

“Cinética de sustitución de NO⁰ en especies de tipo {RuNO}⁷”

Tutor: Dr. Leonardo. D. Slep

Laboratorio de Síntesis Molecular Inorgánica Avanzada

El óxido nítrico (NO) se ha ganado una reputación como molécula de señalización bajo condiciones fisiológicas en procesos vasculares y es el primer gasotransmisor descubierto.¹ Ha sido utilizado para el tratamiento de patologías incluso antes del descubrimiento de su rol en diversos procesos fisiológicos.² Se considera que su principal vía de señalización involucra la coordinación con el sitio Fe(II)-hemo de la metaloproteína sGC²⁻³ El óxido nítrico (NO) y las especies vinculadas a través de procesos de óxido-reducción, NO⁺ y NO⁻, ocupan además un lugar estratégico en el ciclo de reducción-oxidación (redox) del nitrógeno pues intervienen como especies intermediarias en el proceso global de conversión reversible que va desde de los nitratos hasta el amoníaco usualmente catalizados por centros metálicos de transición (enzimas o complejos apropiados, en general de Fe o Cu). Los mecanismos de estos procesos son todavía sujeto de debate debido la falta de información sistemática de comportamiento ácido base, redox y de reactividad en especies de NO⁺/NO⁰/HNO (ó {M-NO}⁶, {M-NO}⁷ y {M(H)NO}⁸ en la descripción de Enemark y Feltham)⁴ Este tipo de estudios es abundante en lo que hace a las especies libres, pero recién en épocas recientes se han podido preparar sistemas adecuados para explorar las especies coordinadas en solución acuosa en los tres estados de oxidación.⁵ Los estudios, en los que nuestro grupo ha tenido un rol central, han permitido obtener información tan básica como el diagrama de potencial-pH del NO.^{5a,d}

Nos proponemos aquí explorar la sustitución térmica de NO⁰ en especies de tipo {RuNO}⁷. La comprensión de los mecanismos de sustitución de ligandos en estas especies es fundamental a la hora de explorar luego la reactividad frente a otro tipo de agentes. Trabajaremos con soluciones de complejos {RuNO}⁷ obtenidas por electroreducción de soluciones de compuestos {RuNO}⁶ y ligandos secuestrantes (dimetilsulfóxido, acetonitrilo) que permitan desplazar al NO coordinado. Los experimentos requieren atmosfera inerte para evitar complicaciones derivadas de la reacción con O₂.^{6,5c} En forma complementaria se explorará la entrada de NO⁰ en los acuo-complejos de Ru(II) correspondientes. En todos los casos exploraremos la dependencia con la concentración de ligando entrante y buscaremos además la determinación de los parámetros de activación. Completaremos el panorama con cálculos de estructura electrónica que nos puedan asistir en la interpretación de los resultados.

- (1) Ignarro, J. L. *Nitric Oxide in Biology and Photobiology*; Academic Press: San Diego CA, 2000.
- (2) Traylor, T. G.; Sharma, V. S. *Biochemistry* **1992**, *31*, 2847-2849.
- (3) Lehnert, N.; Berto, T. C.; Galinato, M. G. I.; Goodrich, L. E. The Role of Heme-Nitrosyls in the Biosynthesis, Transport, Sensing, and Detoxification of Nitric Oxide (NO) in Biological Systems: Enzymes and Model Complexes. In *Handbook of Porphyrin Science*; World Scientific Publishing Company, 2011; Vol. Volume 14, pp 1-247.
- (4) (a) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339-406; (b) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 155-215.
- (5) (a) Levin, N.; Osa Codesido, N.; Marcolongo, J. P.; Weyhermueller, T.; Olabe, J. A.; Slep, L. D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12270-12281; (b) Levin, N.; Perdoménico, J.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Slep, L. D. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16058-16064 ; (c) Levin, N.; Osa Codesido, N.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Segantin Faspari, A. P.; da Silva, R. S.; Olabe, J. A.; Slep, L. D. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7808-7810; (d) Osa Codesido, N.; Weyhermüller, T.; Olabe, J. A.; Slep, L. D. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 981-997.
- (6) Videla, M.; Roncaroli, F.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 278-279.



Dr. Leonardo D. Slep