

Viernes 28 de marzo 10 hs.

Aula Fernández Prini INQUIMAE-DQIAQF

Ciudad Universitaria Pab. II, 3º Piso

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

Tesis doctoral

JULIAN PERDOMENICO

Director: Dr. Leonardo Slep

Consejero de Estudios: Dr. Pablo Alborés

Jurados: Dr. Mauricio Cattaneo - Prof. Adj., UNT - Inv. Adj., IINQUINOA, CONICET, UNT, Dra. Florencia Di Salvo - Prof. Adj., DQIAQF, FCEN, UBA - Inv. Indep., INQUIMAE, CONICET, FCEN, UBA y Dr. Ricardo García Serrés - Prof. Tit., Univ. Grenoble Alpes, Francia

Resumen

Desde el descubrimiento de su rol como neurotransmisor en los años '80, el óxido nítrico (NO) y otras pequeñas moléculas relacionadas como el nitroxilo y su base conjugada (HNO/NO⁻) han cobrado protagonismo en la química bioinorgánica. Aunque la amplia variedad de funciones que cumplen se ha estudiado en profundidad, aún se desconoce mucho sobre su especiación en medios biológicos, especialmente cuando están coordinadas a centros metálicos de proteínas. En este sentido, la síntesis y caracterización de complejos modelo permite construir una base de conocimiento químico clave para comenzar a esclarecer estas cuestiones.

Esta tesis doctoral aborda la síntesis y caracterización de nitrosilos octaédricos de tipo {RuNO}⁶ y {FeNO}⁷ (en la nomenclatura de Enemark y Feltham) para luego explorar sus propiedades redox y ácido-base, materializadas en diagramas de potencial-pH (Pourbaix). El trabajo involucró el empleo de una batería de métodos de caracterización que incluyen técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IR, RMN, DRX, EPR, Mössbauer), electroquímicas (CV, SWV, EEQ) y analíticas (análisis elemental). Además, las técnicas de simulación computacional (DFT) complementaron los datos experimentales y demostraron ser herramientas predictivas valiosas para evaluar propiedades redox y ácido-base.

El análisis comparativo de la información estructural, termodinámica y espectroscópica permitió racionalizar la influencia de los coligandos y del reemplazo del metal central en la reactividad del nitrosilo coordinado. Se diseñaron ligandos L³, L² y L⁵ adecuados para modular la estructura electrónica del fragmento {MNO}, lo que permitió establecer correlaciones empíricas clave entre distintos parámetros termodinámicos. Por ejemplo, se encontró una tendencia que sugiere que la acidez del HNO coordinado y el potencial de reducción de especies {RuNO}⁶ dependen principalmente de la densidad electrónica en el fragmento {RuNO}, independientemente de la identidad de los coligandos. Estos hallazgos proporcionan criterios clave para anticipar el comportamiento químico de estos sistemas.