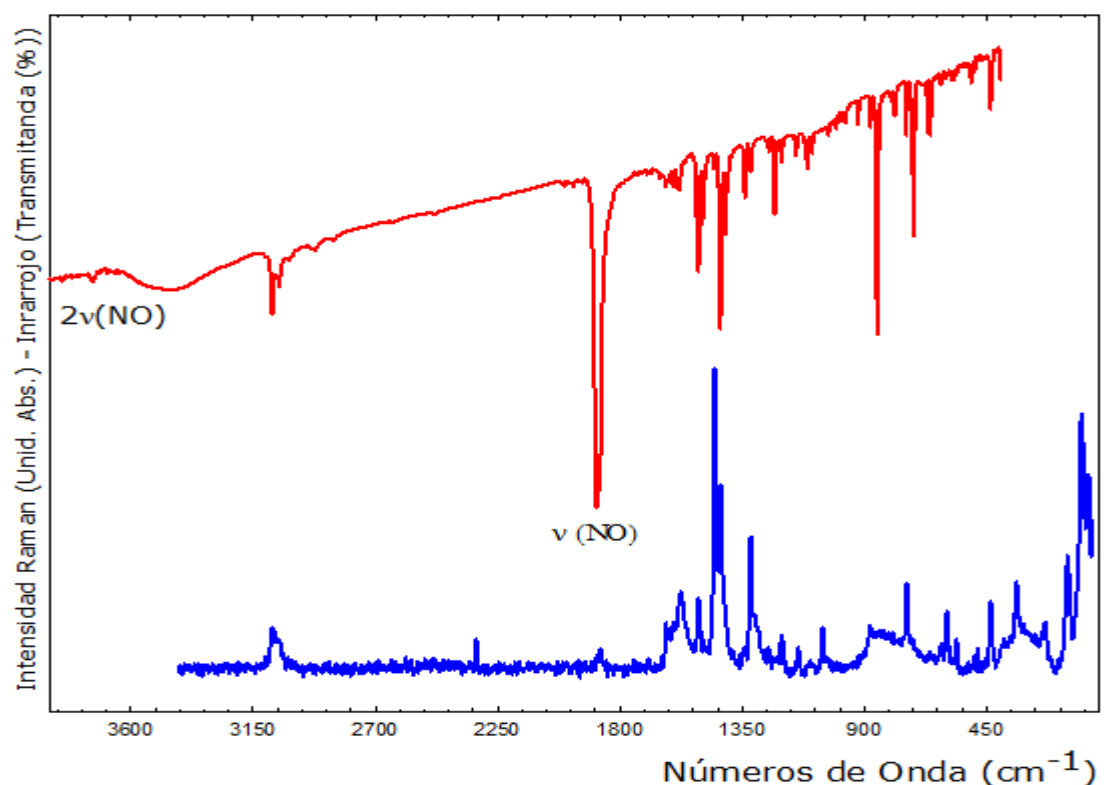


Figura 5.20. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] Monoclínico

En la **Tabla 5.8** se consignan los datos de las frecuencias experimentales infrarrojo y Raman del complejo [RuCl₃fenNO] con las asignaciones de los modos vibracionales, basados en el complejo polimorfo detallado en la sección 5.3.3.1.

Tabla 5.8. Frecuencias experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo [RuCl₃fenNO] Monoclínico.

Infrarrojo (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación
3729	-----	2 _v (N-O)
3048	3073	v (C-H) _{Sistemas Aromáticos}
1872	1872	v (N-O)
----	596	v (Ru-NO)
576	----	δ(Ru-N-O)

Haciendo un análisis de los datos obtenidos, es claro el corrimiento del estiramiento v(NO) a 1872 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo experimental, en comparación con la posición del v(NO) en el complejo [RuCl₃fenNO] polimorfo que cristaliza ortorrómbico, el cual aparece a 1888 cm⁻¹. Esto es causado por el cambio en el grupo espacial de cristalización de este complejo.

5.3.3.3. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuBr₃fenNO]

Los espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuBr₃fenNO] se muestran en la **Figura 5.21**. Las bandas vibracionales fueron asignadas por comparación de los espectros del complejo K₂[RuBr₅NO] reportados en la literatura,⁸¹ la 1,10-fenantrolina y con la ayuda de métodos de cálculos DFT.

En la **Tabla 5.9**, se reportan los números de onda experimentales y calculados y las asignaciones propuestas.

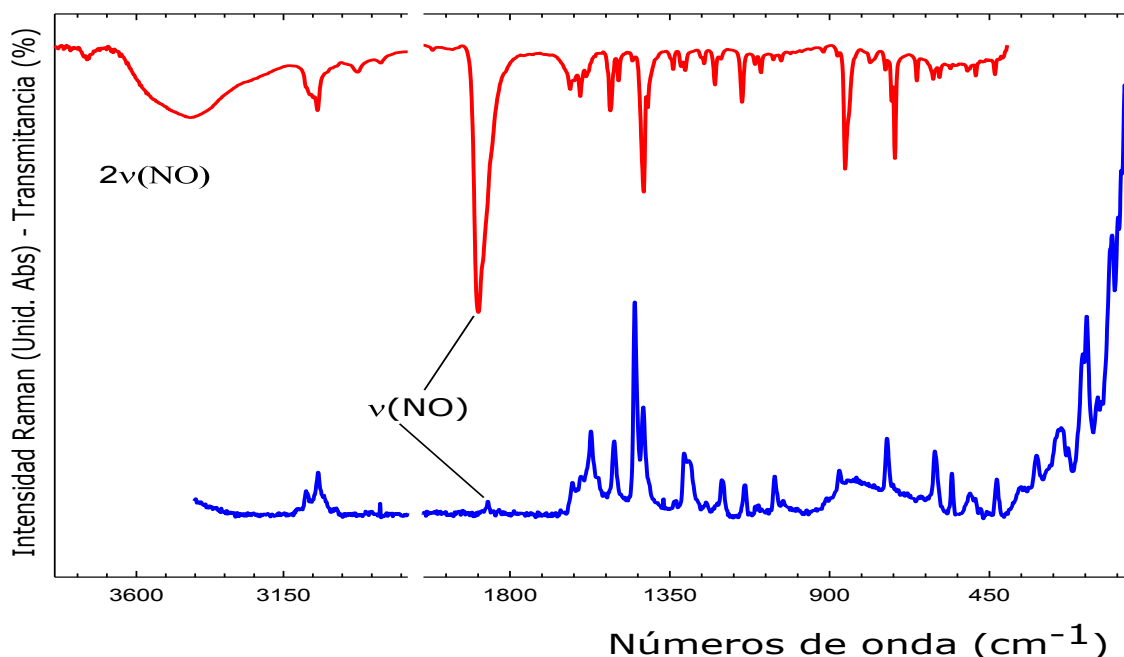


Figura 5.21. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuBr₃fenNO].

Tabla 5.9. Frecuencias (cm⁻¹) de los espectros de infrarrojo y Raman experimentales y calculados y asignaciones tentativas para el complejo [RuBr₃fenNO].

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
3757					2ν(N-O)
	6,503	3236	474,6		VEF A (C-H)
3082	6,674	3236	41,23	3079	VCF A (C-H)
3069	11,27	3215	262,6		VEF B (C-H)
3060	36,35	3209	0,9360		VEF A (C-H): C1-H21 y C10-H28, C3-H23 y C8-H26
3046	0,0141	3209	44,21	3045	VCF A (C-H) : C1-H21 y C10-H28, C3-H23 y C8-H26
	18,76	3204	114,4	2855	VEF A (C-H): C1-H21, C3-H23, C8-H26 y C10-H28, C2-H22 y C9-H27

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
2923	4,373	3203	63,76		VCF A (C-H)
2851	0,0690	3198	65,68	2325	VCF B (C-H)
1889	782,1	1921	47,80	1863	v (N-O)
	0,3213	1672	40,51		VS B (C-C); δ _B (C-H); δ _A (C-H)
	0,4232	1646	55,93		δ _B (C-H); δ _A (C-H); VCF A (C-C); VCF AB (C-N)
1632	7,034	1631	62,59	1625	VEF A (C-N); VEF A (C-C); δ _A (C-H); ρ _A (C-H)
1618	2,989	1615	76,94	1611	VCF AB (C-C); δ _A (C-H); v A (C-N); δ _B (C-H); v _B (C-C)
1579	16,08	1553	31,98	1553	δ _A (C-H); VCF A (C-C): C1-C2 y C9-C10; v _B (C-C); δ _B (C-H); ρ _A (C-H)
1519	13,23	1537	2,796	1536	ρ _{AB} (C-H)
1495	0,4352	1487	256,5	1507	ρ _{AB} (C-H); v _{As} B (C-C); VEF A (C-N); δ _B (C-H)
1495	32,94	1459	2,670		δ _A (H-C-N); ρ _A (C-H); δ _A (C-H); ρ _B (C-H)
1456	4,070	1455	115,9	1449	ρ _A (C-H); v _B (C-C)
1424	2,955	1446	3,546	1426	ρ _{AB} (C-H)
1412	21,67	1379	54,14		δ _A (H-C-N); δ _{AB} (C-H)
	2,370	1372	3,390	1368	VCF AB (C-N);

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
					ν_A (C-C); ρ_B (C-H); ν_B (C-C)
1350	0,1859	1357	79,24	1336	$\nu_{EF A}$ (C-N); δ_B (C-H); ρ_{AB} (C-H)
1307	1,071	1287	0,8804	1309	ρ_A (C-H)
	0,6886	1252	18,85	1295	δ_A (C-H); ρ_A (C-H); ν_B (C-C)
1263	4,497	1251	0,0353	1247	δ_A (C-H); ρ_{AB} (C-H)
1206	2,473	1231	4,986	1204	ρ_{AB} (C-H)
	0,8167	1173	1,713		δ_B (C-H); ρ_{AB} (C-H)
1146	9,901	1170	1,092	1139	$\rho_{CF A}$: H22-C2-C3- H23 y H26-C8-C9-H27
	13,39	1127	0,9992	1109	δ_{AB} (C-H); ρ_A (C-H)
1110	1,247	1117	0,3793	1100	ρ_B (C-H); δ_A (C-H); ρ_A (C-H); ρ_A (N-C-H)
1094	1,492	1083	65,47	1055	δ_A (C-H); ρ_A (C-H)
1059	0,2584	1055	7,088	1048	δ_A (C-C), (C-N)
	0,2930	1024	0,5400	1030	τ_{AB} (C-H)
	0,5042	1022	0,2809		τ_A (C-H)
	0,1174	1000	0,7342		τ_{AB} (C-H)
	1,560	992	1,287		τ_A (C-H)
	0,4634	986	0,4845		τ_{AB} (C-H)
1037	2,103	926	8,234		ρ_B (C-H); δ_A (C-C-N)
918	6,423	889	9,584	909	δ_A (C-C-N); δ_B (C-H)
878	49,35	874	0,7701	873	ω_{AB} (C-H)
856	0,0944	868	0,0795		τ_{AB} (C-H), (C-C), (C- N)
	0,3672	822	0,1453		τ_A (C-H); τ_B (C-C)

785	5,659	792	0,4319		τ_A (C-H)
744	7,158	751	59,85		ρ_A (N-C-C), (N-C-H); δ_A (C-C)
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
726	22,22	747	12,01		ω_A (C-N); ω_{AB} (C-C), (C-H)
715	7,597	741	2,834	739	δ_B (C-C); ρ_A (C-H)
655	6,367	661	3,964		δ_{AB} (C-N); δ_A (C-C)
609	0,1509	633	0,4556		τ_{AB} (C-H); τ_A (C-N)
	3,548	604	46,21	605	ν (Ru-NO); ω_{AB} (C-H)
591	4,882	586	15,72		δ (Ru-N-O)
	2,925	583	0,5022		τ_{AB} (C-H); ω (Ru-N-O)
	0,1205	570	3,063		δ_{AB} (C-N); δ_B (C-C); δ_A (C-C)
558	0,0965	568	0,3716	556	τ_{AB} (C-H)
	1,385	518	0,3979		ρ_B (C-H), (C-C); δ_{AB} (C-H)
509	4,221	518	3,392	505	τ_{AB} (C-H), (C-N), (C-C)
489	1,798	497	0,3998	491	ρ_{AB} (C-N), (C-C), (C-H)
	0,4471	462	1,183		τ_A (C-H), (C-C); ω_A (C-N)
	7,268	437	20,80		δ_B (C-H), (C-C)
434	0,0438	436	2,075	430	τ_{AB} (C-H), (C-N), (C-C)
	3,823	311	6,496	316	δ (Ru-Nfen); δ_{AB} (C-N); ρ_A (C-H)
	0,6652	281	0,5451		τ (Ru-Nfen); τ_{AB} (C-N), (C-H), (C-C)
	11,04	262	4,078		ρ (Ru-N-O); ρ_{AB} (C-H)
	24,99	244	16,56	252	ρ_A (C-H);

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
					δ_{AB} (C-N); ν_S (Ru-Brec)
	0,8102	235	0,7523		τ_{AB} (C-H), (C-C)
	14,11	219	5,206	229	ν (Ru-Brax); ω_{AB} (C-C), (C-H)
	0,8844	196	2,444		ω_{AB} (C-C), (C-H), (C-N); ν (Ru-Brax)
	2,313	182	5,489	187	ν_{As} (Ru-Brec); ρ_{AB} (C-H)
	0	174	0,0353	177	τ_{AB} (C-H), (C-N)
	5,410	165	4,637	134	ν_S (Ru-Brec); ν (Ru-Brax); ν (Ru-Nfen)
	0,1180	104	0,2192	110	ρ_{AB} (C-H), (C-N), (C-C); ρ (Ru-Brec); ρ (Ru-Brax)
	1,014	99	1,444	105	ω (Ru-Brec); ω_{AB} (C-H), (C-C)
	1,322	90	2,233		δ (Ru-Brec); ρ_A (C-H)
	0,0672	82	3,617	88	τ (Ru-Brec); δ (Brec-Ru-Brax); ρ (Ru-N-O); ρ_{AB} (C-H), (C-C)
	1,334	81	0,9732	79	ω_{AB} (C-H), (C-C); ρ (Ru-N-O); ρ (Ru-Br)
	0,2756	58	1,474	70	ω (Toda la molécula)
	0,1974	53	1,463		τ (RuBrec); ω (Ru-Brax); ω (Ru-N-O)
	0,1383	47	8,913		τ_{AB} fenantrolina; τ (Ru-Brec)
	0,6233	40	8,288		τ_{AB} fenantrolina; ρ (Ru-N-O)

A= anillos de la fenantrolina con nitrógeno, **B**= anillo de la fenantrolina sin nitrógeno, *As*= antisimétrico, *S*= simétrico, *ec*= ecuatorial, *ax*= axial, *EF*=en fase, *CF*=en contrafase.

La banda débil que observa en 3757 cm^{-1} en el espectro infrarrojo se asigna al sobretono $2\nu(\text{N-O})$. Las bandas de infrarrojo que aparecen a $3082, 3069, 3060, 3046, 2923$ y 2851 cm^{-1} , como las que se observan en Raman a $3079, 3045, 3203$ y 2325 cm^{-1} , se asignan a modos de estiramiento C-H de los diferentes anillos de la fenantrolina.

Como ocurrió en los complejos anteriores, las bandas correspondientes de infrarrojo y Raman calculadas aparecen a números de onda superiores en la región $3236, 3215, 3209, 3203$ y 3198 cm^{-1} .

Las bandas de estiramiento del NO aparecen a 1889 y 1873 cm^{-1} , por infrarrojo y Raman; respectivamente. El cálculo predice este modo a 1921 cm^{-1} , frecuencia considerada mayor a la observada experimentalmente. El modo del $\nu(\text{NO})$ de $\text{K}_2[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ se observa en infrarrojo como una banda principal a 1881 cm^{-1} con un hombro a 1889 cm^{-1} . En consecuencia del remplazo de dos bromos por una fenantrolina en posición cis respecto del NO se produce un corrimiento pequeño hacia mayores números de onda (aproximadamente $+8\text{ cm}^{-1}$).

Las bandas de infrarrojo y Raman que aparecen en la región 1650 y 600 cm^{-1} corresponden a modos vibracionales del tipo: δ, τ y ω de los átomos de carbono e hidrógeno del ligando fenantrolina.

La banda de deformación angular δ (Ru-N-O) se observa en el espectro infrarrojo experimental a 591 cm^{-1} y la banda de estiramiento ν (Ru-NO) en Raman a 605 cm^{-1} . Se cumple también en este complejo que el δ (Ru-N-O) aparece con mayor intensidad en infrarrojo y ν (Ru-NO) en Raman. El método de cálculo predice que la frecuencia ν (Ru-NO) $>$ δ (Ru-N-O) y las intensidades relativas igual al observado experimentalmente.

Por debajo de 260 cm^{-1} aparece en Raman los modos vibracionales de los estiramientos ν (Ru-Br) axial y ecuatorial, en fase y contrafase; el acuerdo de frecuencias entre los valores previstos por los cálculos y los encontrados son bastante buenos.

5.3.3.4. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo [RuI₃fenNO]

Los espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuI₃fenNO] se muestran en la **Figura 5.22**. La asignación de las bandas se efectuó con la ayuda de los espectros del complejo K₂[RuI₅NO], de la fenantrolina y de los cálculos computacionales DFT. Como la estructura de este compuesto no fue dilucidada, se llevaron a cabo cálculos suponiendo que los yodos se coordinan al rutenio en las dos posiciones posibles: mer y fac.

En **Tabla 5.10** se consignan los valores de frecuencias (cm^{-1}) de infrarrojo y Raman, experimentales y calculados, para las dos disposiciones moleculares posibles y las asignaciones tentativas.

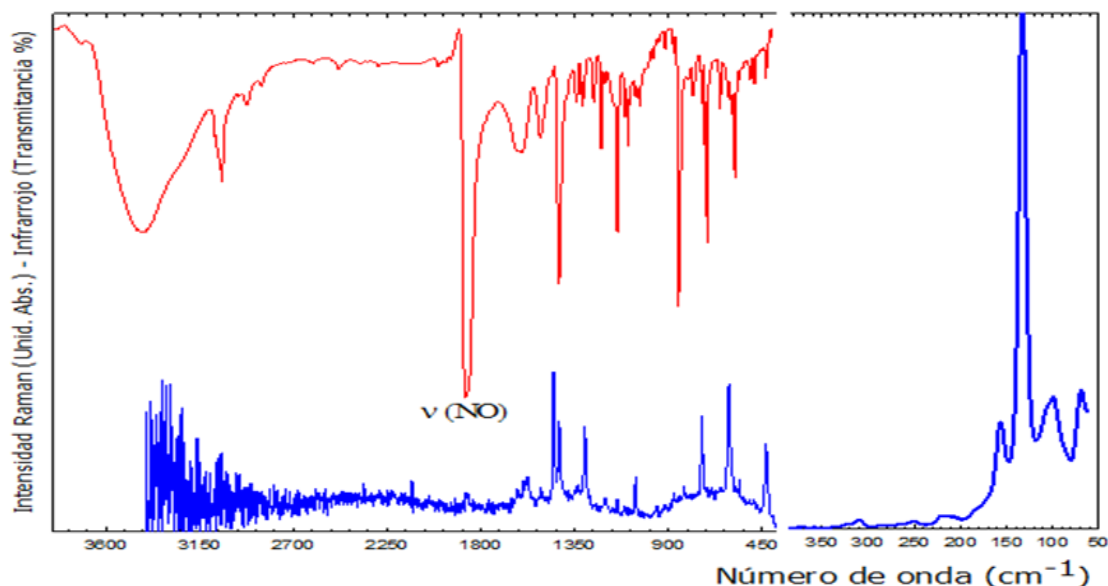


Figura 5.22. Espectros de infrarrojo y Raman del complejo [RuI₃fenNO]

Tabla 5.10. Frecuencias experimentales infrarrojo-Raman y asignación de los modos vibracionales del complejo [RuI₃fenNO].

IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Asignación	
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			fac	mer
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
3745	----	----	----	----	----	---	----	2 $\nu_{(\text{NO})}$	
3079	9,435	10,17	3233	3248	571,9	497,4	----	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{A}}$	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{A}}$
3062	10,50	0,5587	3232	3235	654,1	359,6	----	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{A}}$	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}}$
3043	12,28	8,409	3208	3231	702,9	577,0	----	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{B}}$	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{A}'}$
	23,19	16,88	3201	3222	217,2	693,9		$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}}$	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{B}}$
	11,68	5,168	3200	3218	281,2	252,3		$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}}$	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}}$
2961	22,64	1,272	3197	3208	202,1	62,85	----	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{AB}}$	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}'\text{B}}$
2922	65,01	1,966	3197	3207	529,5	400,8	----	$\nu_{\text{EF}(\text{C-H})\text{A}}$	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}'\text{B}}$
2852	0,4845	48,38	3194	3187	230,9	293,5	----	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{AB}}$	$\nu_{\text{CF}(\text{C-H})\text{A}'}$
1875	1954	1639	1863	1899	459,2	61,50	1865	$\nu_{(\text{NO})}$	$\nu_{(\text{NO})}$
	0,4915	2,325	1672	1678	82,84	128,6		$\nu_{\text{EF}(\text{C-C})\text{B}'}$ $\delta_{\text{H-C-C-H})\text{B}}$	$\nu_{\text{EF}(\text{C-C})\text{B}'}$ $\delta_{\text{H-C-C-H})\text{B}}$
	1,539	4,306	1643	1643	246,3	307,7		$\nu_{\text{CF}(\text{C-C})\text{A}'}$ $\nu_{\text{CF}(\text{C-N})\text{A}'}$ $\delta_{\text{CF}(\text{H-C-C-H})\text{A}'}$ $\delta_{(\text{C-C-C})\text{B}}$	$\nu_{\text{CF}(\text{C-C})\text{AA}'}$ $\nu_{\text{CF}(\text{C-N})\text{AA}'}$ $\delta_{\text{CF}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'}$ $\delta_{(\text{C-C-C})\text{B}}$
1637	13,07	9,038	1632	1630	234,8	290,8	----	$\nu_{\text{EF}(\text{C-C})\text{A}'}$ $\nu_{\text{EF}(\text{C-N})\text{A}'}$ $\delta_{\text{EF}(\text{H-C-C-H})\text{A}'}$	$\nu_{\text{EF}(\text{C-C})\text{AA}'}$ $\nu_{\text{EF}(\text{C-N})\text{AA}'}$ $\delta_{\text{EF}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'}$
1600	14,66	11,67	1613	1621	150,9	373,3	----	$\nu_{\text{CF}(\text{C-N})\text{A}'}$ $\nu_{(\text{C-N})\text{A}'}$ $\nu_{(\text{C-C})\text{A}}$	$\nu_{(\text{C-N})\text{A}'}$ $\nu_{(\text{C-C})\text{A}}$

IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Asignación	
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			fac	mer
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
								C)AB, $\delta_{(H-C-C-H)A}$	
	56,01	51,53	1554	1561	31,06	139,1		$\nu_{CF(C-C)A}$, $\delta_{As(H-C-C-H)A}$	$\nu_{As(C-C)AA'}$, $\delta_{As(H-C-C-H)AA'}$
	40,19	21,93	1536	1540	28,61	31,34		$\rho_{(H-C-C-H)AB}$, $\nu_{CF(C-C)B}$	$\rho_{(H-C-C-H)AA'B}$, $\nu_{CF(C-C)B}$
	9,080	5,520	1487	1499	1262	1330		$\nu_{CF(C-C)B}$, $\rho_{(H-C-C-H)AA'}$, $\delta_{(H-C-C-H)B}$	$\nu_{CF(C-C)B}$, $\rho_{(H-C-C-H)AA'}$, $\delta_{(H-C-C-H)B}$
	55,67	69,09	1459	1465	17,61	8,172		$\delta_{(H-C-N)A}$, $\delta_{(H-C-C-H)A}$, $\delta_{(H-C-C)AB}$, $\rho_{(H-C-C-H)B}$	$\delta_{(H-C-N)A}$, $\delta_{(H-C-C-H)AA'}$, $\delta_{(H-C-C)AA'B}$, $\rho_{(H-C-C-H)B}$
	17,32	15,10	1454	1461	694,5	468,8	1451	$\rho_{(H-C-C-H)A}$, $\nu_{EF(C-C)B}$	$\rho_{(H-C-C-H)AA'}$, $\nu_{EF(C-C)B}$
1425	16,28	2,959	1448	1452	11,18	49,73	1425	$\rho_{(H-C-C-H)AB}$	$\rho_{(H-C-C-H)AA'B}$
1347	67,66	16,68	1376	1385	53,53	43,33	----	$\delta_{EF(H-C-N)A}$, $\delta_{EF(H-C-C)B}$, $\delta_{(H-C-C-H)B}$	$\delta_{EF(H-C-N)AA'}$, $\delta_{EF(H-C-C)B}$, $\delta_{(H-C-C-H)B}$
1339	12,70	9,163	1370	1372	64,44	98,14	---	$\nu_{CF(C-N)A}$, $\nu_{CF(C-C)A}$, $\delta_{(H-C-C-H)B}$	$\nu_{CF(C-N)AA'}$, $\nu_{CF(C-C)AA'}$, $\delta_{(H-C-C-H)B}$
1316	2,671	4,591	1361	1359	241,3	306,4	----	$\delta_{(H-C-C-H)A}$	$\delta_{(H-C-C-H)A}$

IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Asignación	
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			C-H)B, V _{EF} (C-N)A	H)B, V _{EF} (C-N)AA'
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
1304	3,885	7,015	1285	1296	4,166	22,35	1301	$\rho(\text{H-C-CH})\text{AB},$ $\delta(\text{C-C-C})\text{B}$	$\rho(\text{H-C-CH})\text{AA}'\text{B}$ $\delta(\text{C-C-C})\text{B}$
1259	9,379	4,762	1255	1261	13,78	67,00		$\nu(\text{C-C})\text{B},$ $\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{A},$ $\rho(\text{H-C-C-H})\text{B}$	$\nu(\text{C-C})\text{B},$ $\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$, $\rho(\text{H-C-C-H})\text{B}$
1222	5,465	5,308	1253	1257	52,48	53,64	----	$\rho(\text{H-C-C-H})\text{B}$	$\rho(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
1204	17,80	1,639	1232	1239	44,91	42,57	----	$\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
	3,526	2,661	1176	1180	6,201	6,603		$\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
1145	19,01	14,90	1172	1172	0,0523	0,2414	----	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{A}$	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$
	44,33	14,92	1128	1133	36,79	17,57		$\delta(\text{H-C-C-H})\text{AB},$ $\rho(\text{H-C-C-H})\text{A}$	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B},$ $\rho(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$
1107	4,820	8,235	1118	1123	17,08	13,92	----	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{A}$	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$
1092	0,4807	0,0598	1085	1090	397,3	382,6	----	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{A}$	$\delta(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$
1058	0,7689	4,314	1055	1060	17,59	12,14	1057	$\delta_{\text{CF}}(\text{C-Nfen-C})\text{A},$ $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-C})\text{A}$	$\delta_{\text{CF}}(\text{C-Nfen-C})\text{AA}'$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-C})\text{AA}'$
1037	0,0952	0,5684	1026	1027	4,401	1,877	---	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
	0,8998	0,7802	1025	1022	3,720	1,047		$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
	0,0009	0,1109	1003	1009	0,7811	0,3490		$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$

	0,6422	0,3443	986	998	9,379	12,34		$\tau(\text{H-C-C-H})\text{A}$	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{A}'\text{B}$
IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Asignación	
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			fac	mer
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
974	0,2872	0,2552	983	967	31,89	1,985	----	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\tau(\text{H-C-C-H})\text{A}$
915	5,531	3,135	925	933	10,30	46,88	----	$\nu_{\text{As}}(\text{Ru-Nfen})\text{A}$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-Nfen})\text{A}$, $\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C-C})\text{AB}$, $\rho(\text{H-C-C-C-H})\text{B}$	$\nu_{\text{As}}(\text{Ru-Nfen})\text{AA}'$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-Nfen})\text{AA}'$, $\delta_{\text{CF}}(\text{H-C-C})\text{AA}'\text{B}$, $\rho(\text{H-C-C-H})\text{B}$
	12,33	3,407	888	893	8,202	14,31		$\nu_{\text{S}}(\text{Ru-Nfen})\text{A}$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-Nfen})\text{A}$, $\delta(\text{C-C-C})\text{B}$	$\nu_{\text{S}}(\text{Ru-Nfen})\text{AA}'$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-Nfen})\text{AA}'$, $\delta(\text{C-C-C})\text{B}$
876	92,20	84,60	873	878	7,141	0,0898	----	$\omega_{\text{EF}}(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\omega_{\text{EF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
851	0,7132	1,894	860	858	6,369	1,936	----	$\tau(\text{C-C-C})\text{AB}$	$\tau(\text{C-C-C})\text{AA}'\text{B}$
	0,0487	0,1534	819	816	18,49	12,43		$\omega_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{A}$	$\omega_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$
781	12,33	18,89	792	796	1,965	0,1566	----	$\omega_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\omega_{\text{CF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
739	30,38	6,671	748	753	87,81	252,1	739	$\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-C})\text{A}$	$\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-C})\text{AA}'$
725	52,82	48,47	744	746	13,97	0,1677	----	$\omega_{\text{EF}}(\text{H-C-C-H})\text{AB}$	$\omega_{\text{EF}}(\text{H-C-C-H})\text{AA}'\text{B}$
714	16,59	11,79	741	745	5,629	16,94	---	$\delta(\text{C-C-C})\text{B}$, $\rho(\text{H-C-C-C-H})\text{A}$	$\delta(\text{C-C-C})\text{B}$, $\rho(\text{H-C-C-H})\text{AA}'$
652	23,21	9,260	659	665	0,9520	24,57	----	$\delta_{\text{CF}}(\text{C-N-C})\text{A}$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-C})\text{A}$	$\delta_{\text{CF}}(\text{C-N-C})\text{AA}'$, $\delta_{\text{CF}}(\text{C-C-C})\text{AA}'$
610	0,7377	10,05	628	643	5,498	296,8	610	$\tau(\text{Ru-})$	$\nu(\text{Ru-N del})$

IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Nfen)A _r	NO)
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			τ(H-C-C-H)AB	τ(H-C-C-H)AA'B
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
598	36,28	0,9260	595	631	265,4	0,8942	----	V(Ru-N del NO)	τ(Ru-Nfen)AA', τ(H-C-C-H)AA'B
581	8,345	10,78	581	615	76,36	16,70	----	δ(Ru-N-O)	δ(Ru-N-O)
	22,38	21,48	578	599	3,799	4,851		τ(H-C-C-H)AB, δ(Ru-N-O)	τ(H-C-C-H)AA'B, δ(Ru-N-O)
	0,0632	0,5860	569	571	11,10	10,53		δ(Nfen-Ru-Nfen)A _r , δ(C-C-C)B	δ(Nfen-Ru-Nfen)AA', δ(C-C-C)B
556	0,7362	0,1815	562	562	2,428	0,2544	----	τ _{CF} (H-C-C-H)AB, τ(C-C-C)AB	τ _{CF} (H-C-C-H)AA'B, τ(C-C-C)AA'B
	2,524	2,703	518	524	0,4379	1,340		ρ(H-C-C-H)B, ρ(C-C-C)B	ρ(H-C-C-H)B, ρ(C-C-C)B
508	4,144	1,323	516	521	11,46	4,123	----	ω _{EF} (H-C-C-H)AB	ω _{EF} (H-C-C-H)AA'B
486	7,642	4,848	496	496	3,885	0,1808	----	δ(C-C-C)B	δ(C-C-C)B
	2,704	0,4976	460	462	8,281	2,047		τ(H-C-C-H)AB	τ(H-C-C-H)AA'B
----	20,89	9,630	435	438	71,74	66,51	439	δ(C-C-C)B	δ(C-C-C)B
432	0,0090	0,0389	431	433	3,511	8,980	432	τ(Nfen-Ru-Nfen)A _r , τ(C-C-C)AB	τ(Nfen-Ru-Nfen)AA', τ(C-C-C)AA'B
----	3,367	2,318	305	305	23,41	19,30	310	δ(Nfen)-Ru-Nfen)A _r	δ(Nfen)-Ru-Nfen)AA',

IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Asignación	
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			fac	mer
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
	0,0857	0,0050	279	282	1,312	2,680		$\rho_{\text{todo el anillo}}$	$\rho_{\text{todo el anillo}}$
								$\tau_{(C-C-C)A}$	$\tau_{(C-C-C)AA'}$
----	12,38	13,73	241	240	21,80	41,48	253	$\nu_{(Ru-Iec)}$, $\rho_{\text{Todo el anillo}}$	$\rho_{\text{Todo el anillo}}$
	3,172	0,4787	233	234	2,320	1,233		$\tau_{\text{Todo el anillo}}$	$\tau_{\text{Todo el anillo}}$
----	49,42	33,02	220	225	48,38	13,39	220	$\rho_{\text{Todo el anillo}}$, $\nu_{(Ru-Iec)}$	$\omega_{\text{Todo el anillo}}$, $\nu_{(Ru-Iec)}$
	5,527	6,349	202	206	17,95	16,98		$\omega_{\text{Todo el anillo}}$, $\nu_{(Ru-Iax)}$	$\rho_{\text{Todo el anillo}}$, $\nu_{(Ru-Nfen)}$
	0,0615	14,38	168	169	0,2759	3,194		$\tau_{(H-C-C-H)AB}$	$\tau_{(H-C-C-H)AA'B}$, $\nu_{(Ru-Iec)}$
----	9,266	10,89	161	165	32,52	1,275	157	$\omega_{\text{Todo el anillo}}$, $\nu_{(Ru-Iax)}$	$\tau_{\text{Todo el anillo}}$
	1,139	4,457	150	146	25,51	38,96		$\rho_{(Ru-Nfen)}$	$\rho_{\text{Todo el anillo}}$, $\nu_{(Ru-Iec)}$
----	12,55	0,1720	134	120	26,72	11,84	133	$\nu_{S(Ru-Iec)}$, $\nu_{(Ru-Iax)}$	$\nu_{As(Ru-Iec)}$
----	1,717	3,715	90	95	5,382	4,366	106	$\nu_{As(Ru-Iec)}$, $\rho_{\text{Todo el anillo fen}}$	$\omega_{(Iec-Ru-Iec)}$, $\rho_{\text{Todo el anillo fen}}$
----	0,4527	0,1154	88	90	17,50	14,77	99	$\rho_{(Ru-N-O)}$, $\rho_{\text{Todo el anillo fen}}$	$\delta_{(Iec-Ru-N \text{ del NO})}$, $\rho_{(Ru-N-O)}$

	7,375	14,30	85	85	2,700	5,353		$V(\text{Ru-Iax}),$ $\omega(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\omega(\text{Todo el anillo fen})$	$V_{\text{As}}(\text{Ru-Iec}),$ $\omega(\text{Todo el anillo fen})$
IR Exp	Cálculos						Raman Exp	Asignación	
	Intensidad IR		Frecuencias		Actividad Raman			fac	mer
	fac	mer	fac	mer	fac	mer			
	0,5096	0,0432	74	72	4,000	13,10		$\delta(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\omega(\text{Todo el anillo fen})$	$\tau(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\omega(\text{Todo el anillo fen})$
----	0,0139	0,4500	70	56	25,42	3,457	69	$\tau(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\rho(\text{Todo el anillo fen})$	$\delta(\text{Iec-Ru-Iec})$
	0,2431	0,3836	64	56	2,420	9,205		$\delta(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\tau(\text{Todo el anillo fen})$	$\delta(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\tau(\text{Todo el anillo fen})$
	0,7580	1,890	55	47	5,192	1,471		$\delta(\text{N del NO-Ru-Iax}),$ $\rho(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\rho(\text{Todo el anillo fen})$	$\omega(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\rho(\text{Todo el anillo fen})$
	0,1253	0,0551	42	45	13,54	31,54		$\tau(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\tau(\text{Todo el anillo fen})$	$\omega(\text{Iec-Ru-Iec}),$ $\tau(\text{Todo el anillo fen})$
	0,7898	0,8450	41	34	18,55	28,14		$\tau(\text{Todo el anillo fen})$	$\tau(\text{Todo el anillo fen})$

A= anillo con nitrógeno en posición ecuatorial, **A'**= anillo con nitrógeno en posición axial, **B**= anillo sin nitrógeno, **As**= antisimétrico, **S**= simétrico, **EF**=en fase, **CF**= en contra fase.

La banda débil que aparece en el espectro infrarrojo a 3745 cm^{-1} se asigna al sobretono de estiramiento del NO ($2\nu(\text{N-O})$).

Las bandas entre 3100 y 2800 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo se asignan a modos estiramiento C-H de los anillos aromáticos de la fenantrolina, estas bandas no pudieron ser observadas con claridad en el espectro Raman, debido a la mala relación señal/ruido del instrumento en esta región del espectro.

El modo de estiramiento $\nu(\text{NO})$ es asignado a la banda encontrada en el espectro infrarrojo experimental a 1875 cm^{-1} , se predice para los cálculos a 1863 y 1899 cm^{-1} , en las coordinaciones fac y mer de los yodos; respectivamente. En ambos casos el acuerdo entre el valor experimental y los cálculos son buenos.

Las bandas encontradas entre 1600 y 700 cm^{-1} son asignadas a distintos modos vibracionales del tipo: δ , τ y ω de los átomos de carbono e hidrógeno de los anillos de la fenantrolina.

Las bandas que se observan a 610 cm^{-1} (valor coincidente entre el infrarrojo y Raman) se asignan a modos de estiramiento $\nu(\text{Ru-NO})$, mientras que la observada a 598 cm^{-1} en el espectro infrarrojo experimental se asigna a la deformación angular $\delta(\text{Ru-N-O})$.

El método de cálculos predice que el valor para el modo $\nu(\text{Ru-NO})$ es mayor que el valor de $\delta(\text{Ru-N-O})$, para las intensidades relativas de estos modos están mejor previstas para el yodo ocupando posiciones fac.

En los espectros Raman puede observarse los estiramientos en fase y contrafase, Ru-I (posiciones axial y ecuatorial), debajo de 260 cm^{-1} . El acuerdo entre los valores calculados y los experimentales son buenos.

Como se puede analizar en la Tabla 5.10 y lo descripto arriba, el mayor acuerdo en las posiciones de las bandas experimentales se logra con el calculado cuando el yodo ocupa las posiciones fac. En La optimización de la geometría, en ambos complejos, dio como resultado una energía menor en el isómero mer con una diferencia de 12 Kcal entre los dos isómeros.

5.3.4. Espectros UV-Visible de los complejos: [RuCl₃fenNO], [RuBr₃fenNO] y [RuI₃fenNO].

Debido a que los complejos sintetizados son insolubles en la mayoría de solventes habituales del laboratorio, las medidas UV-Visible se realizaron en acetonitrilo. Las concentraciones de los mismos fueron reguladas para obtener una absorbancia de las bandas con valores inferiores a 1, de tal manera que se puedan obtener coeficientes de extinción molar confiables. Las asignaciones propuestas que se verán más adelante surgen de analizar el resultado de los cálculos teóricos DFT.

5.3.4.1. Espectros de UV-Visible del complejo [RuCl₃fenNO]

La **Figura 5.23** muestra los espectros electrónicos experimentales (azul) de concentraciones $0,01$, $2,0 \cdot 10^{-3}$, $7,2 \cdot 10^{-4}$, $1,44 \cdot 10^{-4}$ y $2,88 \cdot 10^{-5}$ M y el espectro electrónico calculado (rojo). El espectro insertado en el vértice superior derecho de la Figura 5.23, muestra el espectro calculado en una expansión que permite observar la región de bandas entre 200 y 350 nm.

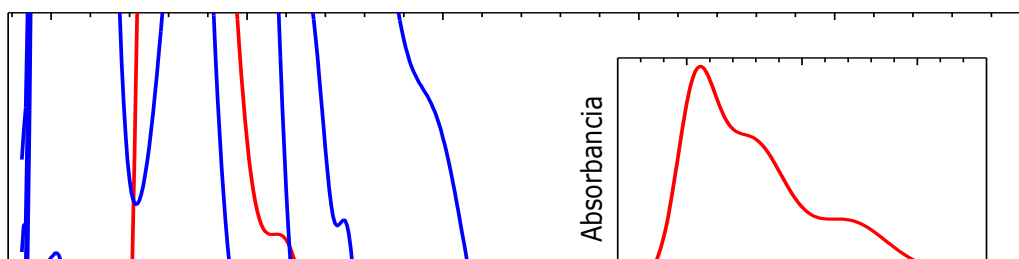


Figura 5.23. Espectros electrónicos experimentales (azul) y calculados (rojo) del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$

Las bandas experimentales, los coeficientes de extinción molar, las posiciones de las bandas calculadas, la fuerza del oscilador y las asignaciones con contribuciones mayores al 20 %; se consignan en la **Tabla 5.11.**

Tabla 5.11. Asignación de las transiciones electrónica del complejo [RuCl₃fenNO].

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
525	32,6	536	0,0123	H-1→L+1 (85%)
463 (H)	57,4	485	0,0031	H-4→LUMO(96 %)
393	182,5	402	0,0074	H-2→L+3 (60 %), H-1→L+2 (21 %)
350	734,7	349	0,0013	H-1→L+5 (98 %)
334 (H)	1036	332	0,0176	H-6→LUMO (83%)
300	7035	299	0,0024	H-10→LUMO (88%)
274	20590	279	0,0315	H-11→LUMO(78 %)
223	26910	239	0,0002	H-7→L+4 (80 %)

H=Hombro

La **Figura 5.24** muestra la numeración asignada por los cálculos a los diferentes átomos presentes en el complejo, esto permitirá distinguir las posiciones atómicas en las contribuciones de los orbitales.

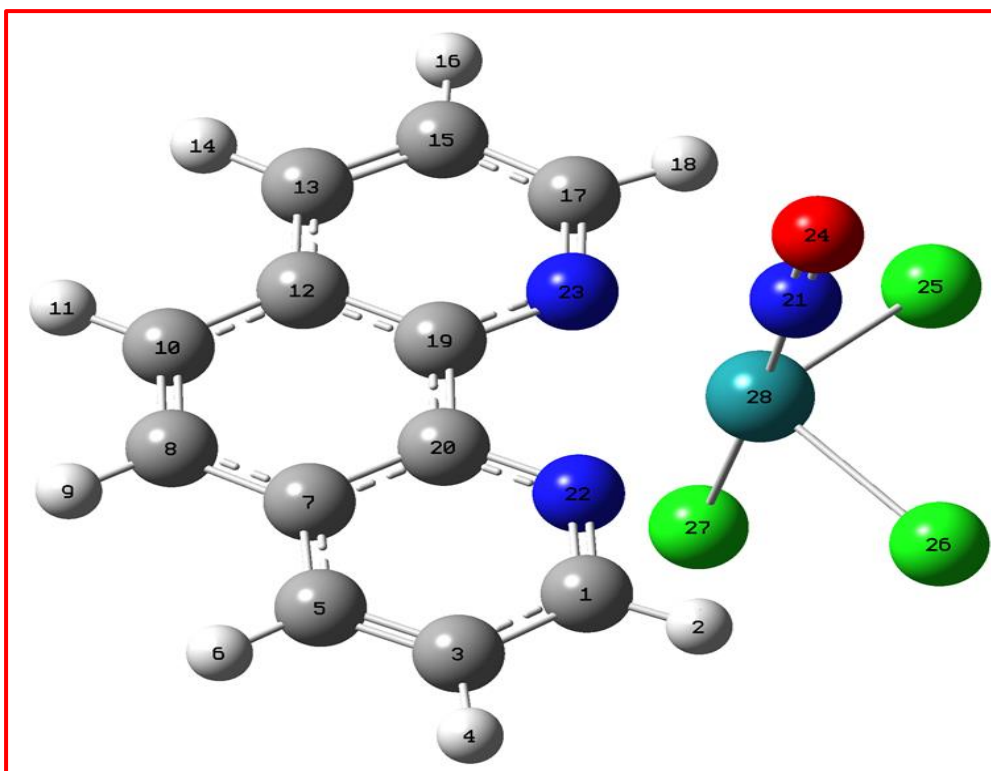


Figura 5.24. Numeración de los átomos del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$ utilizada en los cálculos computacionales.

La **Figura 5.25** muestra las superficies de densidad de isovalores de los orbitales moleculares más relevantes que permite interpretar las diferentes transiciones electrónicas del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.

HOMO con una energía de $-6,30$ eV, muestra contribuciones de los orbitales π enlazantes ($\text{C}_1\text{-C}_3$, $\text{C}_5\text{-C}_7$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}$ y $\text{C}_{15}\text{-C}_{17}$), π_x (Ru-N) y orbitales p_x de (O). HOMO-1 con una energía de $-7,74$ eV, tiene contribuciones de los orbitales π_y (Ru-N), p_y del (O), p_y (Cl_{27}) y p_z (Cl_{26} , Cl_{25}). HOMO-2 con una energía $-7,82$ eV, tiene contribuciones de los orbitales π_z (Ru-N), p_z (O), p_z (Cl_{26} , Cl_{25}) y p_x (Cl_{27}), HOMO-3 con una energía $-9,72$ eV, tiene contribuciones de los orbitales π enlazantes en los carbonos de los tres anillos de la fenantrolina. HOMO-4 con una energía $-9,95$ eV, tiene contribuciones de los orbitales σ de los carbonos de los anillos de la fenantrolina.

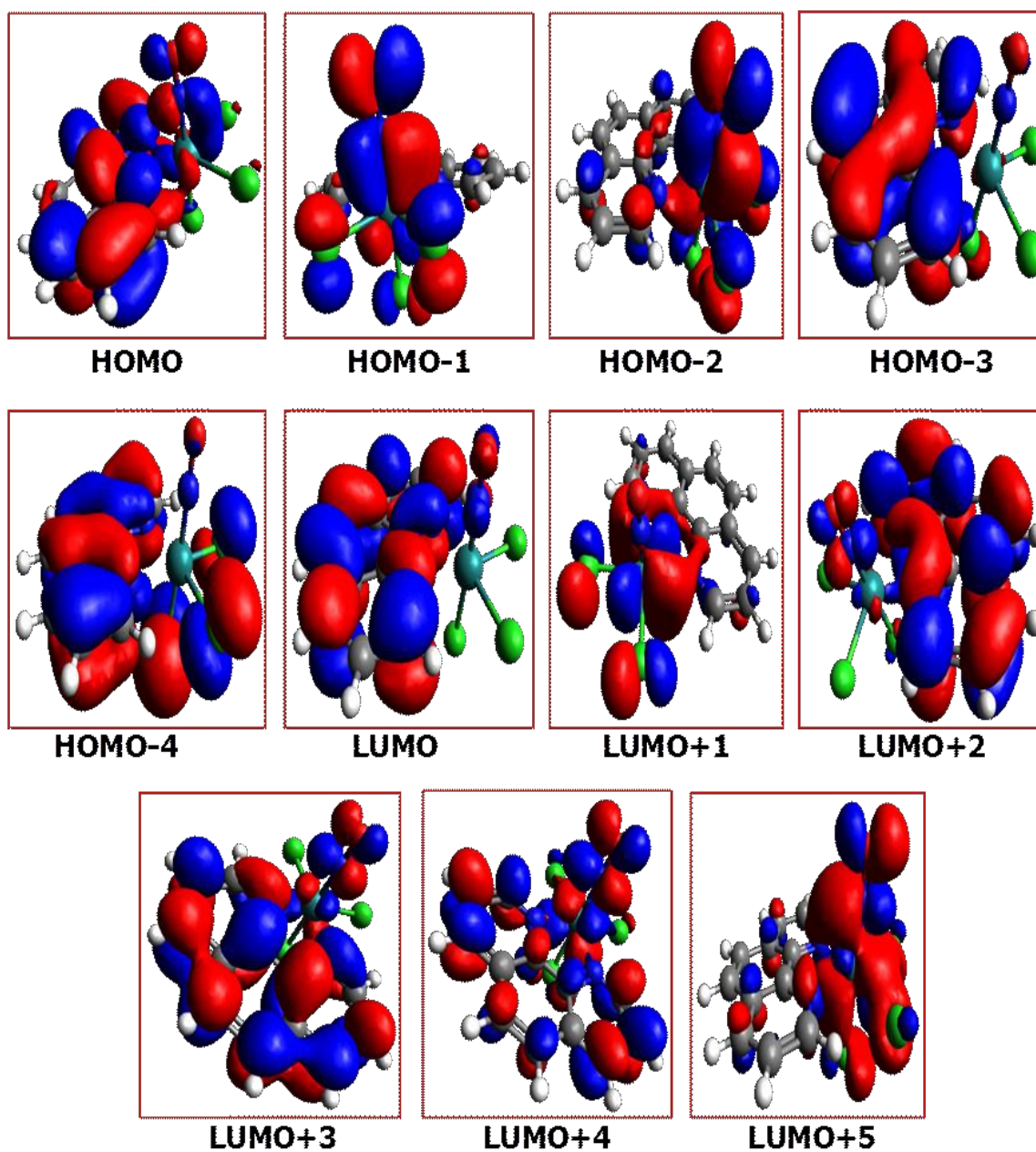


Figura 5.25. Orbitales moleculares del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.

LUMO con una energía de $-6,19$ eV, tiene contribuciones de los orbitales π enlazantes ($\text{C}_7\text{-C}_8$, $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$), σ ($\text{C}_{19}\text{-N}_{23}$ y $\text{C}_{20}\text{-N}_{22}$). LUMO+1 con una energía de $-5,81$ eV, tiene contribuciones de los orbitales d_{xy} del rutenio, p_x y p_y (Cl_{26} y Cl_{27}). LUMO+2 con una energía de $-5,06$ eV, tiene contribuciones de los orbitales p_z (C_1 , C_7 y C_{10}), π enlazantes

(C₃-C₅ y C₈-C₁₀) y p_x (N₂₁) y (O₂₄). LUMO+3 con una energía de -4,35 eV, tiene contribuciones de los orbitales σ (C₁₂-C₁₉ y C₁₂-C₂₀), p_y (N₂₁) y (O₂₄) y p_z (C₃, C₁₅). LUMO+4 con una energía de -3,66 eV, tiene contribuciones de los orbitales π^* (NO) y d_{yz} del rutenio. LUMO+5 con una energía de -3,61 eV, tiene contribuciones de los orbitales π^* (NO) y π (Ru-Cl).

5.3.4.2. Espectros UV-Visible del complejo [RuBr₃fenNO]

Los espectros electrónicos experimentales del complejo, fueron medidos en acetonitrilo a concentraciones 0,01, 3,094 $\cdot 10^{-4}$ y 3,094 $\cdot 10^{-5}$ M.

La **Figura 5.26** muestra los espectros electrónicos experimentales (azul) y el espectro electrónico calculado (rojo). El vértice superior derecho de la Figura 5.26 muestra una ampliación del espectro calculado, que permiten observar las bandas de la región entre 240 y 400 nm.

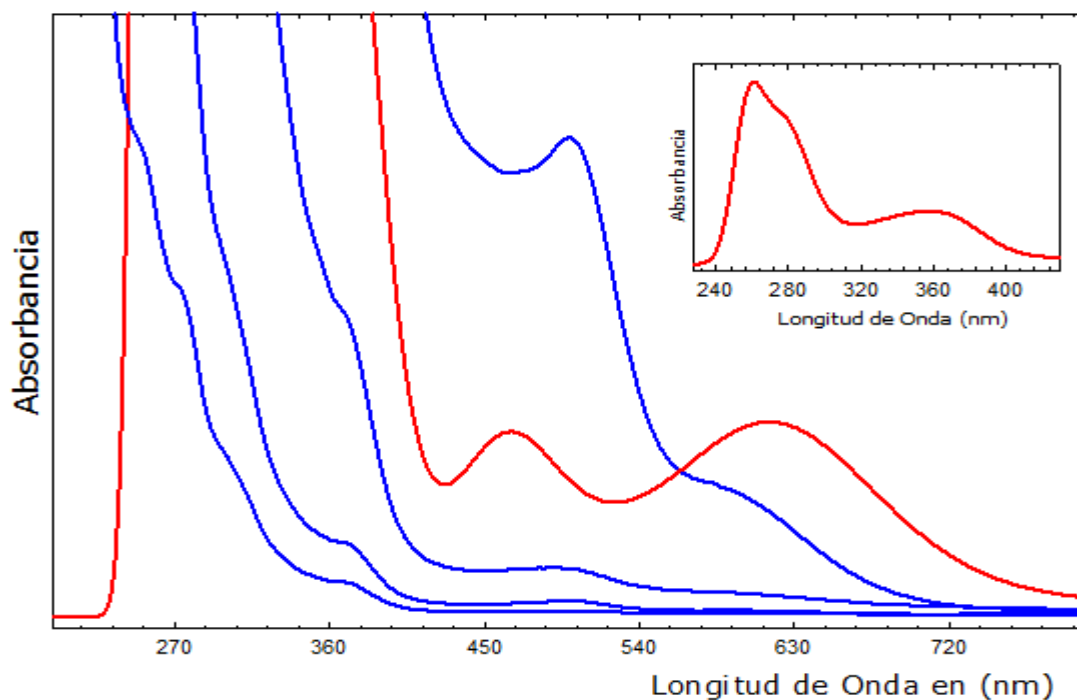


Figura 5.26. Espectros electrónicos experimentales (azul) y calculado (rojo) del complejo [RuBr₃fenNO].

Las bandas experimentales, los coeficientes de extinción molar, las bandas del espectro calculado, la fuerza del oscilador y las asignaciones del complejo [RuBr₃fenNO] con contribuciones mayores al 20 % se detallan en la **Tabla 5.12**.

Tabla 5.12. Asignación de las transiciones electrónicas del complejo [RuBr₃fenNO]

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	ε (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
591	20,65	617	0,0073	H-1→L+1 (98 %)
497	79,3	464	0,0075	H-2→L+2 (22 %), H-2→L+3 (55 %)
369	1706	365	0,0109	H-4→L+4 (87 %),
299 (H)	9276	285	0,0163	H-13→LUMO (77 %)
273 (H)	17841	262	0,0013	HOMO→L+8 (98 %)
247 (H)	25953	---	---	---

H=Hombro

La **Figura 5.27** muestra la numeración de los átomos asignada por los cálculos computacionales para la optimización de la geometría, que permiten distinguir las posiciones atómicas de las distintas contribuciones de los orbitales.

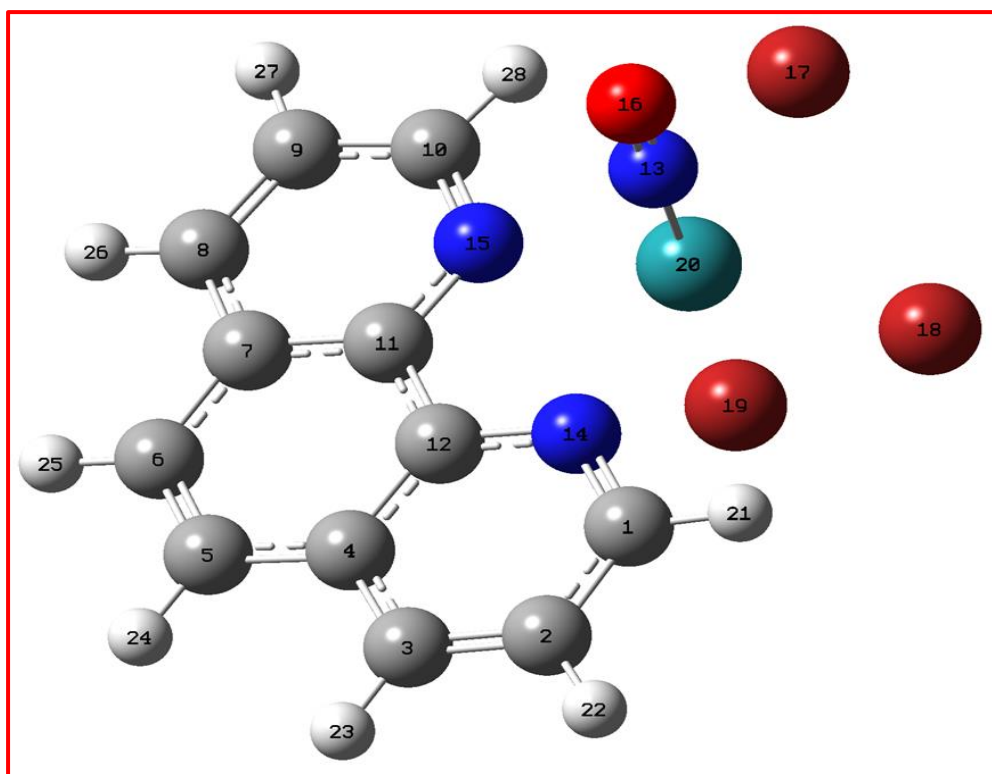


Figura 5.27. Numeración de los átomos del complejo [RuBr₃fenNO] usada en los cálculos computacionales.

La **Figura 5.28** permite observar las superficies de las densidades electrónicas de isovalores de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas del complejo [RuBr₃fenNO].

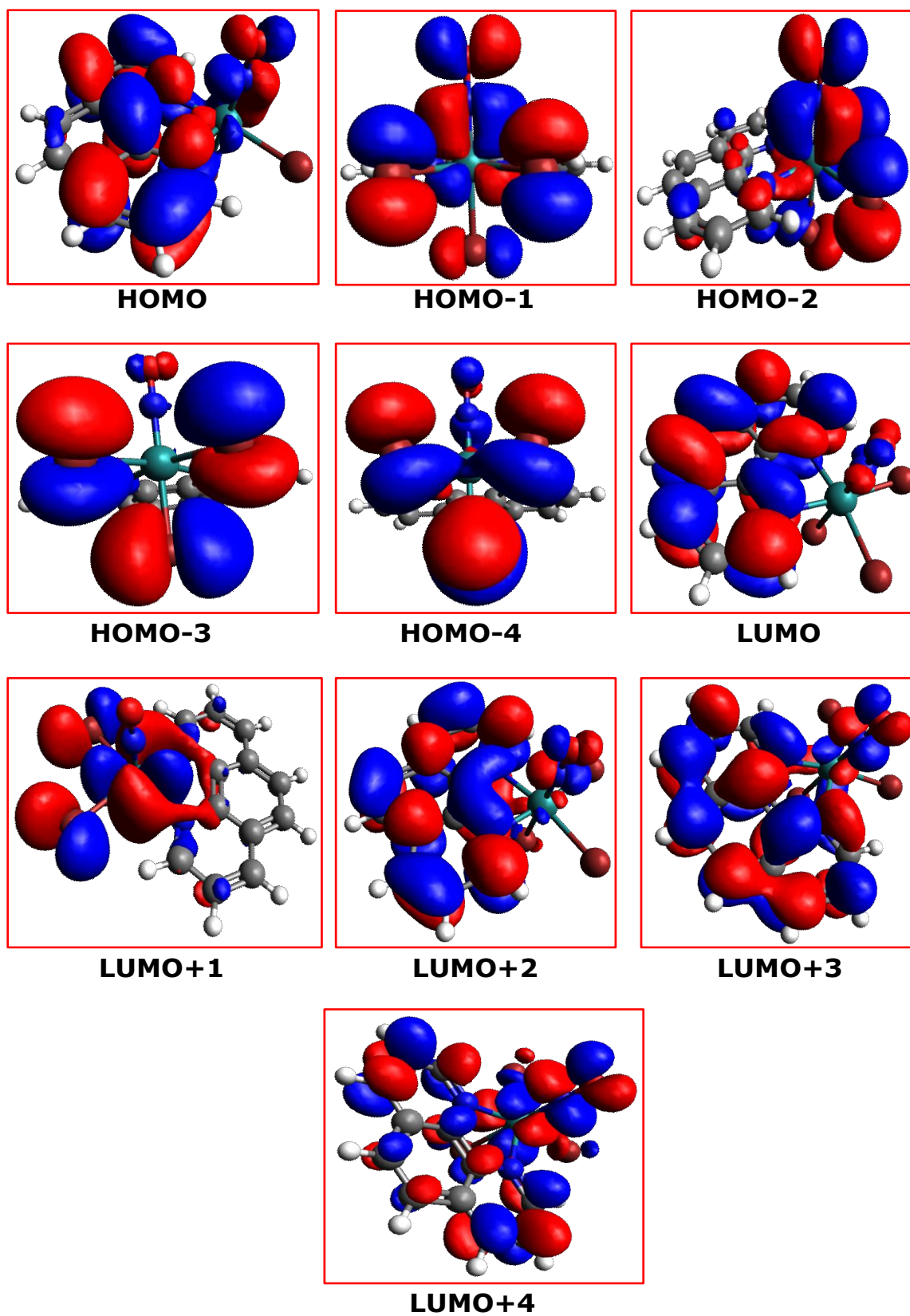


Figura 5.28. Orbitales moleculares del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$.

HOMO con una energía de -6,30 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_x (O_{16}), p_x (N_{13}), π (C_1-C_2 , C_3-C_4 , $C_{11}-C_{12}$, C_7-C_8 y C_9-C_{10}). HOMO-1 con una energía de -7,58 eV, tiene contribuciones de los orbitales π_y (Ru-N), p_z (Br_{17} , Br_{18}), p_y (Br_{19}) y p_y (O_{16}). HOMO-2 con una energía de -7,68 eV, tiene contribuciones de los orbitales π_x (Ru-N), p_x (O_{16}), p_z (Br_{17} , Br_{18}) y p_x (Br_{19}).

HOMO-3 con una energía de -8,41 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_z (Br_{17} , Br_{18}) y p_x (Br_{19}). HOMO-4 con una energía de -8,45 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_z (Br_{17} , Br_{18}) y p_z (Br_{19}).

LUMO con una energía de -6,18 eV, tiene contribuciones de los orbitales π (C_4-C_5 , C_6-C_7 , $C_{12}-N_{15}$ y $C_{11}-N_{15}$) y orbitales p_z (C_1 , C_3 , C_8 y C_{10}). LUMO+1 con una energía de -5,80 eV, tiene contribuciones de los orbitales d_{xy} del rutenio, p_x (Br_{17}) y p_y (Br_{18}). LUMO+2 con una energía de -5,06 eV, muestra contribuciones de los orbitales π (C_8-C_9 , C_5-C_6 , C_2-C_3) y p_z (C_1 , C_4 , C_7 , C_{10}).

LUMO+3 con una energía de -4,35 eV, tiene contribuciones de los orbitales p (C_2 , C_3 , C_5 , C_6 , C_8 , C_9), π (C_1-N_{14} , $C_{10}-N_{15}$) y d_{zx} del rutenio. LUMO+4 con una energía de -3,69 eV, tiene contribuciones de los orbitales π^* (NO), d_{zx} del rutenio y p_z de todos los carbonos de la fenantrolina.

5.3.4.3. Espectros UV-Visible del complejo [RuI₃fenNO]

Los espectros electrónicos experimentales del compuesto se hicieron en acetonitrilo y se midieron en el intervalo 190-1100 nm para las siguientes concentraciones: 0,01 M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, $2 \cdot 10^{-4}$ M y $8 \cdot 10^{-5}$ M.

La **Figura 5.29** muestra los espectros electrónicos experimentales (azul) y los espectros electrónicos calculados (rojo_{mer} y negro_{fac}). Los

espectros insertados en el vértice derecho de la Figura 5.29 muestra los máximo de los espectros calculados en el intervalo 200-300 nm.

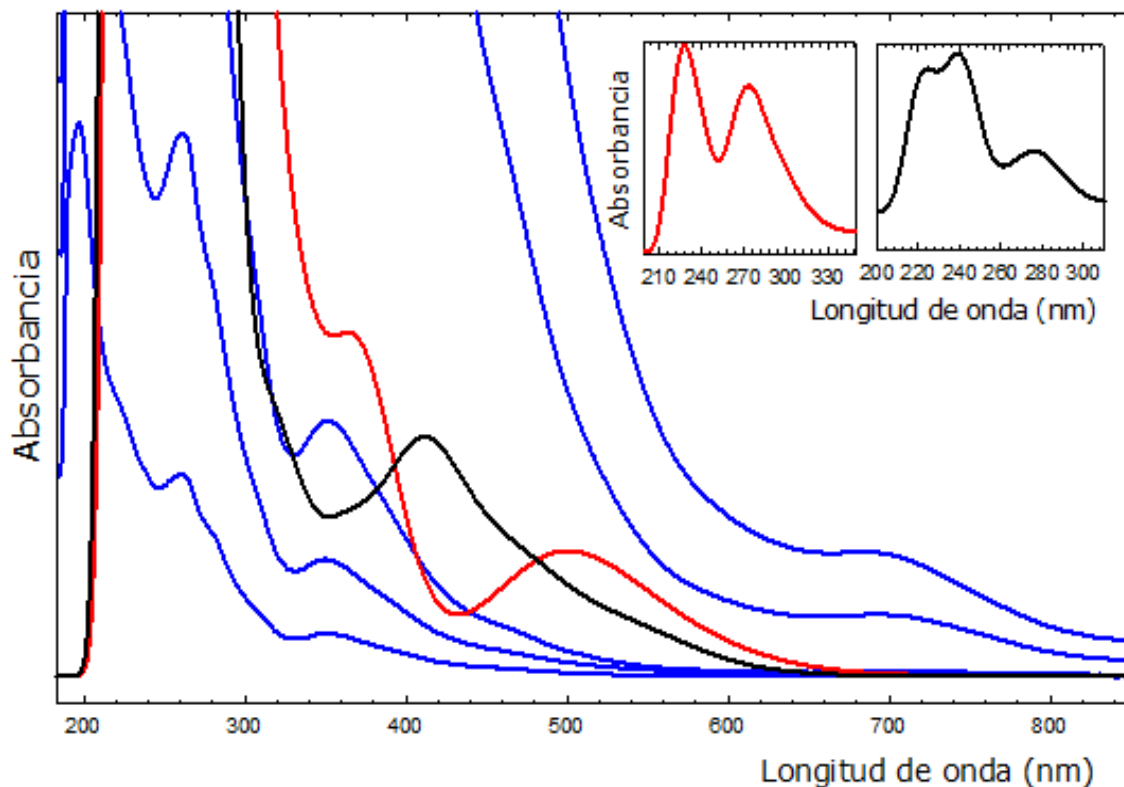


Figura 5.29. Espectros electrónicos experimentales (azul) y calculados mer (rojo) y fac (negro).

Las bandas experimentales, los coeficientes de extinción molar, las bandas del espectro electrónico calculado, la fuerza del oscilador y las asignaciones con contribuciones mayores al 20 %, se consignan en la **Tabla 5.13**.

Tabla 5.13. Asignación de la transiciones electrónicas del complejo anión [RuI₃fenNO].

Experimental		Calculado				Asignación	
λ (nm)	ε (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ (nm) _{mer}	Fuerza del oscilador (mer)	λ (nm) _{fac}	Fuerza del oscilador (fac)	mer	fac
696	23	601	0,001	576	0,0005	HOMO→ LUMO (91 %)	HOMO → LUMO (99 %)
470 (H)	177,2	534	0,0039	469	0,0073	H-1→ L+2 (83 %)	H-3→ L+2 (89 %)
354	932	388	0,0261	415	0,0102	H-6→ LUMO (95 %)	H-4→ L+2 (82 %)
277 (H)	3775	279	0,0494	280	0,0002	H-8→ L+5 (48 %), H-7→ L+5 (22 %)	HOMO- → L+7 (97 %)
261	4930	233	0,1935	250	0,0005	H-15→ LUMO (21 %), H-10→ L+5 (39 %)	H-5→ L+7 (100 %)
219 (H)	6450	216	0,0448	216	0,0937	H-1→ L+10 (81 %)	HOMO- →L+10 (54 %)
197	12462	----	----	----	----	----	----

H=Hombro

La **Figura 5.30** muestra la numeración atómica asignada por los cálculos DFT para la optimización de la geometría del complejo fac, que permitirá distinguir las posiciones atómicas de las contribuciones de los orbitales moleculares.

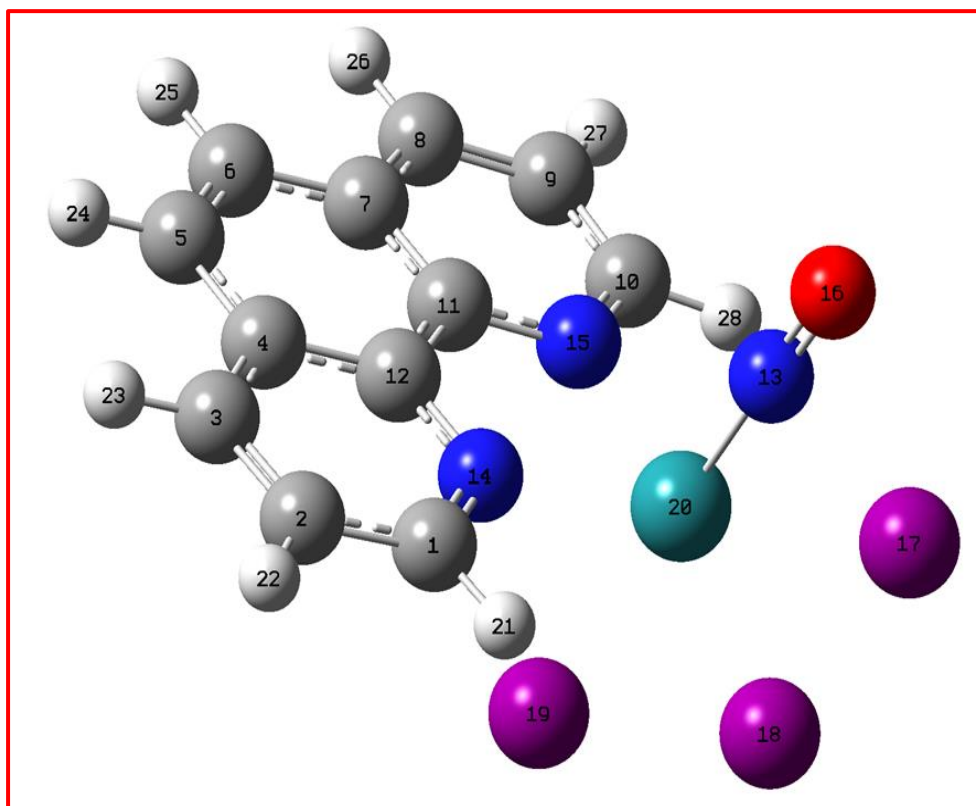


Figura 5.30. Numeración los átomos del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]_{\text{fac}}$, usada en los cálculos computacionales.

La **Figura 5.31** permite observar las diferentes superficies de densidad electrónica de isovalores de los orbitales moleculares del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]_{\text{fac}}$.

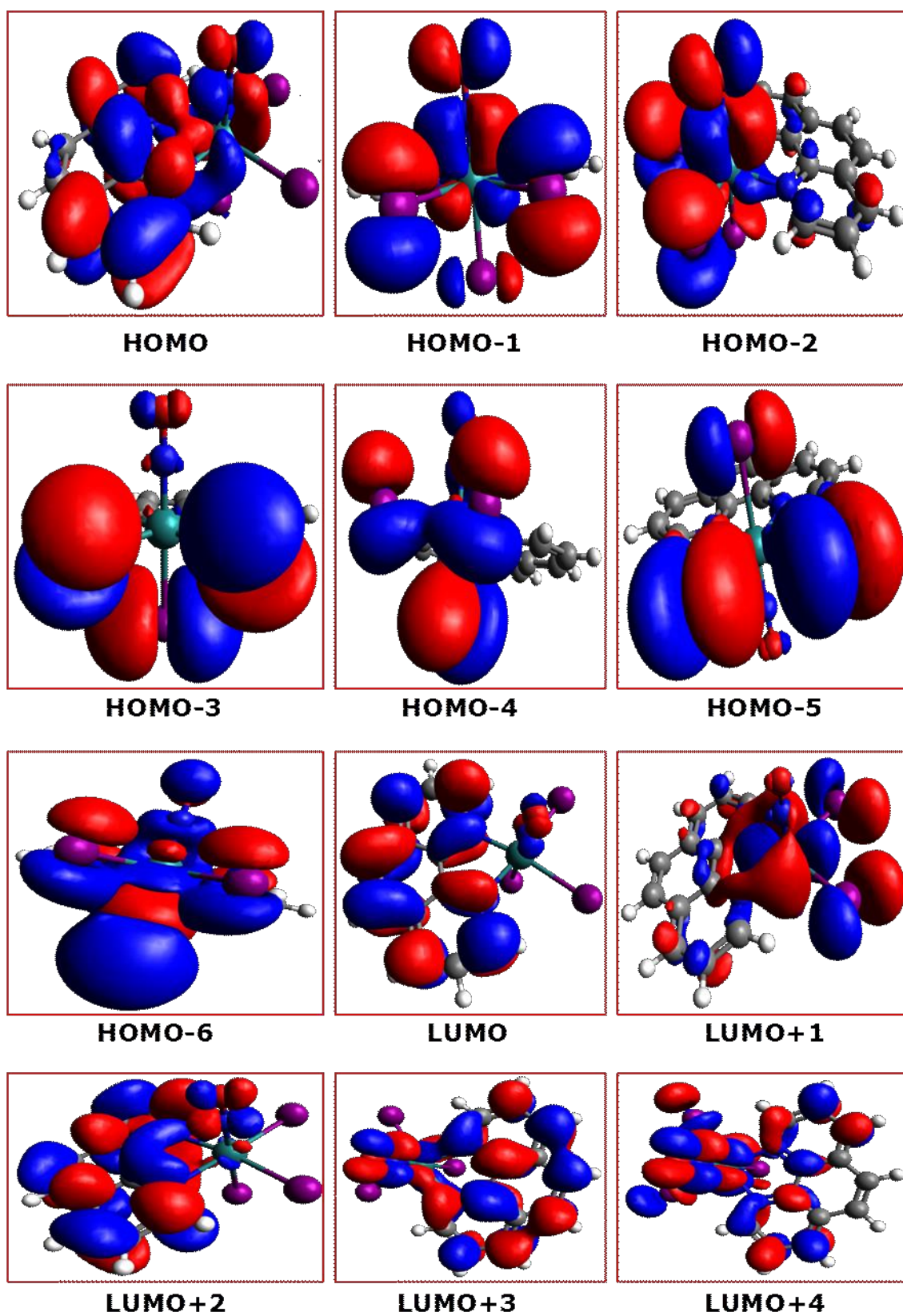


Figura 5.31. Orbitales moleculares del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]_{\text{fac}}$.

HOMO con una energía -6,31 eV, muestra contribuciones de los orbitales π (C₂-C₃, C₄-C₁₂, C₇-C₈), p_z (N₁₄, N₁₅) y p_y (N₁₃, O₁₆).

HOMO-1 con una energía de -7,67 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_z (I₁₇, I₁₈), p_x (I₁₉), p_x (O₁₆) y π_x (Ru-N). HOMO-2 con una energía de -7,77 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_z (I₁₇, I₁₈), p_y (I₁₉), p_y (O₁₆) y π_y (Ru-N). HOMO-3 con una energía de -8,26 eV, muestra contribución de los orbitales p_y (I₁₇, I₁₈, I₁₉). HOMO-4, con energía de -8,31 eV, muestra contribuciones de los orbitales p_z (I₁₇, I₁₈) y p_y (I₁₉). HOMO-5, energía de -8,35 eV, muestra contribuciones de p_y (I₁₇, I₁₈) y p_x (I₁₉). HOMO-6 con una energía de -9,14 eV, presenta contribuciones de los orbitales p_z (I₁₇, I₁₈, I₁₉), p_z (O₁₆) y π (C₁-N₁₄, C₁₀-N₁₅).

LUMO con una energía de -6,18 eV, muestra contribuciones de los orbitales π (C₁₂-N₁₄, C₁₁-N₁₅, C₄-C₅, C₆-C₇) y p_z (C₁, C₃, C₈, C₁₀); LUMO+1 tiene una energía de -6,05 eV y presenta contribuciones de los orbitales d_{xy} del rutenio y p_x (I₁₇, I₁₈).

LUMO+2 tiene una energía de -5,07 eV y muestra contribuciones de los orbitales π (C₂-C₃, C₅-C₆, C₈-C₉) y p (C₁, C₄, C₇, C₁₀); LUMO+3 con una energía de 4,38 eV tiene contribuciones de los orbitales p de todos los carbonos de la fenantrolina y finalmente LUMO+4 con una energía de -3,82 eV presenta contribuciones de los orbitales π^* (NO), d_{xz} del rutenio y p_y (I₁₇, I₁₈).

A continuación se detalla el cálculo efectuado sobre el isómero mer del complejo [RuI₃fenNO].

La **Figura 5.32** muestra la numeración atómica, asignada por el cálculo computacional para la optimización de la geometría del complejo mer que permitirá distinguir las posiciones atómicas de las contribuciones de los orbitales.

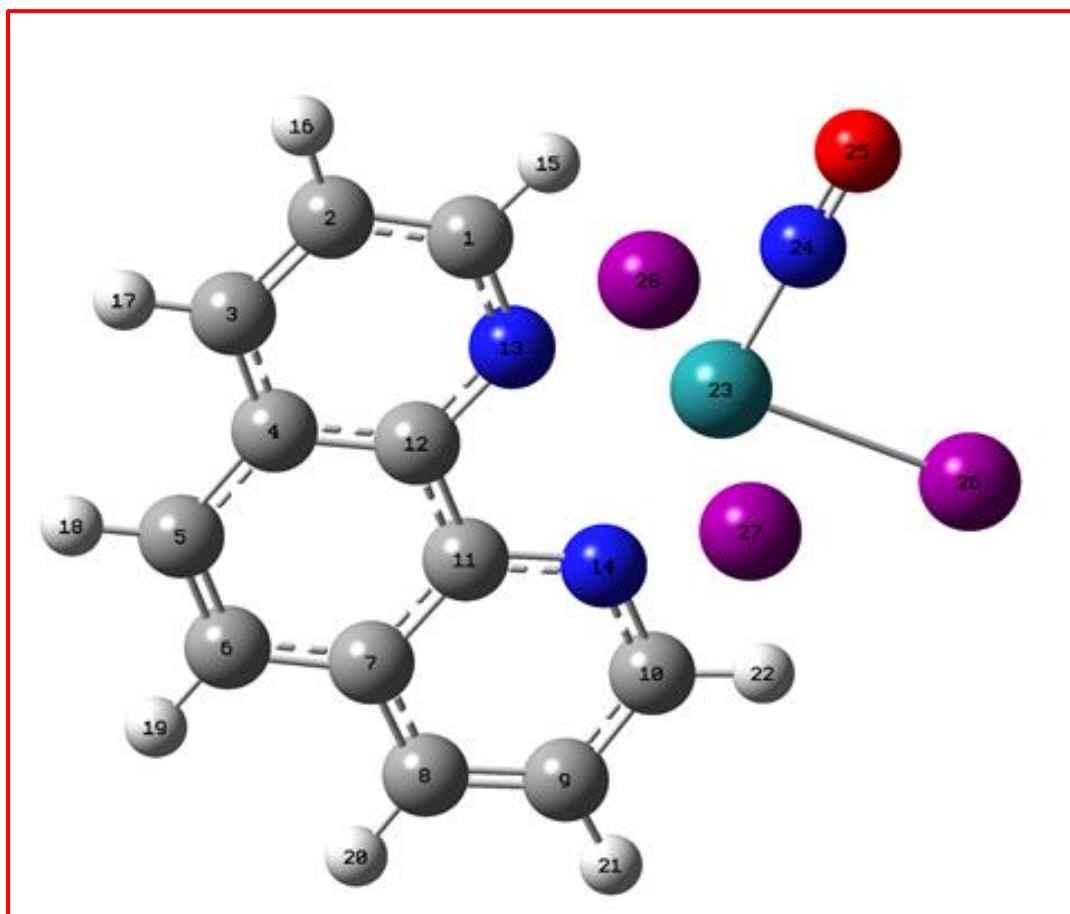


Figura 5.32. Numeración de los átomos del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]_{\text{mer}}$ usada en los cálculos computacionales.

La **Figura 5.33** permite observar las superficies de las densidades electrónicas de isovalores de algunos orbitales moleculares del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]_{\text{mer}}$.

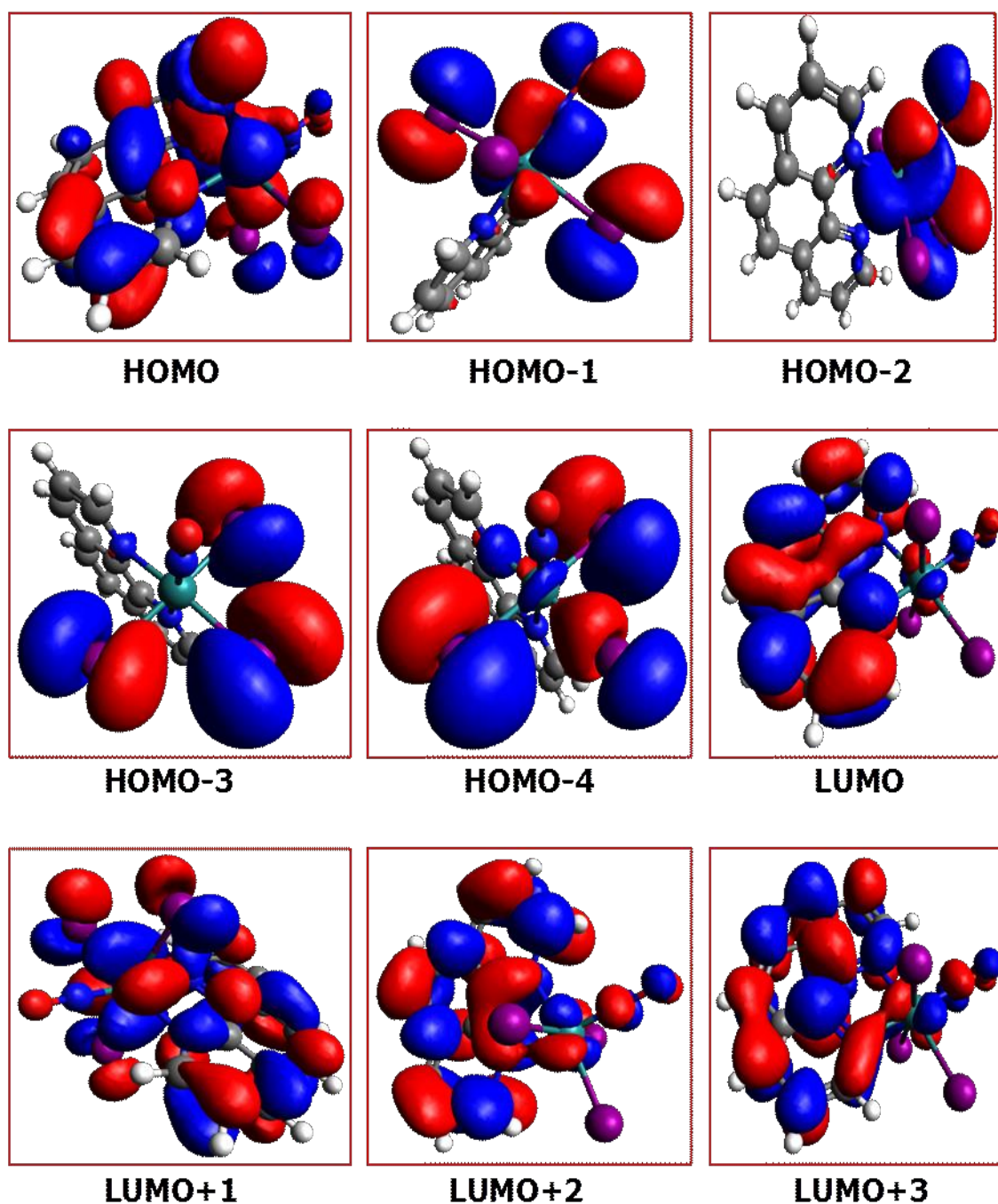


Figura 5.33. Orbitales moleculares del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]_{\text{mer}}$.

HOMO con una energía de $-6,56$ eV, muestra contribuciones de los orbitales p_z (I_{26} , I_{27} , I_{28}), π ($\text{Ru-N}_{13(\text{fen})}$), π ($\text{C}_2\text{-C}_3$, $\text{C}_7\text{-C}_8$, $\text{C}_9\text{-C}_{10}$, $\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$) y p_z (N_{14}). HOMO-1 con una energía de $-7,70$ eV, muestra contribuciones de los orbitales π_x (Ru-N), p_z (I_{27} , I_{28}) y p_x (O_{25});

HOMO-2 con una energía de -7,82 eV muestra contribuciones de los orbitales p_z (I_{26}), π_y (Ru-N) y p_y (O_{25}).

HOMO-3 con una energía de -8,17 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_x (I_{27} , I_{28}) y p_y (I_{26}); HOMO-4 tiene una energía de -8,63 eV, muestra contribuciones de los orbitales p_x (I_{26} , I_{27} , I_{28}).

LUMO con una energía de de -6,23 eV tiene contribuciones de los orbitales π (C_4 - C_{12} , C_6 - C_7 , C_9 - C_{10}), p_z (N_{14}) y p_z (C_1). LUMO+1 con una energía de -5,80 eV posee contribuciones de los orbitales d_{xy} del rutenio, p_y (I_{27} , I_{28}), p_x (I_{26}), π (C_{10} - N_{14} , C_6 - C_7 , C_1 - C_2 , C_3 - C_4), p_z (N_{13} , C_5 , C_9). LUMO+2 con una energía de -5,04 eV muestra contribuciones de los orbitales π (C_{10} - N_{14} , C_6 - C_7 , C_1 - C_2 , C_3 - C_4) y p_z (N_{13} , C_5 , C_9). LUMO+3 con una energía de -4,26 eV tiene contribuciones de los orbitales π^* (C_2 - C_3 , C_5 - C_6 , C_8 - C_9).

Como la estructura del complejo $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$ no ha sido dilucidada, la comparación del espectro electrónico experimental con los calculados para los dos posibles isómeros mer y fac permite aportar una evidencia adicional para interpretar cual puede ser la posible estructura del complejo.

El espectro electrónico del isómero fac se ajusta mejor que el espectro calculado del isómero mer, por esta evidencia se define que el isómero presente en la estructura es el fac.

5.4. Conclusiones

- Se comenzó este capítulo completando la información espectroscópica escasa que hay disponible en la literatura sobre el anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$, completando el estudio sobre el primer miembro de la serie $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ con $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

- La marcación isotópica con ^{15}N (superior al 90 %) permitió asignar correctamente las bandas vibracionales del fragmento Ru-N-O y mejorar otras asignaciones con la ayuda de métodos de cálculos de DFT.
- Los espectros electrónicos fueron asignados de acuerdo al resultado del método de química cuántica para el complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, el más simple de los posibles nitrosilos del rutenio. La simpleza de este sistema permite construir a escala un diagrama energético de orbitales moleculares y predecir las transiciones electrónicas que pueden generar estados metaestables por las transiciones electrónicas a orbitales π^* o dz^2 .
- La marcación isotópica con ^{15}N del complejo $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ también permitió ampliar el conocimiento sobre los espectros de RMN de ^{19}F y de ^{15}N y comparar el comportamiento diferente que presenta el nitroprusiato ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ sustituido por ^{13}C y ^{15}N), ya que estos complejos están muy vinculados geoméricamente.
- Todos los miembros de la serie $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ se hicieron reaccionar con el ligando 1,10-fenantrolina. La estabilidad del primer miembro de la serie es tan grande que no fue posible hacerlo reaccionar a pesar de los cambios de condiciones de reacción que se practicaron. Caso diferente del cloro, bromo y yodo los cuales reaccionaron satisfactoriamente para el reemplazo de dos ligantes $\text{X} = \text{halógeno}$ por un ligante fenantrolina. Cabe mencionar que en ninguno de los casos anteriores se logró incorporar dos fenantrolinas a la esfera de coordinación del rutenio, manteniendo el NO en la esfera de coordinación de este.

- Se obtuvieron cristales de la reacción de toda la serie de los $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ X=Cl, Br, I con la 1,10-fenantrolina, pero solo pudieron resolverse las estructuras cristalinas de dos derivados polimórficos de cloro y uno de bromo, el cual resulto ser isomorfo a uno de los derivados del cloro. Estas estructuras fueron resueltas por el método de difracción de rayos X de monocristales.
- Los intentos de obtener cristales de $[\text{RuI}_3\text{fenNO}]$ de calidad adecuada para resolver las estructuras no fueron satisfactorios.
- Los espectros de infrarrojo y Raman de las tres estructuras cristalinas derivadas de la 1,10-fenantrolina fueron asignados y estudiados mediante la experiencia que el equipo de trabajo tiene sobre nitrosilos de metales de transición y la ayuda de los métodos de cálculos DFT.
- Los espectros electrónicos para los derivados de cloro, bromo y yodo fueron estudiados por métodos teóricos de cálculos.
- La incorporación de la fenantrolina en la esfera de coordinación del rutenio trae como consecuencia mayor complejidad molecular y mezcla entre los orbitales que dificulta la interpretación, respecto de los sistemas sencillos estudiados previamente. Por esta razón no se ha construido un diagrama energético de orbitales moleculares como el realizado para el anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$.
- Los orbitales HOMO y LUMO de los complejos $[\text{RuX}_3\text{NO}]$ están principalmente dominados por contribuciones de ligantes de la fenantrolina.

- Los orbitales π^* (NO) de los complejos presentan contribuciones de los orbitales LUMO+4 y/o LUMO+5. Esto significa que para poblar el nivel π^* (NO), de manera de generar estados metaestables se requiere una longitud de onda de menor energía.
- Resulta interesante analizar cómo se modifica la frecuencia de estiramiento del grupo NO cuando se reemplaza dos halógenos por una fenantrolina en la serie de complejos: $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-} \rightarrow [\text{RuX}_3\text{fenNO}]$, con X=Cl, Br, I.

La **Tabla 5.14** muestra los corrimientos de frecuencia $\Delta(\nu(\text{NO}))$ obtenido restando la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{NO})$ de $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$ menos la $\nu(\text{NO})$ de $[\text{RuX}_3\text{fenNO}]$.

Tabla 5.14. Corrimientos de las frecuencias $\Delta(\nu(\text{NO}))$

	Cl	Br	I
$\Delta(\nu(\text{NO}))_{\text{Experimental}}$	+27	-5	-19

Este comportamiento puede interpretarse considerando que la densidad electrónica sobre el metal central está regulada en la serie $[\text{RuX}_3\text{fenNO}]$ por la fenantrolina y el halógeno. A mayor densidad electrónica sobre el metal central mayor retrodonación π sobre el NO, entonces menor frecuencia de este grupo. En consecuencia, a mayor electronegatividad del halógeno mayor diferencia de frecuencia entre $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$ y $[\text{RuX}_3\text{fenNO}]$.

Capítulo 6. COMPLEJOS DE IRIDIO: fenH[IrCl₃NO₂fen]

6.1. Introducción

Se ha reportado en la literatura una amplia gama de complejos de iridio, la mayoría compuestos por ligandos aromáticos donde el iridio actúa con estado de oxidación +3.^{117,118}

Por otro lado, el complejo K[IrCl₅NO] presenta la frecuencia ν (NO) más alta reportada en la literatura para un nitrosilo de metales de transición (2008 cm⁻¹). Este hecho conduce a que el iridio y el nitrógeno sean centros electrofílicos importantes, a través de los cuales pueden producirse reacciones químicas.¹¹⁹ De hecho, las soluciones acuosas del complejo solo son estables en ácido clorhídrico 1 M o de mayor concentración.

Esta particularidad del complejo de iridio contrasta con la baja frecuencia exhibida por los grupos NO de los complejos de Cr (I) y Re (I) de los capítulos 3 y 4, respectivamente. Por esto, fue de interés intentar síntesis similares a las desarrolladas en capítulos anteriores para introducir la 1,10-fenantrolina como ligando en el complejo de K[IrCl₅NO].

Se ha reportado en la literatura un interés adicional en el estudio de complejos de iridio que contienen ligantes bidentados nitrogenados, ya que estos compuestos son sensibilizadores convenientes en las reacciones de transferencia de energía.³⁰

Además, se ha encontrado que algunos complejos de iridio (III) son efectivos catalizadores para la activación del enlace C-H.¹²⁰ También

se ha reportado que los complejos de iridio bidentados se usan como catalizadores para la conversión de alcoholes a cetonas, aldehídos α,β -insaturados y olefinas.¹²¹

Teniendo en cuenta el interés descrito en los párrafos anteriores, se decidió realizar un aporte similar al desarrollado en los capítulos precedentes, vinculados con un elemento de comportamiento diferente y ligandos bidentados nitrogenados.

6.1. Síntesis del complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$

El complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$ se sintetizó a partir de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$, que se obtuvo a través del procedimiento reportado en la literatura.¹²² Como el $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ es inestable en solución acuosa se usó acetonitrilo como solvente en el proceso de síntesis.

Se disolvió 0,0500 g ($1,140 \cdot 10^{-4}$ mol) de $\text{K}[\text{IrCl}_5\text{NO}]$ en 50 mL de acetonitrilo. Se adicionó 0,0451 g ($2,279 \cdot 10^{-4}$ mol) de fenantrolina y una gota de HCl 0,01 M. La mezcla resultante fue calentada a 80°C. Una vez alcanzada esta temperatura se adiciono la mezcla compuesta por 1,2 mL (5,790 M) de H_3PO_2 y 3,2 mL (2M) de NaOH, la solución resultante se calentó a reflujo durante una hora. Transcurrido ese tiempo, la solución resultante de dejó en reposo para la evaporación espontánea del solvente a temperatura ambiente. El precipitado formado se filtró y se disolvió en acetonitrilo para su cristalización. Se obtuvieron cristales amarillo dorado con un rendimiento del 38 %.

6.2. Estructura cristalina del complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$

Se seleccionaron los mejores cristales para la resolución de la estructura por el método de difracción de rayos X de monocristales. La **Figura 6.1** muestra el espécimen seleccionado para la difracción.



Figura 6.1. Cristal del complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$.

Los resultados de la refinación estructural y los datos relevantes del cristal se detallan en la **Tabla 6.1**.

Las coordenadas atómicas, las distancias y ángulos de enlace y los parámetros de desplazamiento observados por difracción de rayos X se muestran en las Tablas A1.17 - A1.20 del **Anexo 1**.

Tabla 6.1. Resultados del refinamiento y datos relevantes de la estructura del complejo fenH[IrCl₃NO₂fen].

Formula Empírica	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₃ IrN ₅ O ₂	
Peso Molecular	704,97	
Temperatura	293 (2) K	
Longitud de Onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P-1	
Dimensiones de la celda Unidad	a=8,2321 (4) Å	α=90,573(4)°
	b = 8,5715 (4) Å	β=98,148(3)°
	c = 17,1440 (6) Å	γ=105,308(4)°
Volumen	1153,58 (9) Å ³	
Z	2	
Densidad (Calculada)	2,030 Mg/m ³	
Coefficiente de Absorción	6,169 mm ⁻¹	
F(000)	678	
Rango de Theta Para Colección de Datos	3,018 a 28,931°	
Rangos de Índice	-10<=h<=10, -11<=k<=10, -16<=l<=22	
Reflexiones Colectadas	9550	
Reflexiones Independientes	4997 [R(int)=0,0450]	
Cumplimiento de Theta=25,242°	99,8 %	
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	4997/0/311	
Bondad del ajuste en F ²	1,051	
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1=0,0374, wR2=0,0772	
Indices R (Todos los Datos)	R1=0,0452, wR2=0,0836	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Mayor diferencia pico y hueco	1,564 y -1,362 e.Å ⁻³	

Los datos de refinación de rayos X muestran que el compuesto cristaliza en el sistema cristalino triclinico grupo espacial P -1 con $a=8,2321(4)$ Å, $b=8,5715(4)$ Å, $c=17,1440(6)$ Å, $\alpha=90,573(4)^\circ$, $\beta=98,148(3)^\circ$, $\gamma=105,308(4)^\circ$ y dos moléculas por celda unidad ($Z=2$). La estructura fue resuelta a partir de 9550 reflexiones con $[I>2\sigma(I)]$ y refinada a un factor de acuerdo $R1=0,0374$.

La **Figura 6.2** muestra la estructura molecular del complejo, se puede observar que los tres cloros presentes en la esfera de coordinación del iridio se mantienen en posición mer, en consecuencia, el ligante fenantrolina se liga al metal central en posición ecuatorial y axial, respecto del grupo NO_2^- .

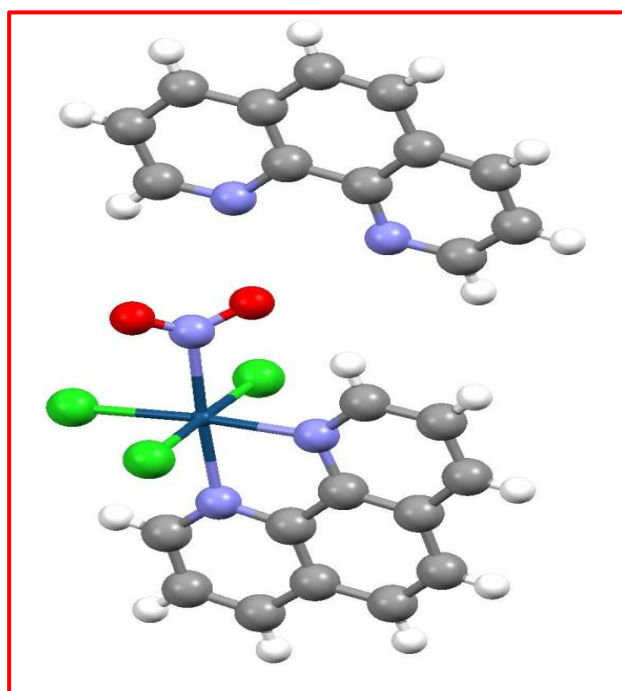


Figura 6.2. Estructura molecular del complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$.

Cabe destacarse que en esta síntesis del complejo de iridio, similar a las practicadas para los elementos de cromo y rutenio de los capítulos anteriores, el grupo nitrosilo se convierte en el grupo nitro,

seguramente por el carácter electrofílico del iridio (III) y del NO^+ en el complejo de partida.

La **Figura 6.3** muestra el empaquetamiento del cristal obtenido. Como la celda unidad contiene dos fórmulas, esta contendrá dos iones de fenantrolonio y dos aniones complejos, que se disponen de la siguiente manera: uno de los iones fenantrolonio y la fenantrolina de los complejos se ubican en el mismo plano, estas están a la vez paralelas a los planos del fenantrolonio y fenantrolina de la otra fórmula por celda unidad. Los iones de fenantrolonio de cada celda unidad están prácticamente eclipsados entre sí, pero con los nitrógenos opuestos.

Es muy posible, que debido a la cercanía entre los oxígenos de los grupos nitro y los protones del fenantrolonio, se formen puentes de hidrógeno entre estos dos elementos.

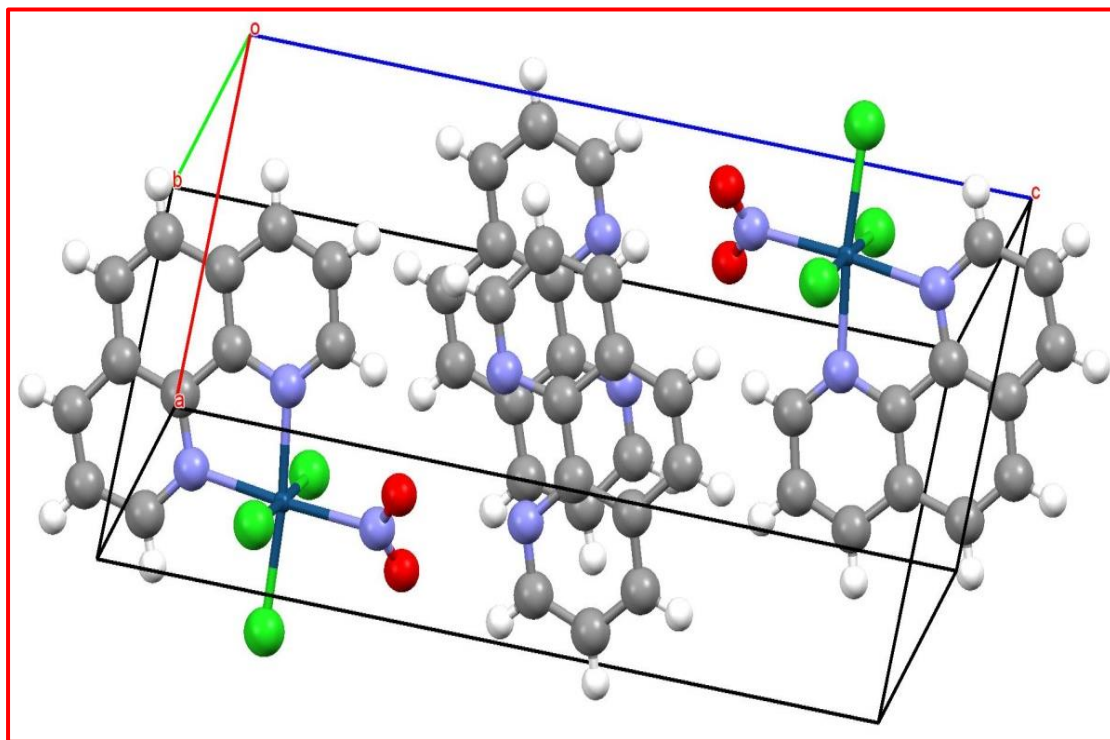


Figura 6.3. Celda unidad del complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$.

6.3. Espectros de infrarrojo y Raman del Complejo fenH[IrCl₃NO₂fen]

Los espectros de infrarrojo y Raman del complejo fenH[IrCl₃NO₂fen] se muestran en la **Figura 6.4**. La asignación de las bandas observadas se basaron en el resultado de cálculos computacionales llevados a cabo con el método de Thrular M06-L^{51,123} y el set de bases para iridio LANL2DZ.⁵¹

Debido a la complejidad de la celda unidad, los cálculos computacionales se realizaron sobre el anión [IrCl₃NO₂fen]⁻¹ y para el contraión fenH por separado.

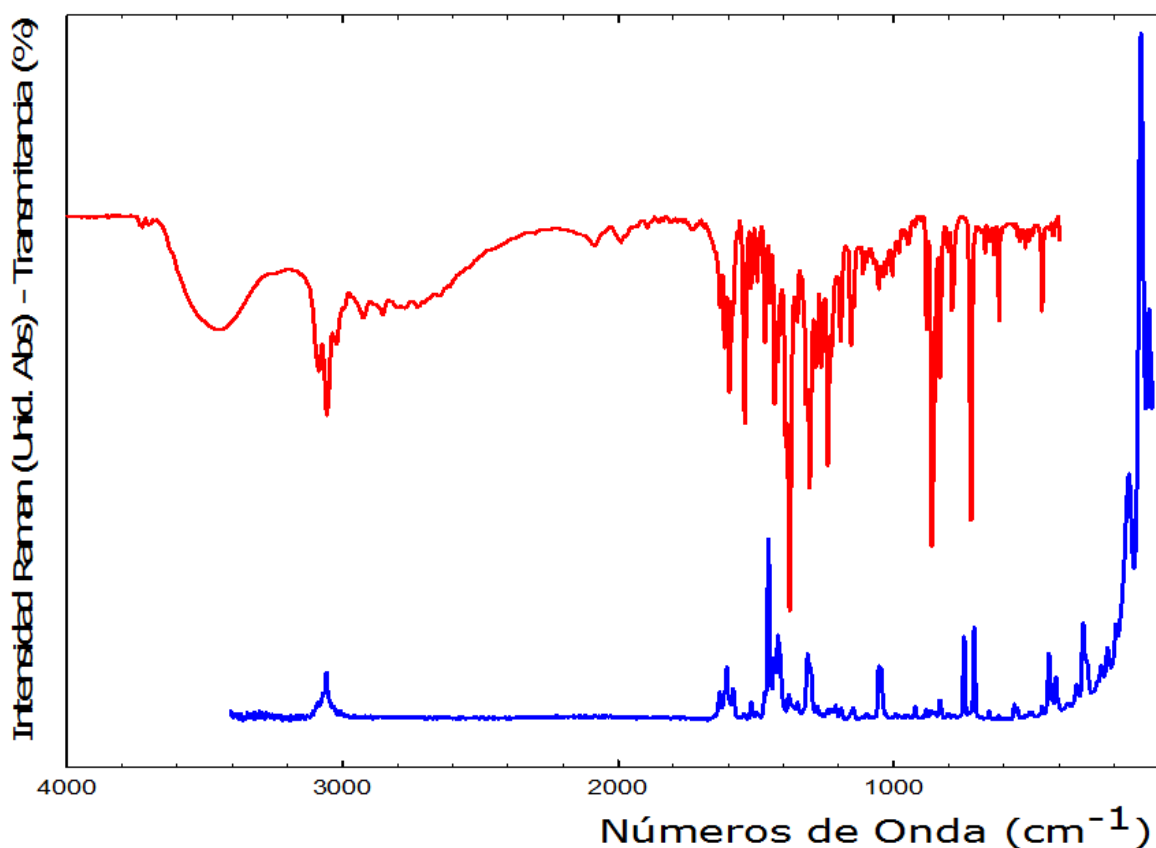


Figura 6.4. Espectros de Infrarrojo y Raman del complejo fenH[IrCl₃NO₂fen].

En la **Tabla 6.2** se reportan las frecuencias experimentales de infrarrojo y Raman, las frecuencias calculadas por DFT y las asignaciones del complejo fenH[IrCl₃NO₂fen].

Tabla 6.2. Frecuencias (cm⁻¹) de infrarrojo y Raman experimentales, calculadas y asignaciones del complejo fenH[IrCl₃NO₂fen].

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	27,46	3219	286,3		VEF (C-H) A'
	25,68	3214	215,4		VEF (C-H) A
	21,31	3205	96,80		VCF (C-H) AA'
	5,402	3205	41,73		VCF (C-H) AA'
	39,14	3204	255,9		VEF (C-H) B
	10,82	3191	72,55		VCF (C-H) A'
3086	7,767	3188	61,44	3073	VCF (C-H) A
3056	3,640	3183	84,57	3060	VCF (C-H) B
	1,878	1675	105,8		VCF (C-C) B_i' δ (C-H) B
1631	4,400	1634	156,4	1633	VCF (C-N) AA'B_i' δ (C-C) B_i' V _{As} (C-C) B_i' V (C-C) AA'_i' δ (C-H) AA'
1607	6,400	1604	117,7	1607	V (C-N) A'_i' δ (C-H) A'_i' V (C-C) A'_i' δ (C-H) A
	20,03	1603	327,0		V (C-C) A'_i' δ (C-H) A'_i' δ (C-H) B_i' δ (C-N) AA'
1541	0,9903	1547	9,777	1542	δ (C-H) AA'_i' δ (C-N) AA'_i' ρ (C-H) AA'
	47,48	1535	2,720		ρ (C-C) B_i' ρ (C-H) AA'B_i' V (N-O)Baja intensidad.

1541	275,6	1526	33,54	1543	ν (N-O) AA' ρ (C-H) $AA'B'$ δ (C-H) AA'
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
1497	58,46	1487	336,5	1497	ν_{CF} (C-C) B' δ (C-H) B' ρ (C-H) AA'
1468	32,97	1460	3,885	1468	ρ (C-H) $AA'B$
1456	13,48	1454	168,3		ρ (C-H) AA'
1432	8,037	1444	6,115	1434	ρ (C-C) B' ρ (C-H) $AA'B$
1391	20,71	1383	28,90		δ (H-C-N) AA' δ (C-H) B
	16,03	1369	60,22		ν_{CF} (C-N) $AA'B'$ ν (C-C) A' δ (C-H) B' ρ (C-H) $AA'B$
	80,60	1350	67,58		ν_{EF} (C-N) AA' ρ (C-H) $AA'B'$ ν (N-O') Baja intensidad.
1378	266,3	1340	90,18	1382	ν (N-O') S' ν (C-N) AB' δ (C-H) B' ρ (C-H) AA'
1282	10,14	1282	12,42	1278	ρ (C-H) $AA'B$
1256	1,433	1254	74,65		ν (C-C) B' ρ (C-H) $AA'B$
1239	4,571	1247	18,50		ρ (C-C) B' ρ (C-H) B' δ (C-H) AA'
1226	15,81	1224	43,35		δ (C-H) $AA'B$
1193	0,0705	1168	11,55	1192	δ (C-H) $AA'B$
1156	6,099	1159	2,084		δ (C-H) AA' H16-C15-C13-H14, H4-C3-C5-H6
1146	0,4882	1120	1,807	1146	δ (C-H) $AA'B$
	3,304	1116	1,577		δ (C-H) AA' ρ (C-N) $AA'B$
	11,95	1080	35,87		δ (C-H) AA'

1055	3,912	1054	21,19	1055	ρ (C-C) B_i δ (C-C) AA'_i δ (C-N) AA'
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
1005	1,614	1005	0,7894		τ (C-H) A
	0,4289	1002	0,3977		τ (C-H) A'
981	0,0055	970	0,6767		τ (C-H) B
964	0,3104	958	0,4069		τ (C-H) AA'B
945	0,4633	947	0,7281		τ (C-H) A
922	4,838	925	24,03	922	ρ (C-C) B_i ρ (C-H) B_i VAs (Ir-Nfen)
882	1,015	892	7,003	882	VS (Ir-Nfen) _i δ (C-C) AA'_i δ (N-C-C) AA'
864	50,78	858	0,1085	864	ω (C-H) AA'B
	0,7605	852	0,1040		τ (C-H) AA'B_i τ (C-C) AA'B_i τ (C-N) AA'
833	70,40	840	9,152	833	δ (NO₂)
804	0,1649	802	1,236	804	τ (C-H) AA'
788	6,757	776	0,5283		ω (C-H) AA'_i ω (C-H) B
	8,835	749	56,00		δ (C-C) AA'
	5,319	742	24,86	746	δ (C-C) B_i ρ (C-H) AA'
720	28,36	741	5,019	709	ω (C-H) AA'B_i τ (C-C) AA'B_i ω (C-Nfen) AA'B
669	4,409	658	2,180		ρ (Ir-N) _i τ (C-C) B_i τ (H-C-N) AA'
656	2,515	650	34,93	656	ρ (C-N) AA'B_i δ (C-C) AA'
620	1,071	632	0,7977	620	τ (C-N) AA'B_i τ (C-C) B_i τ (C-C) AA'B
	0,0096	571	10,01		δ (Ir-Nfen) _i δ (C-C) AA'B
552	0,0739	570	3,435	562	τ (C-C) AA'B_i τ (C-H) AA'

541	1,347	535	1,052		ω (Ir-Nfen) \dot{I} τ (C-H) AA'B \dot{I} τ (C-C) AA'B
IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
524	1,177	524	0,1473		ρ (C-H) B \dot{I} ρ (C-C) B
498	0,9505	504	2,329		δ (C-C) B \dot{I} ρ (Ir-Nfen) \dot{I} ρ (C-H) AA'B
463	0,4687	476	2,106	463	τ (C-H) AA' \dot{I} τ (C-C) AA'
	0,0781	450	1,293	438	τ (Ir-Nfen) \dot{I} τ (C-H) AA'B \dot{I} τ (C-C) AA'B
421	1,471	440	47,03	421	δ (C-C) B
412	9,050	362	2,200	412	ρ (N-O) \dot{I} ω (C-H) A'B
	12,95	330	7,895	338	ρ (C-H) AA' \dot{I} δ (Ir-NO')
	33,03	304	10,57	313	Vs (Ir-Cl) \dot{I} ρ (C-H) AA' Poca Intensidad.
	32,94	295	0,4080	299	τ (C-H) AA'B \dot{I} τ (C-C) AA'B \dot{I} VAs (Ir-Cl)
	24,20	292	9,723		V(Ir-N)Poca Intensidad VAs (Ir-Cl) \dot{I} τ (C-H) AA'B \dot{I} τ (C-C) AA'B
	26,71	288	2,003		ρ (NO2) \dot{I} τ (Ir-Nfen) \dot{I} τ (C-H) AA'B \dot{I} τ (C-C) AA'B
	6,357	274	16,08		V (Ir-N) \dot{I} ρ (C-H)Poca Intensidad.
	2,027	233	0,0603	248	τ (C-H) AA'B
	0,7920	218	0,7524	226	ρ (Molécula fen)
	0,1992	215	0,1733		ρ (NO2) \dot{I} τ (C-H) AA'B \dot{I}

IR Exp.	Cálculos			Raman Exp.	Asignación
	Intensidad IR	Frecuencias	Actividad Raman		
	0,9878	197	6,272	194	τ (C-C) AA'B ν (Ir-N) A' ρ (Molécula fen)
	0,0706	173	0,9086		τ (C-H) AA'B' τ (C-C) AA'B
	0,8531	161	1,799		ρ (NO ₂) ρ (Molécula fen) ρ (Ir-Cl)
	1,032	151	6,730	148	ω (Ir-Cl) ρ (Molécula fen)
	0,1541	137	2,994		δ (Ir-Cl) ω (Molécula fen)
	0,4178	124	1,885		ω (NO ₂) ω (Cl)
	0,1375	123	1,751		τ (Cl) ω (NO ₂)
	0,3224	113	2,438	105	τ (Cl) ρ (NO ₂)
	1,563	80	1,632		ω (C-H) AA' τ (NO ₂)
	0,4318	77	0,8351	74	τ (NO ₂) ω (C-H) AA'
	0,0088	45	10,52		τ (NO ₂) ρ (Cl) τ (C-H) AA'
	0,3329	31	6,266		τ (C-H) AA'B' τ (Cl) τ (NO ₂)

A=anillo con nitrógeno en posición ecuatorial, **A'**=anillo con nitrógeno en posición axial, **B**=anillo sin nitrógeno, **O**=oxígeno orientado a los cloros, **O'**=oxígeno orientado a la fenantrolina, **As**=antisimétrico, **S**= simétrico, **EF**=en fase, **CF**=en contrafase.

Las bandas que se observan a 3086 y 3056 cm⁻¹ corresponden a estiramientos C-H en fase (EF) y contrafase (CF) del ligando fenantrolina. Estas bandas se observaron en Raman a 3073 y 3060 cm⁻¹, el método de cálculo predice estos modos a mayor frecuencia a

3188 y 3183 cm^{-1} , como ocurrió para estas bandas en los ejemplos de capítulos anteriores.

Interesa analizar ahora los modos vibracionales de estiramiento del grupo nitro, este grupo puede representarse como una molécula plana del tipo ZXY_2 o M-NO_2 . Cabe esperarse para este tipo de moléculas estiramientos antisimétricos y simétricos del grupo NO_2 , estiramientos M-N, deformaciones angulares en el plano (δ), vibraciones de torsión (τ) y balanceo (ρ).⁶⁹ Los estiramientos antisimétricos del NO_2 aparecen a mayor frecuencia que los simétricos, en el intervalo de frecuencias 1470-1370 cm^{-1} , mientras que los simétricos aparecen en el rango de 1340-1320 cm^{-1} . Los estiramientos ν (M-N) suelen aparecer en el rango 450-300 cm^{-1} y los δ (O-N-O) aparecen en la región 850-820 cm^{-1} .

La región de absorción de los modos ν_{As} y ν_{S} del grupo NO_2 es donde aparecen los modos vibracionales más intensos de la fenantrolina, sin embargo, la banda intensa que aparece en infrarrojo a 1541 cm^{-1} y muy débil en Raman a 1543 cm^{-1} puede deberse al modo de estiramiento antisimétrico del NO_2 que no se superpone con las bandas vibracionales de la fenantrolina. Este modo vibracional se predice en los cálculos a 1526 cm^{-1} y guarda una relación de intensidades infrarrojo a Raman similar a la observada experimentalmente.

Las bandas que se observan en infrarrojo a 1378 cm^{-1} y en Raman a 1382 cm^{-1} , siendo estas menos intensas que las primeras, se pueden deber a vibraciones del modo simétrico del grupo NO_2 . El método de cálculo predice este modo a una frecuencia de 1340 cm^{-1} , con una relación de intensidades de infrarrojo a Raman aproximadamente similar a la observada en el espectro experimental. Se encuentra buen acuerdo entre las bandas experimentales y las previstas por los

cálculos para las vibraciones de estiramientos ν (NO_2), como la relación de intensidades.

La deformación angular del grupo nitro (δNO_2) se observa a 833 cm^{-1} en el espectro infrarrojo experimental y a 833 cm^{-1} en el espectro Raman, las cuales concuerdan con la banda observada en el espectro calculado a 840 cm^{-1} .

En la Tabla 6.2 pueden encontrarse otras asignaciones interesantes como las ν (Ir-NO_2), torsión (τ), aleteo (ω), balanceo (ρ) y algunas deformaciones angulares (δ) que se marcaron en negrita para distinguirlas de otras vibraciones.

Los modos vibracionales de torsión (τ), aleteo (ω), balanceo (ρ) y algunas deformaciones angulares (δ) de los átomos de C-H y C-N de la fenantrolina lograron asignarse, a través del método de cálculo, en el intervalo de 1282 a 858 cm^{-1} y se atribuyen a las bandas que se observan en la región 1282 a 864 cm^{-1} en el espectro infrarrojo y 1278 a 864 cm^{-1} en el espectro Raman.

Algunas bandas que no pueden observarse en el espectro infrarrojo experimental si lograron ser vistas en el espectro Raman como las de 338 , 313 y 299 cm^{-1} equivalentes en el espectro calculado a 330 , 304 y 295 cm^{-1} , asignadas a los modos vibracionales de $\delta(\text{Ir-N-O}')$, $\nu_{\text{EF}}(\text{Ir-Cl})$ y $\nu_{\text{CF}}(\text{Ir-Cl})$, respectivamente.

6.4. Espectros UV-Vis del complejo fenH[IrCl_3NO_2 fen]

Los espectros UV-Visible del complejo obtenido se midieron en el intervalo 190 - 1100 nm en acetonitrilo. Las concentraciones de las soluciones se diluyeron de tal manera que las absorbancias fueran inferior a 1 , de manera de obtener valores confiables de los coeficientes de extinción molar.

Para asignar las diferentes transiciones electrónicas del complejo de iridio sintetizado, se recurrió a los métodos de cálculos DFT teniendo en cuenta el solvente usado en las medidas y usando la base Def2-TZVPPD.^{124,125}

Los espectros electrónicos experimentales (a diferentes concentraciones, en color azul) y el espectro electrónico calculado para el compuesto (rojo) se muestran en la **Figura 6.5**. En el vértice superior derecho de la Figura 6.5 se insertó otro gráfico que permite visualizar en detalle las bandas del espectro calculado en la región 180-300 nm.

Los espectros electrónicos experimentales se midieron para las siguientes concentraciones: 0,0498 M, 0,0249 M, 0,0125 M, 2,494 10^{-3} M, 2,494 10^{-4} M y 3,117 10^{-5} M.

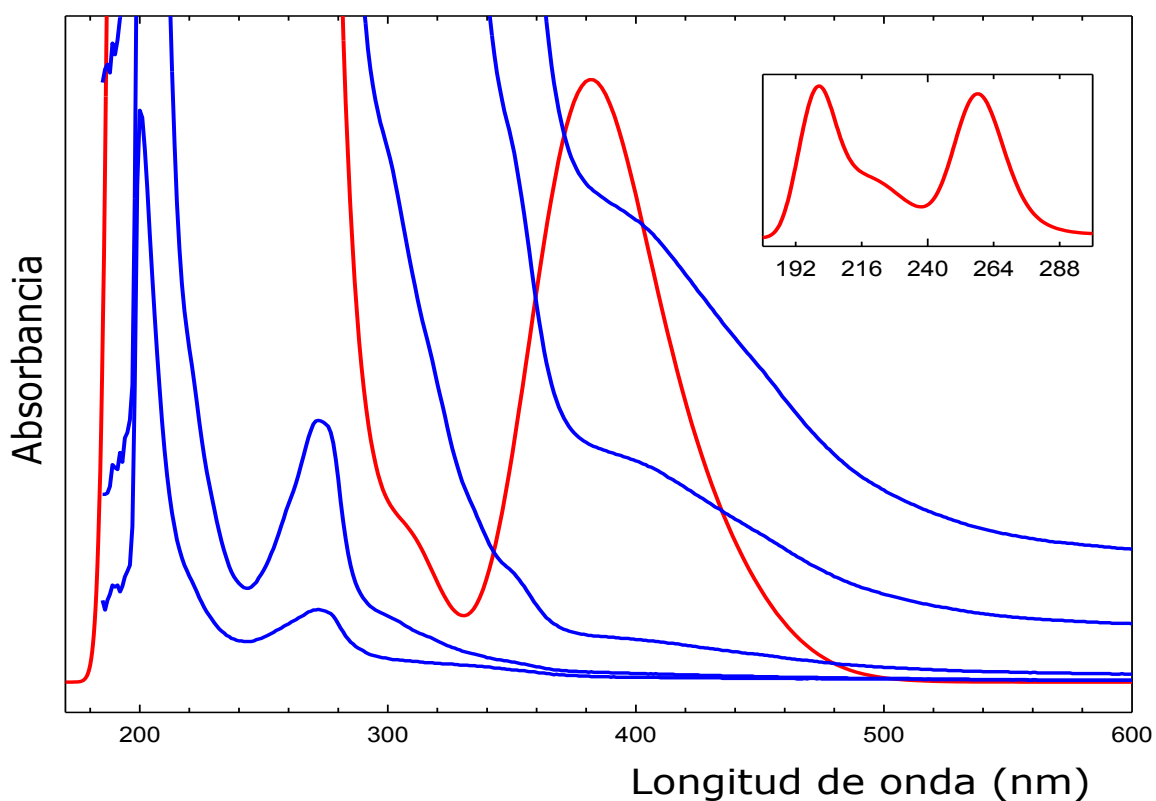


Figura 6.5. Espectros electrónicos experimentales (azul) y Calculado (rojo)

Los máximos de las bandas experimentales y los calculados, los coeficientes de extinción molar experimentales, la fuerza del oscilador y las asignaciones con contribuciones mayores al 20 %, se detallan en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.3. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión $[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]^{-1}$.

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	ε ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
390	32,16	400	0,0262	H-1 \rightarrow -LUMO (82 %)
299 (H)	366,5	309	0,0137	H-5 \rightarrow LUMO (28 %), H-4 \rightarrow LUMO (55 %)
273	1740	259	0,2837	H-7 \rightarrow LUMO (21 %)

H=Hombro

La **Figura 6.6** muestra la numeración de los átomos asignada por los cálculos efectuados para la optimización de la geometría, que permitirá distinguir las posiciones atómicas de las contribuciones de los orbitales.

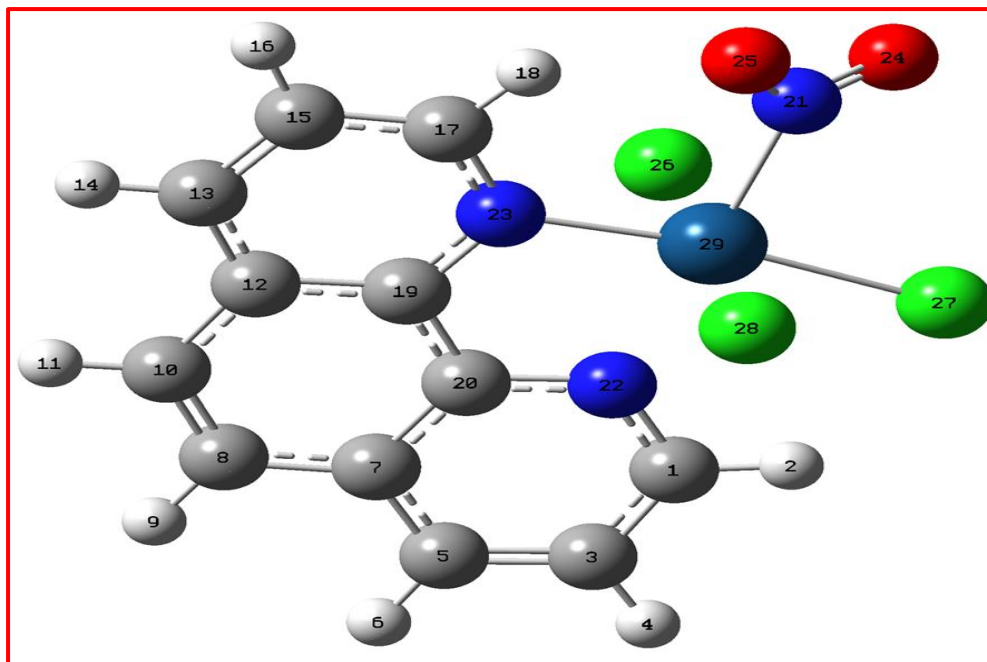


Figura 6.6. Numeración de los átomos del anión $[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]^{-1}$, utilizada en los cálculos computacionales.

En La **Figura 6.7** se muestran algunas de las superficies de la densidad electrónica de isovalores de los orbitales moleculares del anión $[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]^{-1}$.

HOMO con una energía de -6,27 eV, tiene contribución de los orbitales d_{xy} del iridio, p_x (Cl_{26} , Cl_{28}), p_y (Cl_{27}) y σ (C_{17} - N_{23}).

HOMO-1 con una energía de -6,47 eV muestra contribuciones de los orbitales d_{xz} del iridio y p_z (Cl_{26} , Cl_{27} , Cl_{28} , O_{24} , O_{25}); HOMO-2 con una energía de -6,75 eV presenta contribuciones de los orbitales p_z (Cl_{26} , Cl_{27}), d_{yz} del rutenio y p_y (O_{24} , O_{25}). HOMO-3 tiene una energía de -7,26 eV y muestra contribuciones de los orbitales p_z (Cl_{26} , Cl_{28}), π ($\text{Ir}-\text{N}_{21}$), π ($\text{N}_{21}-\text{O}_{24}$, $\text{N}_{21}-\text{O}_{25}$) y p_z (N_{22}); HOMO-4 con una energía de -7,33 eV posee contribuciones de los orbitales p_y (Cl_{26} , Cl_{27} , Cl_{28}) y π (C_1-N_{22} , C_8-C_{10}). HOMO-5, energía de -7,38 eV, tiene contribuciones de los orbitales p_x (Cl_{26} , Cl_{27} , Cl_{28} , O_{24} , O_{25}) y π en el anillo de fenantrolina.

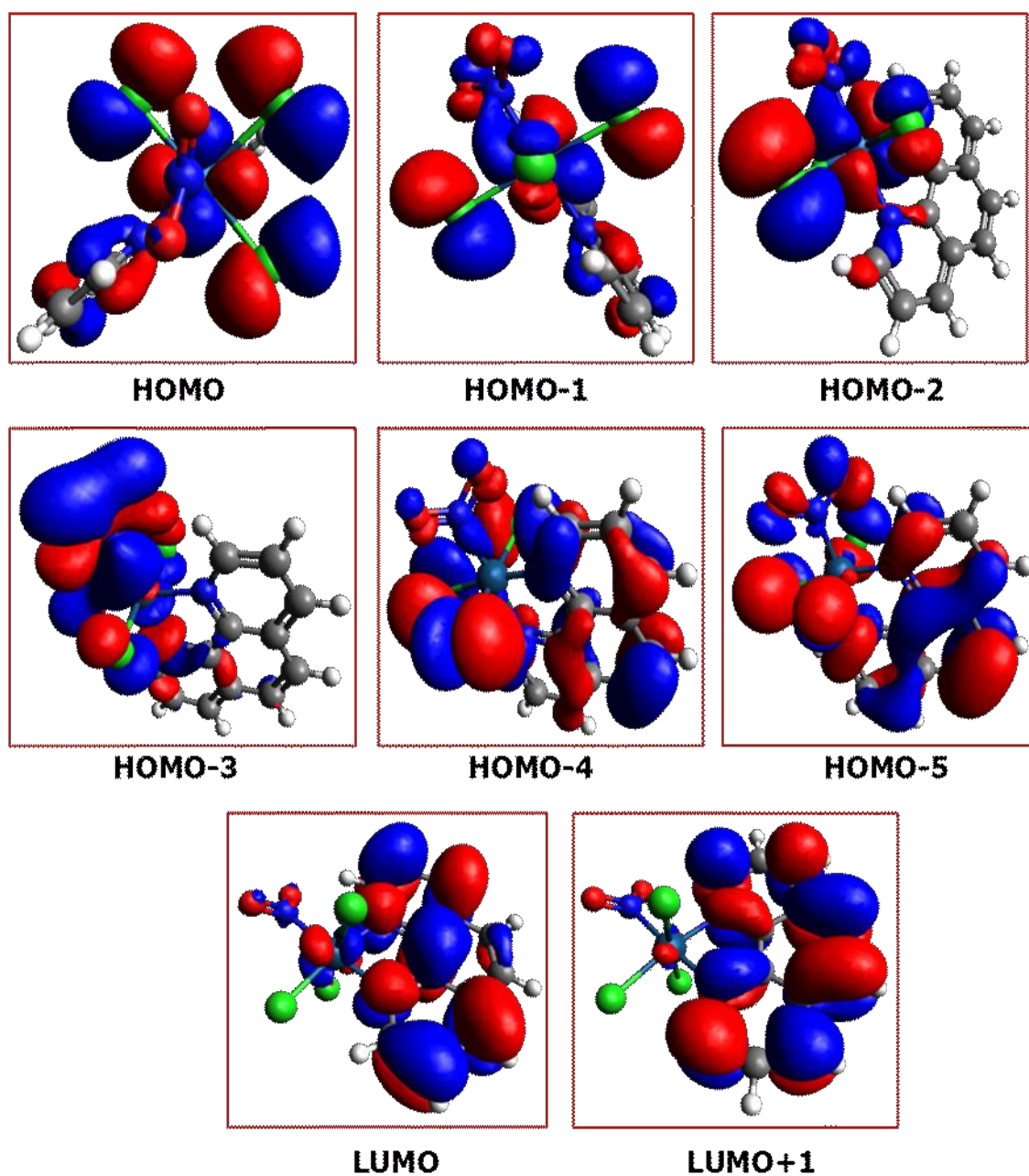


Figura 6.7. Orbitales moleculares del anión $[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]^{-1}$.

LUMO con una energía de -2,42 eV presenta contribuciones de los orbitales π ($\text{C}_3\text{-C}_5$, $\text{C}_{19}\text{-C}_{20}$) y p (C_1 , C_3 , C_{17}). LUMO+1 con una energía de -2,19 presenta contribuciones de los orbitales π ($\text{C}_{19}\text{-N}_{23}$, $\text{C}_{20}\text{-N}_{22}$, $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$, $\text{C}_7\text{-C}_8$)

La transición electrónica de menor energía HOMO-1 \rightarrow LUMO puede considerarse una transferencia de carga M \rightarrow L que involucra orbitales d_{xz} del metal y orbitales π del ligando fenantrolina. Podría usarse una longitud de onda de alrededor de 400 nm para probar resonancia Raman de este compuesto asociado con esta transición electrónica.

La transición electrónica HOMO-4 \rightarrow LUMO que involucra a orbitales moleculares de la fenantrolina corresponde a un tránsito intra-ligante.

6.5. Conclusiones

- Se logró sintetizar un nuevo complejo de iridio de fórmula $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$ y se resolvió la estructura cristalina a partir de monocristales obtenidos.
- Se caracterizó el complejo por medio de las espectroscopias de infrarrojo, Raman y UV-Visible.
- Los cálculos computacionales permitieron asignar las bandas vibracionales y los tránsitos electrónicos de los espectros UV-Visibles del complejo.

CONCLUSIONES GENERALES

- En este trabajo de tesis doctoral se sintetizaron nuevos complejo nitrosilados conteniendo fenantrolina como ligante de metales de transición pertenecientes a diferentes grupos. Como estos elementos tenían configuraciones electrónicas diferentes, los complejos resultantes exhibieron propiedades distintas.
- Las síntesis practicadas tenían en común la incorporación del ligante fenantrolina, pero partiendo de reactivos con ligantes diferentes. En el caso del cromo, se partió del $K_3[Cr(CN)_5NO]$, pero en los complejo de rutenio e iridio se partió de los derivados halogenados.
- En el caso de los complejos de cromo, tanto reactivos como productos obtenidos, presentaban la configuración electrónica d^5 de bajo espín y, en consecuencia, eran paramagnéticos, mientras que el resto de los complejos estudiados eran diamagnéticos d^6 . El listado de los complejos sintetizados se muestra en la **Ilustración 1**.
- En los complejos de cromo el ligante fenantrolina ingresó a la esfera de coordinación en posición cis y trans respecto del NO, conservando los cianuros presentes en posición mer (los ligandos formando un perímetro meridional).
- En los complejo de rutenio la fenantrolina ingresó en el plano ecuatorial y los halógenos presentes en posición fac (facial, los ligandos en la misma cara del octaedro).

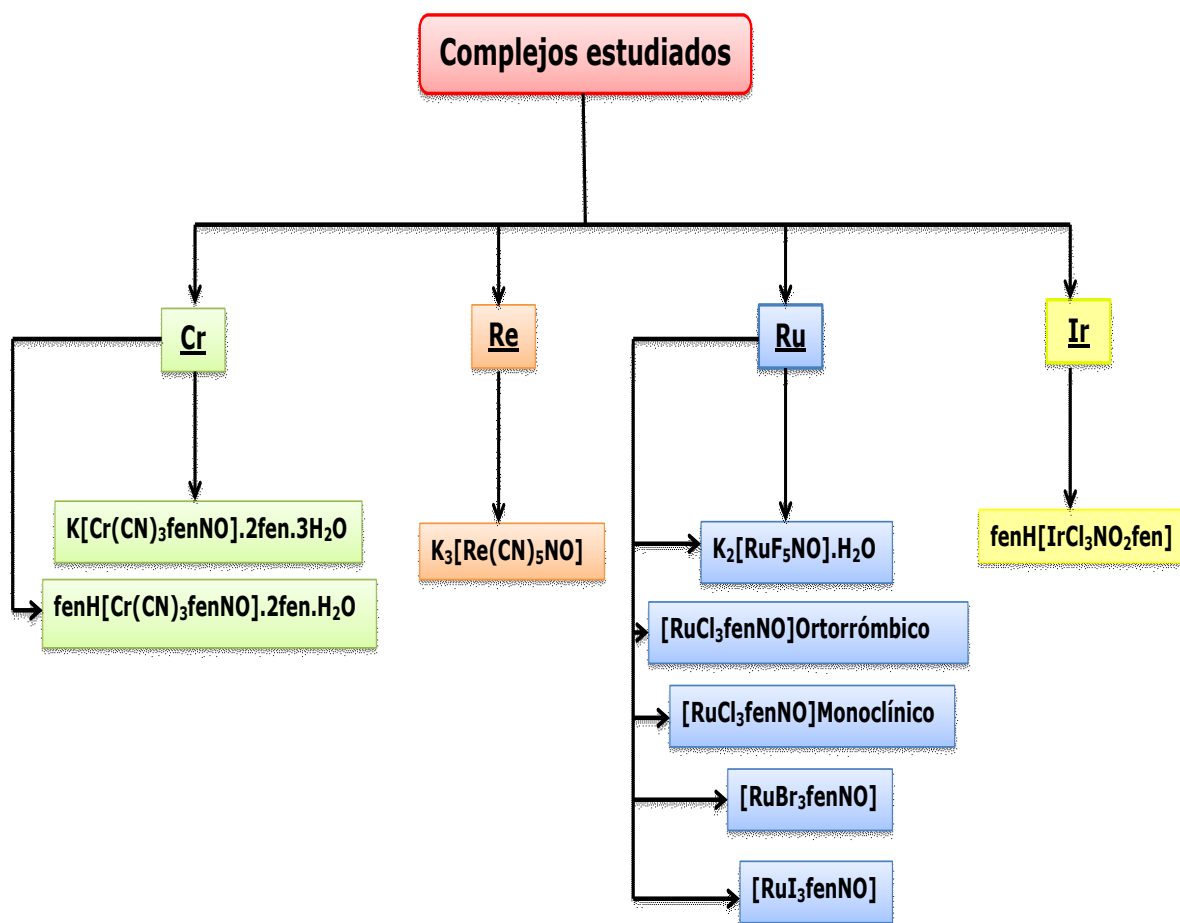


Ilustración 1. Complejos estudiados en la tesis doctoral.

- Debido a que en el complejo de iridio de partida, el nitr6geno del NO es un centro electrof6lico fuerte, el nitrosilo se convirti6 en el grupo nitro y la fenantrolina ingres6 en posici6n cis y trans respecto del NO, manteniendo los ligantes presentes cloruros en posici6n mer.
- Todos los complejos nuevos sintetizados fueron estudiados por espectroscopias de infrarrojo, Raman y UV-Visible, aplicando en la mayor6a de complejos los m6todos de qu6mica cu6ntica, que dieron lugar a un marco te6rico de la tesis doctoral.

- Las estructuras de los complejos que formaron cristales de buena calidad fueron resueltas por el método de difracción de rayos X de monocristales. La información obtenida fue muy valiosa dado que fue empleada en el análisis vibracional y en los métodos de cálculos.
- Las dos estructuras obtenidas para los complejos de cromo con contraiones fenH^+ y K^+ fueron diferentes, el K^+ forma un poliedro casi octaédrico integrado por dos moléculas de fenantrolina (coordinadas por los nitrógenos) y dos cianuros de complejos de cromo diferentes. Además, los nitrógenos de los cianuros coordinados al potasio forman puentes de hidrógeno con moléculas de agua. Esta diferencia notable en las estructuras cristalinas fue registrada en los espectros de infrarrojo y Raman de los respectivos complejos, los que fueron debidamente analizados.
- El complejo de renio: $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ fue estudiado por espectroscopia de infrarrojo y Raman y medidas magnéticas.
- El análisis conjunto de los resultados de la difracción de rayos X de monocristales y de la espectroscopias evidencian que el anión $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ se incluye en la matriz de cloruro de potasio. La obtención del espectro Raman permitió mejorar las asignaciones de los modos vibracionales del complejo.
- Se profundizó en el conocimiento espectroscópico del complejo $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$ mediante la sustitución isotópica de ^{15}N (mayor a 90 %). La obtención del espectro Raman permitió obtener un conjunto de asignaciones confiables para el complejo. Esta sustitución también permitió avanzar en el análisis de RMN de ^{15}N y ^{19}F y comparar con comportamientos diferentes de otros complejos con geometría equivalente ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$). La estabilidad mostrada por el complejo $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$ impidió, a pesar

de numerosos intentos de síntesis, que se obtuviera un derivado con 1,10-fenantrolina.

- Los resultados de química cuántica sobre la estructura electrónica de este sencillo complejo permite construir un diagrama de orbitales moleculares, que infiere con que longitud de onda puede iluminarse una muestra de $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{-2}$ para generar estados metaestables (o fotoisómeros del mismo).
- Todos los miembros de la serie $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{-2}$ con $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; reaccionan con 1,10-fenantrolina para incluir una molécula de este ligando y mantener el nitrosilo en la esfera de coordinación. Del complejo conteniendo cloro se obtuvieron dos sistemas cristalinos, del cual uno de ellos resultó isomorfo al obtenido del derivado con bromo.
- Los cristales del compuesto derivado con yodo y fenantrolina no fueron de calidad suficiente como para resolver su estructura, para lo cual se hicieron cálculos computacionales que permitieron definir la estructura presente en el cristal no refinado.
- El $[\text{IrCl}_5\text{NO}]^{-1}$ reacciona de manera diferente que los complejos anteriores, por el carácter electrofílico del nitrógeno del NO, en consecuencia, el complejo obtenido es un nitro derivado que incluye 1 molécula de 1,10-fenantrolina en la esfera de coordinación. Este complejo fue estudiado por las espectroscopias antes mencionadas
- Los cálculos computacionales presentados, permitieron asignar tránsitos electrónicos de los espectros de UV-Visible en todos los complejos estudiados. Estos resultados permiten planear estudios futuros de resonancia Raman o de generación de estados metaestables de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) George B. Richter-Addo, Peter Legzdins, J. B. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (4), 857–859.
- (2) Mata, C.; Martínez, S.; Olivia, M.; Leyva, S.; Carmen, M.; Nieto, G.; María, R.; Negrete, A.; Mata, P. C.; Sánchez, C.; Negrete, S. *A. Acta Univ.* **2010**, 20 (3), 24–33.
- (3) Moncada, Salvador.; Palmer, Richard M.; Higgs, E. A. *Hypertension* **1988**, 12 (4), 365–372.
- (4) Moncada, S.; Higgs, E. A. *Br J.Pharmacol.* **2006**, 147, S193–S201.
- (5) Centelles, J. J.; Esteban, C.; Imperial, Y. S. *OFFARM* **2004**, 23 (11), 96–102.
- (6) Kesselmeier, J. *Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz* **2012**, 1–8.
- (7) Noxon, J. *Geophys. Res. Lett.* **1976**, 3 (8), 463–465.
- (8) W. Ostwald. Improvements in the Manufacture of Nitric Acid and Nitrogen Oxides. patent GB190200698.
- (9) Likens, G. E.; Bormann, F. H. *Science (80-.)*. **1974**, 184, 1176–1179.
- (10) Paul J Crutzen and Dieter H Ehhalt. *Ambio* **1977**, 6 (2/3), 112–117.
- (11) Kistiakowsky, G. B.; Volpi, G. G. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 1141–1149.

- (12) Liu, Y.; Guo, Y.; Lin, J.; Huang, G.; Duan, C.; Li, F. *Mol. Phys.* **2001**, 99 (17), 1457–1461.
- (13) Zacharia, I. G.; Deen, W. M. *Ann. Biomed. Eng.* **2005**, 33 (2), 214–222.
- (14) Johnston, H. L.; Giauque, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51 (11), 3194–3214.
- (15) Gallien, A. K. E.; Schaniel, D.; Woike, T.; Klüfers, P. *Dalt. Trans.* **2014**, 43 (35), 13278–13292.
- (16) McCleverty, J. A. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (2), 403–418.
- (17) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13 (4), 339–406.
- (18) Fry, N. L.; Mascharak, P. K. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44 (4), 289–298.
- (19) Coppens, P.; Novozhilova, I.; Kovalevsky, A. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (4), 861–883.
- (20) Güida, J. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 33, 75–77.
- (21) Ruggiero, C. E.; Carrier, S. M.; Antholine, W. E.; Whittaker, J. W.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11285–11298.
- (22) Lyaskovskyy, V.; De Bruin, B. *ACS Catal.* **2012**, 2, 270–279.
- (23) Ringenberg, M. R.; Kokatam, S. L.; Heiden, Z. M.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (3), 788–789.
- (24) Ringenberg, M. R.; Rauchfuss, T. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (3), 490–495.
- (25) Jorgensen, C. K. *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1 (1), 164–178.

- (26) Kaim, W. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (20), 9752–9765.
- (27) Kaim, W.; Schwederski, B. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (13–14), 1580–1588.
- (28) Scheidt, W. R.; Ellison, M. K. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32 (4), 350–359.
- (29) Bell, L. K.; Mingos, D. M. P.; Tew, D. G.; Larkworthy, L. F.; Sandell, B.; Povey, D. C.; Mason, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, No. 3, 125–126.
- (30) Ballardini, R.; Moggi, L.; Olson, K. R.; Scandola, F.; Hoffman, M. *Z. J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 97 (4), 728–736.
- (31) Hoffman, B. M.; Gibson, Q. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1978**, 75 (1), 21–25.
- (32) Bell, E. *Infrared Phys.* **1966**, 6, 57–74.
- (33) Terence N. Mitchell. *NMR – From Spectra to Structures An Experimental Approach*, second edi.; Springer: New york, 2007.
- (34) Glusker, J. P., Lewis, M., Rossi, M. *Crystal Structure Analysis For Chemists And Biologists.pdf*; Marchan, A., Ed.; VCH, 1994.
- (35) María Angeles Martinez Grau. *Técnicas experimentales en síntesis orgánica*, Segunda ed.; Sintesis, 2014.
- (36) CrysAlisPro. Oxford Diffraction 2009.
- (37) CrysAlisPro. Oxford Diffraction 2007.
- (38) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr* **2008**, A64, 112–122.
- (39) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- (40) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Fifth ed.; Pearson Education

S.A: New Jersey, 2001.

- (41) Shao, Y.; Gan, Z.; Epifanovsky, E.; Gilbert, A. T. B.; Wormit, M.; Kussmann, J.; Lange, A. W.; Behn, A.; Deng, J.; Feng, X.; Ghosh, D.; Goldey, M.; Horn, P. R.; Jacobson, L. D.; Kaliman, I.; Khaliullin, R. Z.; Kuś, T.; Landau, A.; Liu, J.; Proynov, E. I.; Rhee, Y. M.; Richard, R. M.; Rohrdanz, M. A.; Steele, R. P.; Sundstrom, E. J.; Woodcock, H. L.; Zimmerman, P. M.; Zuev, D.; Albrecht, B.; Alguire, E.; Austin, B.; Beran, G. J. O.; Bernard, Y. A.; Berquist, E.; Brandhorst, K.; Bravaya, K. B.; Brown, S. T.; Casanova, D.; Chang, C.-M.; Chen, Y.; Chien, S. H.; Closser, K. D.; Crittenden, D. L.; Diedenhofen, M.; DiStasio, R. A.; Do, H.; Dutoi, A. D.; Edgar, R. G.; Fatehi, S.; Fusti-Molnar, L.; Ghysels, A.; Golubeva-Zadorozhnaya, A.; Gomes, J.; Hanson-Heine, M. W. D.; Harbach, P. H. P.; Hauser, A. W.; Hohenstein, E. G.; Holden, Z. C.; Jagau, T.-C.; Ji, H.; Kaduk, B.; Khistyayev, K.; Kim, J.; Kim, J.; King, R. A.; Klunzinger, P.; Kosenkov, D.; Kowalczyk, T.; Krauter, C. M.; Lao, K. U.; Laurent, A. D.; Lawler, K. V.; Levchenko, S. V.; Lin, C. Y.; Liu, F.; Livshits, E.; Lochan, R. C.; Luenser, A.; Manohar, P.; Manzer, S. F.; Mao, S.-P.; Mardirossian, N.; Marenich, A. V.; Maurer, S. A.; Mayhall, N. J.; Neuscamman, E.; Oana, C. M.; Olivares-Amaya, R.; O'Neill, D. P.; Parkhill, J. A.; Perrine, T. M.; Peverati, R.; Prociuk, A.; Rehn, D. R.; Rosta, E.; Russ, N. J.; Sharada, S. M.; Sharma, S.; Small, D. W.; Sodt, A.; Stein, T.; Stück, D.; Su, Y.-C.; Thom, A. J. W.; Tsuchimochi, T.; Vanovschi, V.; Vogt, L.; Vydrov, O.; Wang, T.; Watson, M. A.; Wenzel, J.; White, A.; Williams, C. F.; Yang, J.; Yeganeh, S.; Yost, S. R.; You, Z.-Q.; Zhang, I. Y.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Brooks, B. R.; Chan, G. K. L.; Chipman, D. M.; Cramer, C. J.; Goddard, W. A.; Gordon, M. S.; Hehre, W. J.; Klamt, A.; Schaefer, H. F.; Schmidt, M. W.;

- Sherrill, C. D.; Truhlar, D. G.; Warshel, A.; Xu, X.; Aspuru-Guzik, A.; Baer, R.; Bell, A. T.; Besley, N. A.; Chai, J.-D.; Dreuw, A.; Dunietz, B. D.; Furlani, T. R.; Gwaltney, S. R.; Hsu, C.-P.; Jung, Y.; Kong, J.; Lambrecht, D. S.; Liang, W.; Ochsenfeld, C.; Rassolov, V. A.; Slipchenko, L. V.; Subotnik, J. E.; Van Voorhis, T.; Herbert, J. M.; Krylov, A. I.; Gill, P. M. W.; Head-Gordon, M. *Mol. Phys.* **2015**, *113* (2), 184–215.
- (42) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; 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.; Pople, J. A. Gaussian Inc: Wallingford, CT 2004.
- (43) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1–3), 215–241.
- (44) Weigend, F. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (2), 167–175.

- (45) Ivlev, S.; Woidy, P.; Kraus, F.; Gerin, I.; Ostvald, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 28, 4984–4987.
- (46) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- (47) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (7), 10–13.
- (48) Foresman, James B. Frisch, A. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods.pdf*; Gaussian, Inc, 1996; Vol. 1.
- (49) W.R. Wadt, P. J. H. *J. Chem. phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- (50) P.J. Hay, W. R. W. *J. Chem. phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- (51) P.J. Hay, W. R. W. *J. Chem. phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- (52) Moncada S, Palmer RM, H. E. *Pharmacol Rev.* **1991**, *43* (2), 109–142.
- (53) Larkworthy, L.F.; Nolan, K. B. . O. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Ed.; Ed. Pergamon Press: Oxford., 1987; pp 823–832.
- (54) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935–991.
- (55) W. P. Griffith, J. Lewis, and G. W. *J. Chem. Soc.* **1959**, 872–875.
- (56) Vannerberg, N. . G. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1571–1576.
- (57) Navaza, Alda; Güida, jorge. *En redacción*.
- (58) Tsutikawa, T.; Kobayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1969**, *42*, 709–715.
- (59) Rieger, P. H. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135–136*, 203–286.
- (60) Døssing, A. *Rev. Inorg. Chem.* **2013**, *33* (2–3), 129–137.

- (61) K. kurzak, K. B. *Polish J. Chem.* **2002**, 76, 503–509.
- (62) Pagliero, D.; Argtiello, G. A.; Staricco, E. H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1998**, 115, 199–206.
- (63) Garcia, P. F.; Toneatto, J.; Silvero, M. J.; Argüello, G. A. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **2014**, 1840, 2695–2701.
- (64) Bernal, I.; Harrison, S. E. *J. Chem. Phys.* **1961**, 34 (1), 102–106.
- (65) Glerup, J.; Josephsen, J.; Michelsen, K.; Pedersen, E.; Schäffer, C. E. *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 247–254.
- (66) Moon, D.; Choi, J.-H. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2015**, 71 (6), 288–290.
- (67) Kar, T.; Liao, M. S.; Biswas, S.; Sarkar, S.; Dey, K.; Yap, G. P. A.; Kreisel, K. *Spectrochim. Acta - Part A* **2006**, 65 (3–4), 882–886.
- (68) Gao, X. *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2011**, 67 (2), m139.
- (69) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A and B.*, Sixth ed.; John Wiley and Sons, Ed.; New Jersey, 2009.
- (70) Chiodo, S.; Russo, N.; Sicilia, E. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125 (2006), 104107.
- (71) KRISHNA KUMAR PANDEY. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 51 (1), 69–98.
- (72) *Methods in Nitric Oxide Research*, J.; Feelisch and J S Stamler., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1996.
- (73) Fomitchev, D. V; Furlani, T. R.; Coppens, P. *Inorg. Chem.* **1998**,

- 37 (1), 1519–1526.
- (74) Schaiquevich, P. S.; Güida, J. A.; Aymonino, P. J. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 303 (2), 277–281.
- (75) Schaniel, D.; Woike, T. *Phys. Chem. Chem. physics.* **2009**, 11, 4391–4395.
- (76) Ramgopal Bhattacharyya and Partha S. Roy. *Transit. Met. Chem.* **1984**, 9, 281–284.
- (77) Sheldrick, G. M. Program for Crystal Structures Analysis, Univ. of Göttingen: Göttingen: Germany 1997.
- (78) Cooper, M. J.; Rouse, K. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1973**, 29, 514–520.
- (79) RoyChowdhury, S.; Dinda, S.; Chakraborty, S.; Simonnet, C.; Mukherjee, A. K.; Okamoto, K.-I.; Bhattacharyya, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8 (1), 61–64.
- (80) L. Tosi. *Spectrochim. Acta part A.* **1973**, 29, 353–363.
- (81) Tosi, L. *J. RAMAN Spectrosc.* **1977**, 6 (1), 20–25.
- (82) William P. Griffith and Patrick M. Kiernan. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1978**, 1411–1417.
- (83) A. Sergeeva, A.V. Mazera, A. M. *Koord. Khim.* **1975**, 1681.
- (84) A, J. C. S. O. C.; Cleare, B. M. J.; Griffith, W. P.; College, I.; London, S. W. *J. Chem. SOC.* **1967**, 1144–1147.
- (85) M. J. Cleare, W. P. G. *J. Chem. SOC.* **1969**, 372–380.
- (86) Miki, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41 (8), 1835–1844.
- (87) Fogler, E.; Iron, M. A.; Zhang, J.; Ben-David, Y.; Diskin-Posner,

- Y.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (19), 11469–11479.
- (88) Jiang, Y.; Huang, W.; Schmalle, H. W.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 1, 140–147.
- (89) Morioka, Y.; Ishikawa, A.; Tomizawa, H.; Miki, E. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 54 (5), 781–786.
- (90) Bottomley, F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11 (12), 158–163.
- (91) Gans, P.; Sabatini, a.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1966**, 5 (11), 1877–1881.
- (92) Sizova, O. V.; Sizov, V. V.; Baranovski, V. I. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, 683 (1–3), 97–102.
- (93) Guenzburger, D.; Garnier, A.; Danon, J. *Inorganica Chim. Acta* **1977**, 21 (C), 119–131.
- (94) Yu. Shevyakova, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, L. I. Buravov, V. A. Tkacheva, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, Canadell, E. J. *Solid State Chem.* **2002**, 168 (2), 514–523.
- (95) Veal, J. T.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1972**, 11 (6), 1420–1424.
- (96) Sanchez, M.; Doublet, M.; Faulmann, C.; Malfant, I.; Cassoux, P.; Kushch, L. A.; Yagubskii, E. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2797–2804.
- (97) Durig, J. R.; McAllister, W. A.; Willis, J. N.; Mercer, E. E. *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1091–1100.
- (98) Bonneson, P.; Walsh, J. L.; Pennington, W. T.; Cordes, A. W.; Durham, B. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (12), 1761–1765.

- (99) Ruba, E.; Hart, J. R.; Barton, J. K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (15), 4570–4578.
- (100) McKenzie, E. D. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6 (2–3), 187–216.
- (101) Bujewski, A.; Walewski, M.; Grzqdzicki, K.; Dobrowolski, J. *Thermochim. Acta* **1990**, 159, 247–254.
- (102) V. P. Tarasov, G. A. Kirakosyan, Yu. A. Buslaev, A. A. Svetlov, N. M. S. . *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, 69, 239–245.
- (103) N. M. Sinitsyn and A. S. Svetlov. *Koord. Khim.* **1980**, 6 (2), 281.
- (104) Colthup, N. B. Daly, L. H. Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; New York, 1964.
- (105) Chacón Villalba, M. E.; Guàida, J. A.; Varetta, E. L.; Aymonino, P. *J. Inorg. Chem.* **2003**, 42 (8), 2622–2627.
- (106) Olabe, J. a. *Dalton Trans.* **2008**, No. 28, 3633–3648.
- (107) Roncaroli, F.; Videla, M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (13–14), 1903–1930.
- (108) Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. a. *Inorg. Chem.* **1994**, 2 (12), 5890–5896.
- (109) Manoharan, P. T.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1966**, 5 (5), 823–839.
- (110) Chen, Y.; Lin, F.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (2), 973–983.
- (111) Mason, J.; Mingos, D. M. P.; Sherman, D.; Wardle, R. W. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, No. 2, 1223–1225.
- (112) Bosnich, B.; Dwyer, F. *Aust. J. Chem.* **1966**, 19 (12), 2229.

- (113) Hill, C.; Godwin, B. Y. J. B.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (3), 1966–1969.
- (114) Hackett, J. W.; Turro, C. **1998**, *1669* (c), 2039–2046.
- (115) Bashilov, A. V.; Lanskaya, S. Y.; Zolotov, Y. A. *J. Anal. Chem.* **2003**, *58* (9), 845–851.
- (116) DWYER, F. P.; GOODWIN, H. . *Aust. J. Chem* **1963**, *16*, 544–548.
- (117) Tiripicchio, A.; Camellini, M. T. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 102–105.
- (118) Kahl, K.; Dearmond, K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 495–502.
- (119) Bottomley, F.; Brooks, W. V. F.; Clarkson, S. G.; Tong, S.-B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, No. 23, 919.
- (120) Meiners, J. Iridium PNP pincer complexes: CH activation , oxygenation and oxidation reactions, Technical University of Munich, 2014.
- (121) Camus, A.; Mestroni, G.; Zassinovich, G. *J. Mol. Catal.* **1979**, *6* (3), 231–233.
- (122) Bottomley, F.; Clarkson, S.; Tong, S.-B. *J. teh Chem. Soc. Dalt.* **1974**, 2344–2346.
- (123) Baranoff, E.; Bolink, H. J.; Constable, E. C.; Delgado, M.; Häussinger, D.; Housecroft, C. E.; Nazeeruddin, M. K.; Neuburger, M.; Ortí, E.; Schneider, G. E.; Tordera, D.; Walliser, R. M.; Zampese, J. a. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (4), 1073–1087.
- (124) Hellweg, A.; Rappoport, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1010–1017.

(125) Rappoport, D.; Furche, F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.

ANEXOS

A1. Datos cristalográficos de los compuestos sintetizados

A1.1. fenH[Cr(CN)₃fenNO].2fen.3H₂O

Tabla A1.1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **fenH[Cr(CN)₃fenNO].2fen.3H₂O**. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6796(14)	5682(2)	8716(5)	63(2)
C(2)	10027(15)	6081(2)	8491(5)	70(3)
C(3)	10050(12)	6307(2)	10115(5)	52(2)
C(11)	5210(13)	5995(2)	10600(5)	63(2)
C(12)	4374(15)	5875(3)	11297(6)	77(3)
C(13)	5185(19)	5635(3)	11690(5)	85(3)
C(14)	6901(14)	5504(2)	11450(4)	59(2)
C(15)	7894(19)	5254(2)	11855(5)	84(3)
C(16)	9586(19)	5144(2)	11587(5)	77(3)
C(17)	10410(13)	5263(2)	10896(4)	55(2)
C(18)	12102(14)	5155(2)	10589(6)	65(2)
C(19)	12729(13)	5286(2)	9916(6)	69(3)
C(21)	2837(19)	7137(3)	8542(7)	102(4)
C(22)	1280(30)	7007(3)	8869(10)	127(6)
C(23)	-300(20)	7090(4)	8611(9)	122(6)
C(24)	-534(16)	7317(3)	7931(8)	94(4)
C(25)	-2250(20)	7424(6)	7599(11)	168(10)
C(26)	-2288(16)	7624(5)	7002(10)	136(7)
C(27)	-571(15)	7755(3)	6639(7)	92(4)

C(28)	-430(20)	7970(4)	5994(8)	114(5)
C(29)	1180(30)	8051(3)	5719(8)	116(5)
C(31)	10123(17)	6319(4)	6048(6)	109(4)
C(32)	9934(17)	6633(5)	6269(7)	124(6)
C(33)	9840(15)	6875(4)	5731(8)	109(4)
C(34)	9830(12)	6785(3)	4917(6)	78(3)
C(35)	9696(14)	7003(3)	4294(9)	90(3)
C(36)	9697(14)	6901(4)	3580(7)	90(3)
C(37)	9839(13)	6581(3)	3382(6)	79(3)
C(38)	9829(16)	6459(5)	2592(6)	110(5)
C(39)	9910(20)	6161(6)	2458(9)	147(8)
C(41)	5190(20)	6250(7)	6776(9)	187(11)
C(42)	4960(30)	6547(8)	7078(11)	191(13)
C(43)	4810(20)	6823(6)	6617(9)	153(7)
C(44)	4841(14)	6797(4)	5835(6)	91(4)
C(45)	4701(16)	7060(4)	5327(9)	108(4)
C(46)	4738(15)	7034(3)	4604(8)	94(3)
C(47)	4848(11)	6729(3)	4249(6)	68(2)
C(48)	4815(14)	6685(4)	3394(6)	96(4)
C(49)	4952(17)	6385(5)	3130(8)	117(5)
C(110)	11690(12)	5527(2)	9539(5)	57(2)
C(111)	9396(11)	5508(2)	10492(4)	45(2)
C(112)	7661(12)	5629(2)	10774(4)	44(2)
C(210)	2853(17)	7923(3)	6061(6)	99(4)
C(211)	1200(11)	7641(2)	6955(5)	61(2)
C(212)	1185(12)	7423(2)	7629(5)	59(2)
C(310)	10041(17)	5935(4)	3053(9)	119(5)
C(311)	9986(12)	6341(3)	3962(5)	70(3)
C(312)	9961(11)	6446(2)	4772(5)	61(2)
C(410)	5073(18)	6134(3)	3613(8)	101(4)

C(411)	5008(11)	6452(2)	4703(5)	57(2)
C(412)	5020(13)	6478(3)	5500(5)	75(3)
N	6821(11)	6328(2)	9124(4)	65(2)
N(1)	5978(13)	5500(2)	8343(5)	90(3)
N(2)	11030(16)	6099(3)	7975(6)	119(4)
N(3)	10996(11)	6453(2)	10517(5)	73(2)
N(11)	6842(9)	5874(2)	10352(3)	48(2)
N(12)	10058(9)	5637(1)	9814(3)	44(2)
N(21)	2859(11)	7337(2)	7957(5)	77(2)
N(22)	2869(10)	7728(2)	6662(4)	69(2)
N(31)	10110(12)	6225(2)	5335(5)	82(2)
N(32)	10083(12)	6023(2)	3833(5)	92(3)
N(41)	5167(13)	6209(3)	5925(6)	117(3)
N(42)	5150(11)	6154(2)	4374(5)	84(2)
O	5780(12)	6548(2)	8975(4)	102(2)
O(1W)	7588(11)	5656(2)	5191(5)	108(3)
O(2W)	12619(14)	5658(2)	5105(6)	156(4)
O(3W)	12560(20)	5545(3)	7202(8)	205(5)
Cr	8318(2)	6020(1)	9376(1)	53(1)

Tabla A1.2. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{fenH}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen}.3\text{H}_2\text{O}$. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$

	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
C(1)	72(6)	63(5)	55(5)	13(4)	-5(5)	14(5)
C(2)	85(7)	64(6)	63(5)	27(4)	7(5)	-7(5)
C(3)	48(5)	51(5)	57(5)	7(4)	8(4)	12(4)

C(11)	59(6)	55(5)	74(6)	-13(4)	-15(5)	5(5)
C(12)	71(7)	86(7)	73(6)	-13(6)	25(6)	-13(6)
C(13)	124(10)	91(7)	40(5)	0(5)	7(6)	-41(7)
C(14)	75(6)	58(5)	44(4)	-2(4)	4(5)	-1(5)
C(15)	125(10)	87(7)	39(5)	16(5)	-3(6)	-29(7)
C(16)	119(9)	54(5)	56(5)	10(4)	-19(6)	-8(6)
C(17)	72(6)	40(4)	51(4)	9(4)	-19(5)	0(4)
C(18)	67(6)	45(5)	81(6)	3(5)	-24(5)	7(5)
C(19)	46(5)	69(6)	92(7)	-17(5)	-5(5)	11(5)
C(21)	109(10)	82(7)	116(9)	33(7)	51(8)	34(7)
C(22)	162(15)	67(8)	155(14)	18(8)	78(14)	-9(10)
C(23)	127(13)	127(12)	116(11)	-30(10)	86(11)	-86(11)
C(24)	51(7)	94(8)	137(10)	-53(8)	39(7)	-34(6)
C(25)	77(11)	280(20)	153(14)	-129(16)	63(11)	-100(14)
C(26)	23(6)	225(18)	159(13)	-103(13)	-14(8)	27(9)
C(27)	61(7)	96(8)	118(9)	-51(7)	-28(7)	26(6)
C(28)	98(10)	137(12)	104(10)	-31(9)	-52(9)	65(10)
C(29)	153(14)	89(8)	104(10)	14(7)	-52(11)	15(10)
C(31)	95(9)	175(13)	56(7)	-9(8)	-9(6)	-10(9)
C(32)	61(7)	250(20)	60(7)	-52(10)	6(6)	-1(10)
C(33)	56(7)	163(12)	108(9)	-75(9)	12(7)	-8(8)
C(34)	28(5)	114(9)	91(7)	-21(7)	1(5)	0(5)
C(35)	46(6)	84(7)	138(11)	-6(8)	4(7)	-5(5)
C(36)	50(6)	128(11)	92(8)	20(8)	-6(6)	-8(7)
C(37)	39(5)	129(9)	69(6)	-9(7)	1(5)	-20(6)
C(38)	57(7)	221(16)	51(7)	-9(8)	13(5)	-26(10)
C(39)	73(9)	280(30)	89(10)	-91(14)	1(8)	2(13)
C(41)	94(11)	400(30)	70(10)	69(14)	-18(9)	-72(18)
C(42)	111(13)	380(40)	78(12)	-69(16)	-8(11)	-47(19)
C(43)	99(11)	270(20)	92(11)	-73(12)	21(10)	-55(14)

C(44)	45(6)	176(12)	53(6)	-39(8)	12(5)	-26(7)
C(45)	66(8)	142(12)	115(10)	-45(10)	16(8)	-7(8)
C(46)	60(7)	95(9)	129(10)	-1(8)	16(7)	8(6)
C(47)	30(5)	87(7)	87(7)	2(6)	2(4)	-9(5)
C(48)	51(6)	173(13)	64(6)	47(8)	-5(5)	-8(8)
C(49)	67(8)	207(17)	78(8)	-54(11)	20(7)	-39(10)
C(110)	56(5)	53(5)	64(5)	3(4)	6(4)	11(4)
C(111)	57(5)	41(4)	38(4)	-9(3)	-9(4)	-12(4)
C(112)	58(5)	37(4)	38(4)	-6(3)	-5(4)	-10(4)
C(210)	91(8)	113(9)	93(7)	37(7)	-20(7)	-6(7)
C(211)	28(4)	63(5)	92(6)	-16(5)	-15(4)	13(4)
C(212)	37(5)	44(5)	98(7)	-7(4)	24(5)	-9(4)
C(310)	64(8)	171(14)	123(11)	-70(10)	-8(8)	-9(8)
C(311)	40(5)	112(8)	59(5)	-16(6)	-1(4)	-6(5)
C(312)	37(5)	87(7)	59(5)	-11(5)	0(4)	-6(5)
C(410)	96(9)	114(10)	93(9)	-24(8)	9(8)	-11(8)
C(411)	43(5)	77(6)	52(5)	-3(5)	6(4)	-11(5)
C(412)	54(6)	122(9)	51(5)	18(6)	-1(4)	-28(6)
N	81(5)	63(4)	52(4)	6(3)	-11(4)	17(4)
N(1)	100(7)	81(6)	89(6)	-14(5)	-38(5)	11(5)
N(2)	112(8)	156(9)	89(6)	54(6)	39(6)	12(7)
N(3)	64(5)	66(5)	87(5)	-9(4)	-22(4)	-10(4)
N(11)	45(4)	47(4)	51(3)	-8(3)	0(3)	2(3)
N(12)	52(4)	37(3)	43(3)	-2(3)	-2(3)	-2(3)
N(21)	59(5)	73(5)	100(6)	46(5)	27(4)	19(4)
N(22)	44(4)	74(5)	89(5)	37(4)	-10(4)	-11(4)
N(31)	76(6)	100(6)	69(5)	4(5)	12(4)	-5(5)
N(32)	74(6)	113(7)	90(6)	-33(5)	15(5)	-16(5)
N(41)	87(7)	170(10)	94(7)	25(7)	5(6)	-27(7)
N(42)	65(5)	102(7)	86(6)	-13(5)	7(5)	-15(5)

O	118(6)	91(5)	95(5)	9(4)	-31(5)	30(5)
O(1W)	118(6)	62(4)	141(6)	18(4)	-29(5)	-8(4)
O(2W)	156(9)	74(5)	242(11)	21(6)	89(8)	2(5)
O(3W)	212(13)	189(11)	216(11)	13(10)	40(10)	12(10)
Cr	64(1)	49(1)	45(1)	6(1)	-5(1)	3(1)

A1.2. $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$

Tabla A1.3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$. $U(eq)$ se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1426(2)	6853(2)	3536(2)	53(1)
C(2)	-357(3)	6534(2)	2500	45(1)
C(11)	-160(4)	8274(2)	2500	62(1)
C(12)	-370(5)	9051(2)	2500	75(1)
C(13)	673(4)	9531(2)	2500	63(1)
C(14)	1934(4)	9235(2)	2500	46(1)
C(15)	3092(4)	9684(2)	2500	52(1)
C(16)	4266(5)	9353(2)	2500	54(1)
C(17)	4426(3)	8545(2)	2500	44(1)
C(18)	5616(4)	8153(3)	2500	59(1)
C(19)	5650(4)	7389(3)	2500	63(1)
C(21)	1395(4)	5788(3)	5589(2)	94(1)
C(22)	1012(4)	5044(3)	5730(2)	93(1)
C(23)	1922(4)	4521(3)	5875(2)	81(1)
C(24)	3237(3)	4739(2)	5880(1)	62(1)

C(25)	4249(4)	4214(2)	6037(2)	76(1)
C(26)	5489(4)	4445(2)	6055(2)	76(1)
C(27)	5851(3)	5212(2)	5932(1)	63(1)
C(28)	7130(4)	5478(3)	5968(2)	86(1)
C(29)	7422(4)	6203(3)	5849(2)	93(1)
C(110)	4490(4)	6969(2)	2500	55(1)
C(111)	3307(3)	8087(2)	2500	38(1)
C(112)	2049(3)	8432(2)	2500	38(1)
C(210)	6401(4)	6703(3)	5683(2)	81(1)
C(211)	4879(3)	5756(2)	5770(1)	55(1)
C(212)	3539(3)	5505(2)	5743(1)	57(1)
N	2143(3)	5861(2)	2500	51(1)
N(1)	1346(3)	6883(2)	4103(2)	89(1)
N(2)	-1466(3)	6431(2)	2500	67(1)
N(11)	1006(3)	7960(2)	2500	42(1)
N(12)	3333(3)	7308(2)	2500	41(1)
N(21)	2620(2)	6029(2)	5595(1)	75(1)
N(22)	5164(2)	6498(2)	5643(1)	66(1)
O	2675(3)	5262(1)	2500	66(1)
O(1W)	-717(4)	7500	5000	119(2)
Cr	1484(1)	6793(1)	2500	42(1)
K	3210(1)	7500	5000	69(1)

Tabla A1.4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_3\text{fenNO}].2\text{fen.H}_2\text{O}$. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^*2U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

	U¹¹	U²²	U³³	U²³	U¹³	U¹²
C(1)	50(2)	50(2)	60(2)	2(1)	-3(1)	3(1)
C(2)	43(2)	22(2)	70(2)	0	0	4(1)
C(11)	42(2)	35(2)	107(3)	0	0	0(2)
C(12)	51(3)	38(2)	134(4)	0	0	13(2)
C(13)	65(3)	27(2)	97(3)	0	0	8(2)
C(14)	54(2)	33(2)	53(2)	0	0	-5(2)
C(15)	68(3)	33(2)	54(2)	0	0	-12(2)
C(16)	63(3)	48(2)	49(2)	0	0	-27(2)
C(17)	44(2)	52(2)	35(2)	0	0	-13(2)
C(18)	40(2)	69(3)	66(3)	0	0	-14(2)
C(19)	36(2)	74(3)	78(3)	0	0	12(2)
C(21)	61(2)	122(3)	100(3)	41(3)	-5(2)	10(2)
C(22)	63(2)	133(4)	82(2)	25(2)	-5(2)	-20(3)
C(23)	86(3)	91(3)	64(2)	12(2)	-11(2)	-22(2)
C(24)	71(2)	74(2)	41(1)	6(1)	-4(1)	1(2)
C(25)	100(3)	66(2)	61(2)	-1(2)	-5(2)	9(2)
C(26)	84(3)	77(3)	65(2)	2(2)	-1(2)	31(2)
C(27)	55(2)	90(2)	44(2)	6(1)	2(1)	16(2)
C(28)	60(2)	128(4)	70(2)	22(2)	7(2)	21(2)
C(29)	55(2)	152(4)	73(2)	27(2)	1(2)	-10(3)
C(110)	45(2)	49(2)	70(3)	0	0	10(2)
C(111)	39(2)	37(2)	37(2)	0	0	-5(1)
C(112)	45(2)	28(2)	42(2)	0	0	-3(1)
C(210)	76(3)	102(3)	65(2)	18(2)	-2(2)	-23(2)

C(211)	58(2)	70(2)	38(1)	7(1)	2(1)	4(1)
C(212)	57(2)	72(2)	41(1)	11(1)	-4(1)	5(1)
N	41(2)	47(2)	67(2)	0	0	0(1)
N(1)	108(2)	100(2)	58(2)	0(2)	-2(2)	-2(2)
N(2)	37(2)	35(2)	130(3)	0	0	-3(1)
N(11)	34(2)	30(1)	63(2)	0	0	2(1)
N(12)	38(2)	34(2)	51(2)	0	0	2(1)
N(21)	54(2)	89(2)	82(2)	31(2)	-3(1)	7(1)
N(22)	60(2)	82(2)	56(1)	14(1)	-3(1)	-3(1)
O	56(2)	38(1)	103(2)	0	0	10(1)
O(1W)	73(3)	128(4)	155(5)	-3(3)	0	0
Cr	45(1)	29(1)	54(1)	0	0	-2(1)
K	65(1)	72(1)	69(1)	20(1)	0	0

A1.3. [RuCl₃fenNO]

Tabla A1.5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para [RuCl₃fenNO]. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	7517(6)	3244(5)	9164(5)	43(2)
C(2)	8329(6)	2344(6)	9593(5)	53(2)
C(3)	8824(6)	1402(5)	9001(5)	48(2)
C(4)	8509(5)	1340(4)	7943(5)	39(1)
C(5)	8933(5)	376(4)	7252(5)	46(1)
C(6)	8592(5)	373(5)	6253(5)	45(2)
C(7)	7811(5)	1359(5)	5831(5)	35(1)

C(8)	7467(5)	1448(5)	4784(5)	41(2)
C(9)	6732(6)	2435(5)	4453(4)	42(2)
C(10)	6296(5)	3316(5)	5174(4)	36(1)
C(11)	7367(5)	2281(4)	6493(5)	30(1)
C(12)	7700(4)	2280(4)	7560(4)	29(1)
N	4615(4)	3660(3)	7607(4)	30(1)
N(1)	7214(4)	3217(4)	8169(3)	32(1)
N(2)	6601(4)	3252(3)	6168(3)	29(1)
O	3607(3)	3301(3)	7731(4)	50(1)
Cl(1)	4846(1)	5833(1)	6277(1)	39(1)
Cl(2)	5625(1)	5754(1)	8814(1)	45(1)
Cl(3)	7891(1)	5602(1)	6977(1)	41(1)
Ru	6038(1)	4451(1)	7357(1)	28(1)

Tabla A1.6. Distancias de enlace y ángulos del complejo [RuCl₃fenNO].

Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
C(1)-N(1)	1.327(7)	C(11)-C(7)-C(6)	118.0(6)
C(1)-C(2)	1.392(8)	C(8)-C(7)-C(6)	124.2(5)
C(2)-C(3)	1.360(8)	C(9)-C(8)-C(7)	119.9(5)
C(3)-C(4)	1.411(8)	C(8)-C(9)-C(10)	119.0(6)
C(4)-C(12)	1.398(6)	N(2)-C(10)-C(9)	122.4(5)
C(4)-C(5)	1.426(8)	N(2)-C(11)-C(7)	122.5(5)
C(5)-C(6)	1.343(8)	N(2)-C(11)-C(12)	116.2(5)
C(6)-C(7)	1.434(7)	C(7)-C(11)-	121.3(5)

		C(12)	
C(7)-C(11)	1.379(7)	N(1)-C(12)-C(4)	122.6(5)
C(7)-C(8)	1.406(8)	N(1)-C(12)-C(11)	117.9(4)
C(8)-C(9)	1.366(7)	C(4)-C(12)-C(11)	119.5(5)
C(9)-C(10)	1.395(7)	O-N-Ru	170.3(4)
C(10)-N(2)	1.328(7)	C(1)-N(1)-C(12)	119.1(5)
C(11)-N(2)	1.370(6)	C(1)-N(1)-Ru	128.2(4)
C(11)-C(12)	1.426(8)	C(12)-N(1)-Ru	112.6(3)
C(12)-N(1)	1.364(6)	C(10)-N(2)-C(11)	118.5(5)
N-O	1.135(5)	C(10)-N(2)-Ru	128.2(4)
N-Ru	1.740(4)	C(11)-N(2)-Ru	113.3(4)
N(1)-Ru	2.080(4)	N-Ru-N(2)	95.05(18)
N(2)-Ru	2.080(4)	N-Ru-N(1)	96.51(17)
Cl(1)-Ru	2.3778(13)	N(2)-Ru-N(1)	79.83(17)
Cl(2)-Ru	2.3755(14)	N-Ru-Cl(3)	176.92(13)
Cl(3)-Ru	2.3443(12)	N(2)-Ru-Cl(3)	85.73(11)
		N(1)-Ru-Cl(3)	86.56(12)
N(1)-C(1)-C(2)	121.2(6)	N-Ru-Cl(2)	88.56(15)
C(3)-C(2)-C(1)	120.6(6)	N(2)-Ru-Cl(2)	173.19(12)
C(2)-C(3)-C(4)	119.5(6)	N(1)-Ru-Cl(2)	94.04(13)
C(12)-C(4)-C(3)	116.9(5)	Cl(3)-Ru-Cl(2)	90.97(5)
C(12)-C(4)-C(5)	118.4(6)	N-Ru-Cl(1)	87.35(14)
C(3)-C(4)-C(5)	124.7(5)	N(2)-Ru-Cl(1)	95.07(12)
C(6)-C(5)-C(4)	121.5(5)	N(1)-Ru-Cl(1)	173.82(13)
C(5)-C(6)-C(7)	121.2(5)	Cl(3)-Ru-Cl(1)	89.61(5)
C(11)-C(7)-C(8)	117.7(5)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	90.86(5)

Tabla A1.7. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.

Átomo	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	51(4)	42(3)	35(3)	-4(3)	-6(3)	-6(3)
C(2)	58(4)	60(4)	40(4)	9(3)	-27(4)	-9(3)
C(3)	37(4)	47(3)	59(4)	15(3)	-21(4)	-1(3)
C(4)	29(3)	39(3)	49(4)	7(3)	0(3)	-1(2)
C(5)	31(3)	40(3)	68(4)	8(3)	3(4)	6(2)
C(6)	36(3)	39(3)	59(4)	-4(3)	13(3)	4(2)
C(7)	30(3)	32(3)	43(4)	-2(3)	10(3)	-6(2)
C(8)	41(4)	39(3)	42(4)	-12(3)	15(3)	-4(3)
C(9)	50(4)	50(3)	27(3)	-6(3)	4(3)	-9(3)
C(10)	40(4)	37(3)	32(3)	1(3)	1(3)	-1(2)
C(11)	23(3)	30(2)	37(3)	-2(2)	1(3)	-4(2)
C(12)	21(2)	33(2)	32(3)	4(3)	-3(3)	-4(2)
N	32(2)	27(2)	31(2)	-1(2)	-1(2)	1(2)
N(1)	34(3)	35(2)	28(2)	-2(2)	-2(2)	-5(2)
N(2)	29(2)	30(2)	28(2)	-1(2)	-1(2)	-2(2)
O	35(2)	49(2)	65(3)	6(2)	5(2)	-6(2)
Cl(1)	38(1)	33(1)	46(1)	2(1)	-7(1)	2(1)
Cl(2)	50(1)	44(1)	41(1)	-14(1)	5(1)	1(1)
Cl(3)	32(1)	42(1)	49(1)	-2(1)	2(1)	-7(1)
Ru	28(1)	28(1)	29(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)

Tabla A1.8. Coordenadas del Hidrógeno ($\times 10^4$) y Parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(1)	7181	3876	9583	52
H(2)	8534	2387	10291	63
H(3)	9366	803	9292	57
H(5)	9458	-265	7500	56
H(6)	8867	-281	5827	54
H(8)	7739	836	4318	49
H(9)	6525	2519	3758	51
H(10)	5772	3971	4950	44

A1.4. $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$

Tabla A1.9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	8398(6)	1527(4)	6691(3)	39(1)
C(2)	8571(8)	787(4)	6129(3)	51(1)
C(3)	7471(8)	899(4)	5459(3)	50(1)
C(4)	6121(6)	1763(4)	5329(2)	40(1)
C(5)	4855(7)	1960(5)	4644(3)	48(1)
C(6)	3661(7)	2836(5)	4557(3)	46(1)
C(7)	3620(6)	3617(4)	5128(2)	35(1)

C(8)	2520(6)	4585(4)	5052(3)	40(1)
C(9)	2622(6)	5288(4)	5623(3)	40(1)
C(10)	3797(6)	5036(4)	6293(3)	35(1)
C(11)	4804(5)	3430(3)	5809(2)	29(1)
C(12)	6039(5)	2485(3)	5915(2)	30(1)
N	4610(5)	2898(3)	7601(2)	30(1)
N(1)	7149(4)	2353(3)	6591(2)	28(1)
N(2)	4870(4)	4136(3)	6382(2)	27(1)
O	3276(5)	2543(3)	7754(2)	60(1)
Br(1)	6037(1)	5169(1)	8131(1)	43(1)
Br(2)	8878(1)	2790(1)	8419(1)	42(1)
Br(3)	9355(1)	4551(1)	6924(1)	40(1)
Ru	6620(1)	3562(1)	7342(1)	25(1)

Tabla A1.10. Distancias de enlace y ángulos del complejo [RuBr₃fenNO]

Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
C(1)-N(1)	1.324(5)	C(11)-C(7)-C(6)	118.2(4)
C(1)-C(2)	1.394(7)	C(8)-C(7)-C(6)	124.6(4)
C(2)-C(3)	1.348(7)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(4)
C(3)-C(4)	1.406(7)	C(8)-C(9)-C(10)	119.7(4)
C(4)-C(12)	1.401(6)	N(2)-C(10)-C(9)	121.9(4)
C(4)-C(5)	1.436(6)	N(2)-C(11)-C(7)	122.1(4)
C(5)-C(6)	1.348(7)	N(2)-C(11)-C(12)	117.5(3)

C(6)-C(7)	1.422(6)	C(7)-C(11)- C(12)	120.4(4)
C(7)-C(8)	1.402(5)	N(1)-C(12)- C(4)	122.7(4)
C(7)-C(11)	1.401(6)	N(1)-C(12)- C(11)	117.3(4)
C(8)-C(9)	1.349(7)	C(4)-C(12)- C(11)	120.0(4)
C(9)-C(10)	1.397(6)	O-N-Ru	175.3(3)
C(10)-N(2)	1.323(5)	C(1)-N(1)- C(12)	118.6(4)
C(11)-N(2)	1.357(5)	C(1)-N(1)-Ru	128.7(3)
C(11)-C(12)	1.432(5)	C(12)-N(1)-Ru	112.6(3)
C(12)-N(1)	1.362(5)	C(10)-N(2)- C(11)	118.9(4)
N-O	1.104(4)	C(10)-N(2)-Ru	128.3(3)
N-Ru	1.752(3)	C(11)-N(2)-Ru	112.6(2)
N(1)-Ru	2.095(3)	N-Ru-N(2)	90.18(13)
N(2)-Ru	2.095(3)	N-Ru-N(1)	95.24(14)
Br(1)-Ru	2.5112(5)	N(2)-Ru-N(1)	79.59(12)
Br(2)-Ru	2.5043(5)	N-Ru-Br(3)	177.13(11)
Br(3)-Ru	2.4838(5)	N(2)-Ru-Br(3)	86.99(8)
		N(1)-Ru-Br(3)	84.73(9)
N(1)-C(1)-C(2)	121.6(5)	N-Ru-Br(2)	92.15(10)
C(3)-C(2)-C(1)	120.6(5)	N(2)-Ru-Br(2)	175.07(9)
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(5)	N(1)-Ru-Br(2)	95.87(9)
C(12)-C(4)-C(3)	116.8(4)	Br(3)-Ru- Br(2)	90.708(18)
C(12)-C(4)-C(5)	118.3(4)	N-Ru-Br(1)	89.38(10)
C(3)-C(4)-C(5)	124.8(5)	N(2)-Ru-Br(1)	95.78(9)
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(5)	N(1)-Ru-Br(1)	173.44(9)
C(5)-C(6)-C(7)	122.0(4)	Br(3)-Ru- Br(1)	90.417(19)
C(11)-C(7)-C(8)	117.2(4)	Br(2)-Ru- Br(1)	88.588(18)

Tabla A1.11. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para [RuBr₃fenNO]

Átomo	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	39(2)	35(2)	42(3)	-1(2)	4(2)	9(2)
C(2)	53(3)	36(3)	67(4)	-4(3)	19(3)	14(3)
C(3)	62(3)	43(3)	49(3)	-16(3)	20(3)	-4(3)
C(4)	38(2)	44(3)	38(3)	-8(2)	11(2)	-8(2)
C(5)	55(3)	58(3)	32(3)	-16(3)	8(2)	-16(3)
C(6)	39(3)	71(4)	29(3)	-1(3)	1(2)	-7(2)
C(7)	28(2)	49(3)	28(2)	1(2)	6(2)	-7(2)
C(8)	28(2)	60(3)	31(3)	13(2)	0(2)	0(2)
C(9)	31(2)	44(3)	43(3)	11(2)	4(2)	11(2)
C(10)	33(2)	35(2)	35(3)	2(2)	4(2)	2(2)
C(11)	25(2)	35(2)	26(2)	3(2)	6(2)	-4(2)
C(12)	30(2)	32(2)	29(2)	-2(2)	7(2)	-6(2)
N	35(2)	28(2)	26(2)	1(2)	6(2)	5(2)
N(1)	29(2)	29(2)	27(2)	0(2)	4(1)	0(1)
N(2)	28(2)	30(2)	24(2)	5(2)	3(1)	1(1)
O	50(2)	69(2)	66(3)	-4(2)	23(2)	-12(2)
Br(1)	57(1)	36(1)	37(1)	-6(1)	8(1)	7(1)
Br(2)	41(1)	48(1)	34(1)	12(1)	-1(1)	6(1)
Br(3)	40(1)	46(1)	35(1)	4(1)	5(1)	-15(1)
Ru	27(1)	25(1)	24(1)	3(1)	3(1)	0(1)

Tabla A1.12. Coordenadas del Hidrógeno ($\times 10^4$) y Parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del complejo $[\text{RuBr}_3\text{fenNO}]$

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(1)	9070(60)	1400(30)	7160(20)	27(11)
H(2)	9430(60)	310(30)	6210(20)	35(13)
H(3)	7600(70)	510(40)	5060(30)	58(16)
H(4)	4940(70)	1510(40)	4270(30)	64(17)
H(5)	2870(60)	2960(30)	4080(30)	46(13)
H(6)	1740(50)	4710(30)	4600(20)	29(11)
H(7)	2000(60)	5940(30)	5590(20)	40(12)
H(8)	3910(60)	5470(30)	6670(20)	35(13)

A1.5. $[\text{Ru}(\text{Cl})_3(\text{fen})\text{NO}]$ isomorfo a $[\text{Ru}(\text{Br})_3(\text{fen})\text{NO}]$

Tabla A1.13. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	8442(5)	1488(3)	6698(2)	41(1)
C(2)	8654(6)	728(3)	6120(2)	52(1)
C(3)	7517(6)	847(3)	5438(2)	50(1)
C(4)	6145(5)	1742(3)	5314(2)	40(1)
C(5)	4855(6)	1938(3)	4621(2)	49(1)
C(6)	3605(5)	2833(3)	4536(2)	48(1)

C(7)	3569(4)	3639(3)	5122(2)	37(1)
C(8)	2452(5)	4645(3)	5050(2)	42(1)
C(9)	2536(5)	5357(3)	5642(2)	41(1)
C(10)	3709(5)	5098(3)	6320(2)	36(1)
C(11)	4759(4)	3444(2)	5812(2)	31(1)
C(12)	6039(4)	2479(2)	5912(2)	31(1)
N	4549(4)	2880(2)	7606(1)	32(1)
N(1)	7158(4)	2339(2)	6596(1)	30(1)
N(2)	4807(3)	4169(2)	6401(1)	29(1)
O	3131(4)	2505(2)	7728(2)	60(1)
Cl(1)	6023(1)	5153(1)	8123(1)	42(1)
Cl(2)	8827(1)	2831(1)	8380(1)	42(1)
Cl(3)	9177(1)	4575(1)	6941(1)	41(1)
Ru	6606(1)	3580(1)	7361(1)	28(1)

Tabla A1.14. Distancias de enlace y ángulos del complejo [RuCl₃fenNO].

Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
C(1)-N(1)	1.327 (4)	C(8)-C(7)-C(6)	124.4(3)
C(1)-C(2)	1.399(5)	C(11)-C(7)-C(6)	118.6(3)
C(2)-C(3)	1.359(5)	C(9)-C(8)-C(7)	119.6(3)
C(3)-C(4)	1.407(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.6(3)
C(4)-C(12)	1.395(4)	N(2)-C(10)-C(9)	121.3(3)
C(4)-C(5)	1.435(5)	N(2)-C(11)-	122.3(3)

		C(7)	
C(5)-C(6)	1.352(5)	N(2)-C(11)- C(12)	117.4(3)
C(6)-C(7)	1.423(5)	C(7)-C(11)- C(12)	120.3(3)
C(7)-C(8)	1.405(4)	N(1)-C(12)- C(4)	122.5(3)
C(7)-C(11)	1.400(4)	N(1)-C(12)- C(11)	117.4(3)
C(8)-C(9)	1.352(5)	C(4)-C(12)- C(11)	120.0(3)
C(9)-C(10)	1.389(5)	O-N-Ru	173.8(2)
C(10)-N(2)	1.323(4)	C(1)-N(1)- C(12)	119.2(3)
C(11)-N(2)	1.359(4)	C(1)-N(1)-Ru	128.3(2)
C(11)-C(12)	1.429(4)	C(12)-N(1)-Ru	112.48(18)
C(12)-N(1)	1.360(4)	C(10)-N(2)- C(11)	119.2(3)
N-O	1.120(3)	C(10)-N(2)-Ru	128.3(2)
N-Ru	1.749(2)	C(11)-N(2)-Ru	112.42(17)
N(1)-Ru	2.086(2)	N-Ru-N(1)	94.23(10)
N(2)-Ru	2.085(2)	N-Ru-N(2)	88.28(10)
Cl(1)-Ru	2.3761(8)	N(1)-Ru-N(2)	79.96(9)
Cl(2)-Ru	2.3690(8)	N-Ru-Cl(3)	174.98(8)
Cl(3)-Ru	2.3390(8)	N(1)-Ru-Cl(3)	84.93(7)
		N(2)-Ru-Cl(3)	86.70(6)
N(1)-C(1)-C(2)	121.4(3)	N-Ru-Cl(1)	90.32(8)
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(3)	N(1)-Ru-Cl(1)	173,30(7)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(3)	N(2)-Ru-Cl(1)	95.29(6).
C(12)-C(4)-C(3)	117.0(3)	Cl(3)-Ru-Cl(1)	90.10(3)
C(12)-C(4)-C(5)	118.5(3)	N-Ru-Cl(2)	94.34(8)
C(3)-C(4)-C(5)	124.5(3)	N(1)-Ru-Cl(2)	95.36(7)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(3)	N(2)-Ru-Cl(2)	174.81(7)
C(5)-C(6)-C(7)	121.2(3)	Cl(3)-Ru-Cl(2)	90.67(3)
C(8)-C(7)-C(11)	117.0(3)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	89.18(3)

Tabla A1.15. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.

Átomo	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	41(2)	36(2)	44(2)	3(2)	2(2)	3(2)
C(2)	53(2)	40(2)	66(3)	-3(2)	15(2)	14(2)
C(3)	60(2)	43(2)	52(2)	-16(2)	19(2)	2(2)
C(4)	43(2)	40(2)	38(2)	-6(2)	11(2)	-5(2)
C(5)	60(2)	54(2)	35(2)	-18(2)	12(2)	-13(2)
C(6)	41(2)	71(2)	30(2)	-9(2)	-2(2)	-7(2)
C(7)	28(2)	50(2)	31(2)	2(2)	2(1)	-9(1)
C(8)	30(2)	61(2)	34(2)	13(2)	1(2)	3(2)
C(9)	33(2)	42(2)	47(2)	7(2)	3(2)	9(2)
C(10)	36(2)	35(2)	37(2)	0(2)	7(2)	3(1)
C(11)	26(2)	36(2)	29(2)	2(1)	3(1)	-4(1)
C(12)	30(2)	33(2)	31(2)	-2(1)	6(1)	-6(1)
N	34(1)	33(1)	29(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
N(1)	31(1)	28(1)	32(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
N(2)	28(1)	31(1)	26(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
O	50(2)	69(2)	65(2)	-2(1)	22(1)	-18(1)
Cl(1)	55(1)	37(1)	36(1)	-5(1)	7(1)	4(1)
Cl(2)	41(1)	47(1)	35(1)	11(1)	-2(1)	2(1)
Cl(3)	41(1)	46(1)	36(1)	4(1)	6(1)	-15(1)
Ru	30(1)	28(1)	25(1)	2(1)	3(1)	-2(1)

Tabla A1.16. Coordenadas del Hidrógeno ($\times 10^4$) y Parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del complejo $[\text{RuCl}_3\text{fenNO}]$.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(1)	9140(50)	1430(20)	7158(18)	32(9)
H(2)	9540(50)	170(30)	6260(20)	55(10)
H(3)	7740(50)	370(30)	5070(20)	57(11)
H(4)	4920(50)	1420(30)	4300(20)	46(10)
H(5)	2790(50)	2930(30)	4082(18)	43(9)
H(6)	1700(50)	4850(30)	4600(20)	50(10)
H(7)	1850(50)	5920(30)	5630(20)	54(11)
H(8)	3740(40)	5520(20)	6732(18)	36(9)

A1.6. fenH $[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$

Tabla A1.17. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para fenH $[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(11)	8454(8)	10305(7)	494(4)	39(2)
C(12)	7954(9)	10462(8)	-308(4)	46(2)
C(13)	6528(9)	9441(9)	-701(4)	47(2)
C(14)	5524(8)	8232(8)	-299(4)	40(2)
C(15)	3970(9)	7112(9)	-644(4)	51(2)
C(16)	3077(9)	5980(9)	-211(4)	51(2)
C(17)	3646(8)	5844(7)	609(4)	40(2)
C(18)	2811(8)	4685(7)	1085(5)	51(2)
C(19)	3504(8)	4604(8)	1845(5)	51(2)

C(21)	9802(8)	7158(8)	5284(4)	44(2)
C(22)	10455(8)	7131(8)	6075(4)	46(2)
C(23)	9676(8)	5858(8)	6510(4)	46(2)
C(24)	8248(8)	4664(8)	6148(3)	38(1)
C(25)	7362(9)	3354(9)	6575(4)	48(2)
C(26)	5944(9)	2305(9)	6213(4)	53(2)
C(27)	5310(8)	2363(7)	5407(4)	42(2)
C(28)	3837(8)	1266(8)	5007(5)	51(2)
C(29)	3385(9)	1377(9)	4222(5)	56(2)
C(110)	5057(8)	5725(7)	2150(4)	41(2)
C(111)	5186(7)	6919(7)	955(3)	33(1)
C(112)	6110(7)	8125(7)	502(3)	31(1)
C(210)	4387(8)	2592(8)	3822(4)	52(2)
C(211)	6170(7)	3584(7)	4949(4)	34(1)
C(212)	7645(7)	4762(7)	5351(3)	32(1)
N	8569(5)	8011(5)	3249(2)	19(1)
N(11)	7542(6)	9137(6)	886(3)	30(1)
N(12)	5878(6)	6856(5)	1732(3)	31(1)
N(21)	8471(6)	6011(6)	4941(3)	35(1)
N(22)	5725(6)	3697(6)	4174(3)	43(1)
O(1)	9082(7)	9018(7)	3717(3)	76(2)
O(2)	8192(7)	6594(7)	3354(3)	71(2)
Cl(1)	6527(2)	10363(2)	2418(1)	37(1)
Cl(2)	10654(2)	10734(2)	2276(1)	58(1)
Cl(3)	9637(2)	6861(2)	1660(1)	38(1)
Ir	8117(1)	8634(1)	2053(1)	26(1)

Tabla A1.18. Distancias de enlace y ángulos del complejo fenH[IrCl₃NO₂fen].

Distancia (Å)	Ángulo (°)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
C(11)-N(11)	1,332(7)	N(21)-C(21)- C(22)	121,6(6)
C(11)-C(12)	1,398(9)	C(21)-C(22)- C(23)	118,5(6)
C(12)-C(13)	1,349(9)	C(24)-C(23)- C(22)	119,6(6)
C(13)-C(14)	1,399(9)	C(212)-C(24)- C(23)	119,2(6)
C(14)-C(112)	1,401(8)	C(212)-C(24)- C(25)	118,9(6)
C(14)-C(15)	1,426(9)	C(23)-C(24)- C(25)	121,9(6)
C(15)-C(16)	1,350(10)	C(26)-C(25)- C(24)	119,5(6)
C(16)-C(17)	1,434(9)	C(25)-C(26)- C(27)	122,9(6)
C(17)-C(111)	1,403(7)	C(211)-C(27)- C(26)	120,0(6)
C(17)-C(18)	1,393(9)	C(211)-C(27)- C(28)	115,6(6)
C(18)-C(19)	1,356(9)	C(26)-C(27)- C(28)	124,4(6)
C(19)-C(110)	1,408(8)	C(29)-C(28)- C(27)	119,7(6)
C(21)-N(21)	1,322(8)	C(28)-C(29)- C(210)	119,5(6)
C(21)-C(22)	1,390(9)	N(12)-C(110)- C(19)	122,9(6)
C(22)-C(23)	1,393(9)	N(12)-C(111)- C(17)	122,7(5)
C(23)-C(24)	1,400(9)	N(12)-C(111)- C(112)	117,2(5)
C(24)-C(212)	1,398(8)	C(17)-C(111)- C(112)	120,1(5)
C(24)-C(25)	1,437(8)	N(11)-C(112)- C(14)	123,0(5)
C(25)-C(26)	1,336(9)	N(11)-C(112)- C(111)	116,2(5)
C(26)-C(27)	1,412(9)	C(14)-C(112)-	120,7(5)

		C(111)	
C(27)-C(211)	1,412(8)	N(22)-C(210)- C(29)	123,3(7)
C(27)-C(28)	1,406(9)	N(22)-C(211)- C(27)	124,7(6)
C(28)-C(29)	1,354(10)	N(22)-C(211)- C(212)	118,4(5)
C(29)-C(210)	1,399(9)	C(27)-C(211)- C(212)	116,8(5)
C(110)-N(12)	1,311(7)	N(21)-C(212)- C(24)	119,3(5)
C(111)-N(12)	1,379(7)	N(21)-C(212)- C(211)	119,0(5)
C(111)-C(112)	1,422(8)	C(24)-C(212)- C(211)	121,7(5)
C(112)-N(11)	1,343(7)	O(1)-N-O(2)	126,4(5)
C(210)-N(22)	1,313(8)	O(1)-N-Ir	118,4(4)
C(211)-N(22)	1,339(7)	O(2)-N-Ir	115,2(4)
C(211)-C(212)	1,439(8)	C(11)-N(11)- C(112)	119,1(5)
C(212)-N(21)	1,367(7)	C(11)-N(11)-Ir	126,8(4)
N-O(1)	1,124(6)	C(112)-N(11)- Ir	114,1(4)
N-O(2)	1,194(6)	C(110)-N(12)- C(111)	117,7(5)
N-Ir	2,131(4)	C(110)-N(12)- Ir	129,8(4)
N(11)-Ir	2,066(4)	C(111)-N(12)- Ir	112,5(4)
N(12)-Ir	2,057(4)	C(21)-N(21)- C(212)	121,8(5)
Cl(1)-Ir	2,3537(15)	C(210)-N(22)- C(211)	117,0(6)
Cl(2)-Ir	2,3506(17)	N(12)-Ir-N(11)	79.87(18)
Cl(3)-Ir	2,3566(15)	N(12)-Ir-N	96.79(17)
N(11)-C(11)- C(12)	120,8(6)	N(11)-Ir-N	176.64(16)
C(13)-C(12)- C(11)	120,6(6)	N(12)-Ir-Cl(2)	173.83(14)
C(12)-C(13)- C(14)	119,7(6)	N(11)-Ir-Cl(2)	94.00(14)
C(112)-C(14)- C(15)	118,3(6)	N-Ir-Cl(2)	89.35(12)

C(112)-C(14)- C(13)	116,8(6)	N(12)-Ir-Cl(1)	89.04(13)
C(15)-C(14)- C(13)	124,9(6)	N(11)-Ir-Cl(1)	89.57(14)
C(16)-C(15)- C(14)	121,1(6)	N-Ir-Cl(1)	90.03(12)
C(15)-C(16)- C(17)	121,8(6)	Cl(2)-Ir-Cl(1)	91.58(6)
C(111)-C(17)- C(18)	117,2(6)	N(12)-Ir-Cl(3)	89.44(13)
C(111)-C(17)- C(16)	118,0(6)	N(11)-Ir-Cl(3)	89.39(14)
C(18)-C(17)- C(16)	124,8(6)	N-Ir-Cl(3)	90.92(12)
C(19)-C(18)- C(17)	120,2(6)	Cl(2)-Ir-Cl(3)	89.85(6)
C(18)-C(19)- C(110)	119,2(6)	Cl(1)-Ir-Cl(3)	178.29(5)

Tabla A1.19. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para fenH[IrCl_3NO_2 fen]. El exponente del factor anisotrópico toma la forma de: $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(11)	43(4)	42(4)	35(3)	16(3)	13(3)	13(3)
C(12)	54(4)	55(4)	40(4)	22(3)	23(3)	25(4)
C(13)	62(5)	66(5)	27(3)	5(3)	6(3)	44(4)
C(14)	47(4)	47(4)	31(3)	-4(3)	-3(3)	28(3)
C(15)	54(4)	67(5)	33(4)	-23(3)	-20(3)	34(4)
C(16)	45(4)	45(4)	58(5)	-29(4)	-23(4)	17(3)
C(17)	35(3)	29(3)	46(4)	-20(3)	-10(3)	3(3)
C(18)	30(3)	32(4)	81(6)	-18(4)	3(4)	-6(3)
C(19)	43(4)	37(4)	64(5)	0(3)	7(4)	-6(3)
C(21)	47(4)	40(4)	43(4)	-1(3)	3(3)	9(3)
C(22)	41(4)	49(4)	45(4)	-15(3)	-7(3)	12(3)
C(23)	52(4)	58(4)	30(3)	-3(3)	-1(3)	26(4)

C(24)	39(3)	51(4)	26(3)	-1(3)	1(3)	20(3)
C(25)	57(4)	64(5)	26(3)	10(3)	8(3)	21(4)
C(26)	65(5)	51(4)	44(4)	9(3)	19(4)	14(4)
C(27)	41(4)	37(3)	48(4)	2(3)	7(3)	13(3)
C(28)	39(4)	43(4)	67(5)	1(4)	11(4)	2(3)
C(29)	45(4)	46(4)	69(5)	-10(4)	-9(4)	9(3)
C(110)	40(4)	37(3)	40(4)	0(3)	6(3)	2(3)
C(111)	33(3)	32(3)	31(3)	-9(3)	-3(3)	12(3)
C(112)	36(3)	34(3)	24(3)	-7(2)	-3(3)	17(3)
C(210)	50(4)	44(4)	54(4)	-4(3)	-11(4)	8(3)
C(211)	35(3)	35(3)	34(3)	0(3)	6(3)	15(3)
C(212)	34(3)	37(3)	31(3)	1(3)	5(3)	16(3)
N(11)	33(3)	38(3)	22(2)	4(2)	3(2)	12(2)
N(12)	29(2)	25(2)	36(3)	-3(2)	5(2)	7(2)
N(21)	37(3)	31(3)	33(3)	0(2)	2(2)	6(2)
N(22)	42(3)	44(3)	40(3)	1(3)	-3(3)	11(3)
O(1)	97(4)	80(4)	51(3)	17(3)	12(3)	21(3)
O(2)	95(4)	68(4)	43(3)	12(3)	1(3)	13(3)
Cl(1)	42(1)	39(1)	30(1)	-1(1)	2(1)	13(1)
Cl(2)	57(1)	53(1)	49(1)	-4(1)	9(1)	-9(1)
Cl(3)	41(1)	41(1)	32(1)	-4(1)	1(1)	13(1)
Ir	27(1)	26(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	0(1)

Tabla A1.20. Coordenadas del Hidrógeno ($\times 10^4$) y Parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) del complejo $\text{fenH}[\text{IrCl}_3\text{NO}_2\text{fen}]$.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(11)	9434	11024	759	46
H(12)	8611	11278	-574	55
H(13)	6213	9540	-1238	56
H(15)	3565	7163	-1175	61
H(16)	2066	5268	-452	62
H(18)	1775	3963	881	61
H(19)	2959	3818	2161	61
H(21)	10313	8002	4988	53
H(22)	11391	7945	6310	55
H(23)	10102	5801	7038	55
H(25)	7773	3237	7099	58
H(26)	5348	1500	6505	63
H(28)	3174	468	5279	62
H(29)	2417	652	3952	67
H(110)	5520	5659	2672	49
H(210)	4090	2618	3279	63

A2. Análisis Vibracional IR y Raman

A2.1. $K_2[RuF_5NO] \cdot H_2O$

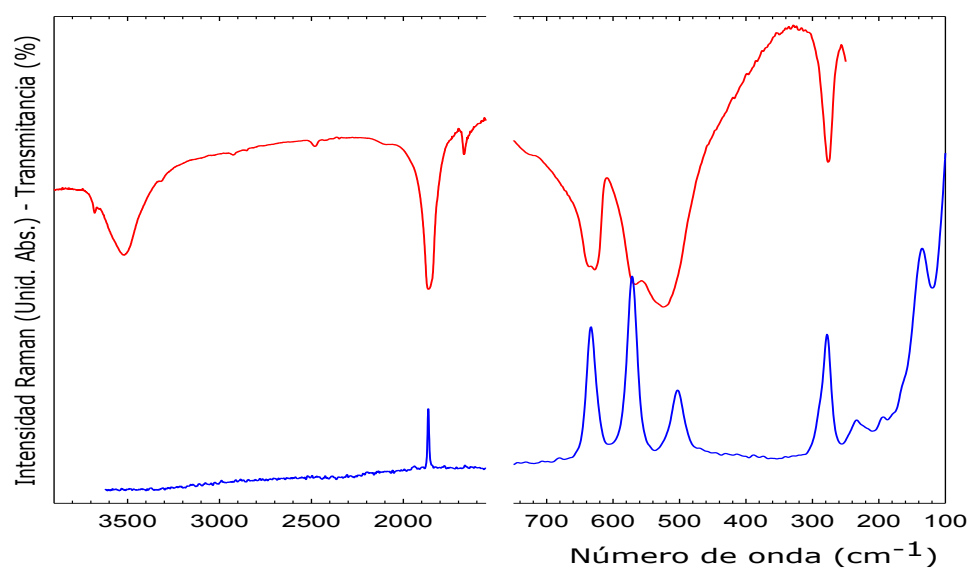


Figura A2.1. Espectros infrarrojos y Raman del complejo $K_2[RuF_5NO] \cdot H_2O$

A2.2. $K_2[RuCl_5NO]$

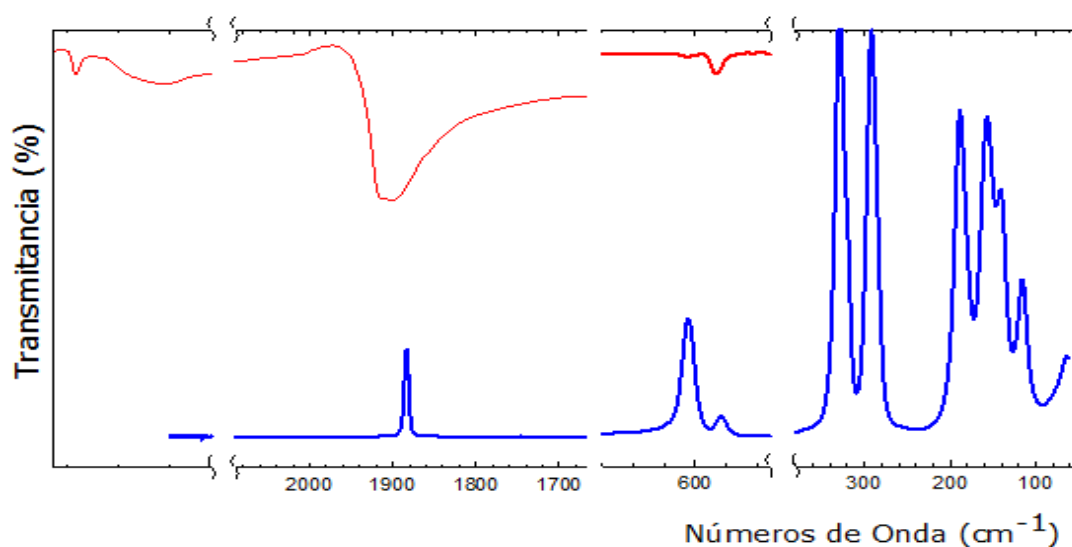
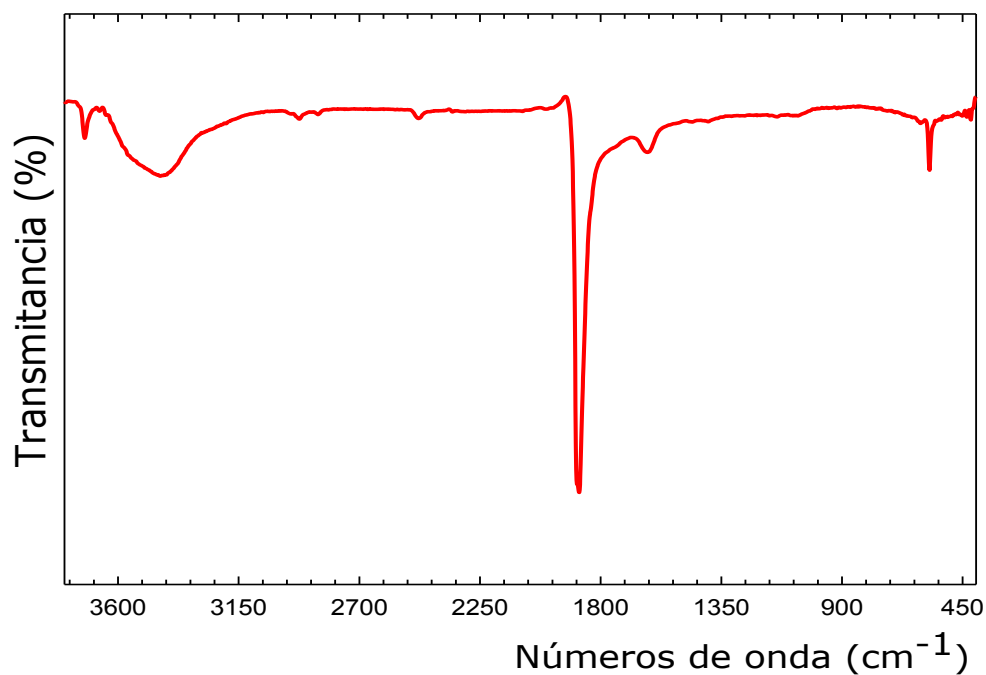
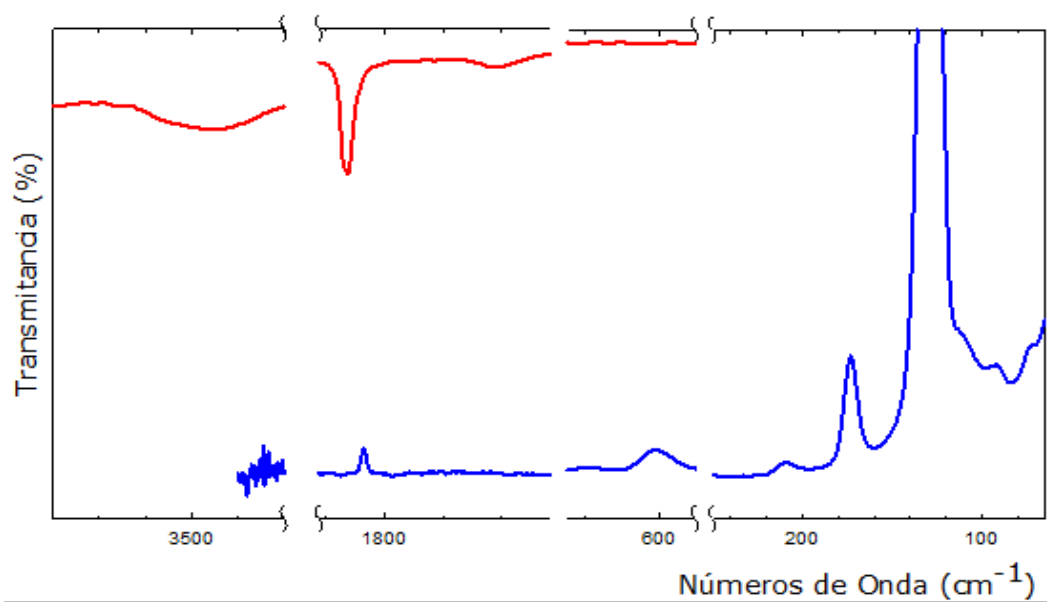
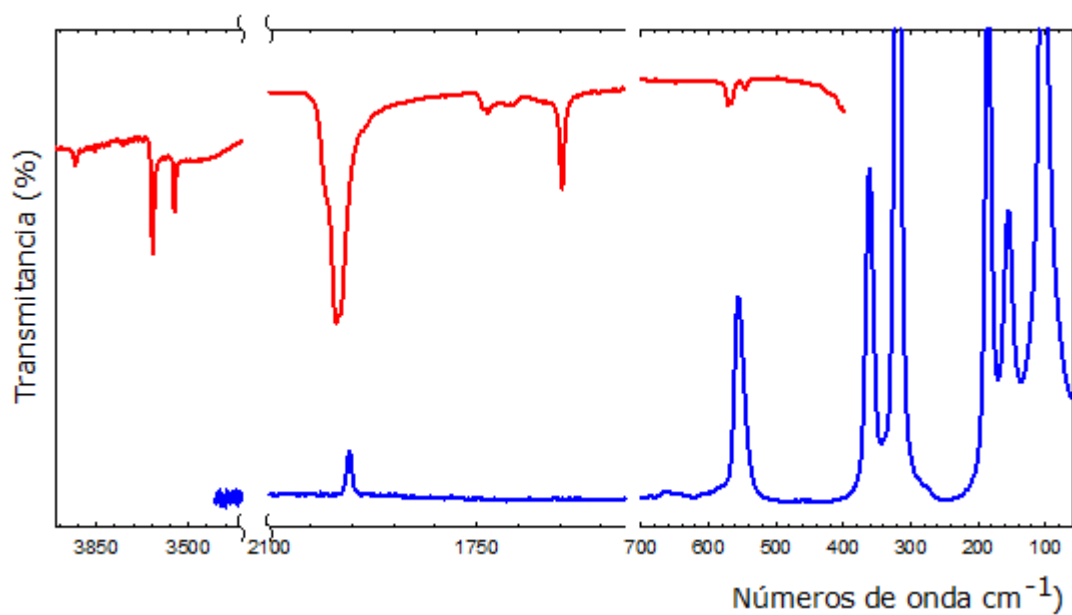


Figura A2.2. Espectros Infrarrojo y Raman del complejo $K_2[RuCl_5NO]$

A2.3. $K_2[RuBr_5NO]$ **Figura A2.3.** Espectro infrarrojo del complejo $K_2[RuBr_5NO]$ **A2.4. $K_2[RuI_5NO]$** **Figura A2.4.** Espectro infrarrojo del complejo $K_2[RuI_5NO]$

A2.5. K[IrCl₅NO]**Figura A2.5.** Espectros Infrarrojo y Raman del complejo K[IrCl₅NO]

A3. Síntesis de los compuestos de partida

A3.1. Síntesis del $K_2[RuCl_5NO]$

Para sintetizar el complejo de $K_2[RuCl_5NO]$, se disolvieron $RuCl_3$ (0,0500 g, $2,409 \cdot 10^{-4}$ mol) en 50 ml de agua y se procedió a un calentamiento de la solución cerca de ebullición, paso a seguir se adicionó KNO_2 (0,0409 g, $4,818 \cdot 10^{-4}$ mol), un vez mezclado a su totalidad, se adicionó HCl (4 mL, 12 M); hasta que no se produzca efervescencia. Se dejó evaporando la solución de forma espontánea a temperatura ambiente, hasta la formación de cristales rojo rubí.

A3.2. Síntesis del $K_2[RuBr_5NO]$

Para sintetizar el complejo de $K_2[RuBr_5NO]$, se disolvieron $RuCl_3$ (0,0500 g, $2,409 \cdot 10^{-4}$ mol) en 50 ml de agua y se procedió a un calentamiento de la solución cerca de ebullición, paso a seguir se adicionó KNO_2 (0,0409 g, $4,818 \cdot 10^{-4}$ mol), un vez mezclado a su totalidad, se adicionó HBr (4 mL, 8 M); hasta que no se produzca efervescencia. Se dejó evaporando la solución de forma espontánea a temperatura ambiente, hasta la formación de cristales rojo escarlata.

A3.3. Síntesis del $K_2[RuI_5NO]$

Para sintetizar el complejo de $K_2[RuI_5NO]$, se disolvieron $RuCl_3$ (0,0500 g, $2,409 \cdot 10^{-4}$ mol) en 50 ml de agua y se procedió a un calentamiento de la solución cerca de ebullición, paso a seguir se adicionó KNO_2 (0,0409 g, $4,818 \cdot 10^{-4}$ mol), un vez mezclado a su totalidad, se adicionó HI (4 mL, 7,58 M); hasta que no se produzca efervescencia. Se dejó evaporando la solución de forma espontánea a temperatura ambiente, hasta la formación de cristales rojo vino.

A4. Termogramas

A4.1. Termogramas del complejo $K_2[RuF_5NO] \cdot H_2O$

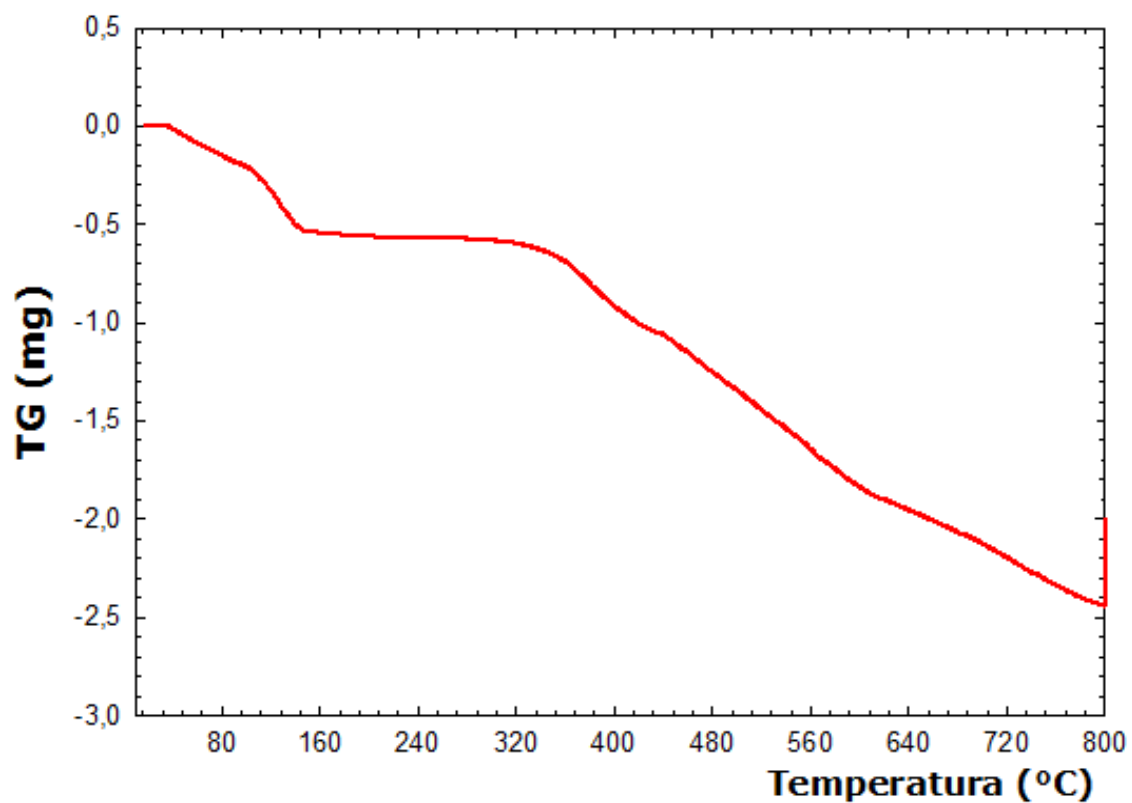


Figura A4.1. Termograma del complejo $K_2[RuF_5NO] \cdot H_2O$

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Artículos

- M.G. Verón; L.D. Castañeda Trujillo; O.E. Piro; J. A. Güida. Infrared and Raman Spectra of $[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ complex isolated in KCl matrix. *J. Mol. Struct.* **2014**, 1076, 160 - 164.
- L. Diana. Castañeda Trujillo; Carlos A. Franca; Jorge A. Güida. New insight on the spectroscopic investigation of $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$ anion by Infrared, Raman and electronic spectroscopy supported by quantum chemical calculations. (**En redacción**).

Trabajos Publicados - Eventos Científicos y Tecnológicos

- XXIV Jornadas De Jóvenes Investigadores De La Asociación De Universidades "GRUPO MONTEVIDEO" (AUGM), Universidad Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Brasil, 2016): Síntesis, caracterización espectroscópica y estudios computacionales del $\text{NaK}[\text{RuF}_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Franca. Carlos.

Trabajos No Publicados - Eventos Científicos y Tecnológicos

- XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (Villa Carlos Paz, Mayo 2017): Preparación y estudios espectroscópicos de un complejo nitrosilado de cromo conteniendo fenantrolina. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Franca. Carlos. Piro. Oscar E, Echeverría. Gustavo.
- XXXI Congreso Argentino de Química (Buenos aires, Octubre 2016): Caracterización cristalográfica y estudios espectroscópicos

del complejo $[\text{RuNO}(\text{fen})\text{Cl}_3]$. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Franca. Carlos. Piro. Oscar E, Echeverría. Gustavo.

- Jornada de Tesistas de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, UNLP (La Plata, 2015): Preparación, Estudios Espectroscópicos y Estructurales de Complejos Inorgánicos. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Franca. Carlos.
- XXX Congreso Argentino de Química (Buenos aires, Octubre 2014): Estudios Espectroscópicos Del Anión $[\text{RuF}_5\text{NO}]^{2-}$. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Franca. Carlos.
- V jornadas de ciencia y tecnología de la Facultad de Ciencias exactas, Universidad nacional de La Plata, UNLP (La Plata, Noviembre 2014): Estudios Espectroscópicos, Estructurales Y Térmicos De Complejos Inorgánicos. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Franca. Carlos.
- XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (Rosario, Abril 2013): Preparación, Espectro De Infrarrojo Y Caracterización Cristalográfica De $\text{Cs}_3[\text{Re}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Castañeda Trujillo. L. Diana, Güida. Jorge, Piro. Oscar E.
- XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (Rosario, Abril 2013): Estudio Cinético De La Fotólisis De Iones Hiponitrito (N_2O_2^-) En Fase Sólida Con Luz Ultravioleta. Castañeda Trujillo. L. Diana, Chacón Villalba. M. E, Mártire. Daniel O, Güida. Jorge.