



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Modulación de la estructura electrónica de
oligómeros lineales puenteados por cianuro:
propiedades magnéticas y espectroscópicas.**

Autor: **Pablo Alborés**

Director: **Luis M. Baraldo Victorica**

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

2006

A mi abuela Sara.

Agradecimientos.

A Luis, por decidir ser mi director de tesis, por bancar la parada en los momentos donde la química decidía no obedecer, por su increíble optimismo y su infinito entusiasmo, por poner el hombro, por permitirme trabajar con total libertad, pero por sobre todas las cosas por ser un tipo bárbaro y un gran amigo.

A Leo, por acercarme al laboratorio allá por el año '97 y enseñarme los primeros rudimentos de la síntesis inorgánica (como olvidar la síntesis del *rudemeseo*), por su enorme paciencia para escuchar y para enseñar, por estar siempre dispuesto a dar una mano, por las incontables discusiones acerca de este trabajo, porque es un verdadero placer trabajar con él, por enseñarme a usar el MatLab, porque también es parte de esto y fundamentalmente por casi diez años de amistad.

A Meli, por ser una compañera de laboratorio excepcional, por todo lo que se dejó enseñar y que me enseñó, por soportar como una reina (pese a ser una chiquis) mis permanentes “chicanas” y porque es una amiga con todas las letras.

A Marina, por su suprema generosidad, por las muchas copas y cafés compartidos en la cocina del fondo y por estos años de amistad.

A Marie, porque es un verdadero ejemplo de compañerismo y humildad y resulta super agradable compartir laboratorio con ella.

A Martín, por muchos años de mesada, por los paseos y cervezas en Alemania, porque es un laborador y compañero de primera y por las infaltables charlas de fútbol.

A Andi, porque las circunstancias hicieron que lo tuviera de alumno, de compañero de cursada, de coequiper de turno de problemas y además compartiéramos laboratorio como tesistas, pero sobre todo por su insuperable capacidad para contar chistes muy malos.

A mis compañeros de laboratorio durante estos años: Ale P., Zule, Marcia, Vinko, Marie, Rodrigo, Gisela, Soledad, Miriana, Cecilia, Brenda, Leo Z., Marcelo, Andi, María Ana, Ariel, Marina, Julian J., Meli, Martín, Julián P., Germán, Ale C., por soportarme estoicamente y por todas las horas compartidas a través de la química.

Al Vasco, por haber leído esta tesis, por preocuparse siempre, sobre todo en mis inicios, de que tuviera sustento y lugar de trabajo para hacer este trabajo, por todo lo que sabe y transmite y por sus excelentes asados.

A Fabio, por ser mi consejero de estudio, por su constante apoyo e interés, por su enorme entereza, por tener que soportar leer los informes de avance de doctorado y por las tantas charlas amenas a la hora del café.

A Rober, por darme una mano cuando la cosa venía brava, por enseñarme como no hacer química, por los cafés express y principalmente por molestar siempre.

A Eva Rentschler, por recibirme en mis dos estadías en Alemania como un hijo más, por sus excelentes comidas y por las muchas Hefe-Weizen compartidas.

A mis amigos de orgánica, María, Diego, Luciana y Gustavo por las charlas, los mates, las (muchas) tortas, las pizzas y los años de amistad.

A mis compañeros de cursada, especialmente a Ignacio y Laura por muchísimos momentos compartidos.

A Juan Carlos por los turnos compartidos, las discusiones y la partidas de ajedrez.

A mis alumnos de todos estos años por todo lo que me enseñaron.

A mis compañeros del glorioso Turbo por la mística, rusticidad y fútbol desplegado.

A Andrea y María por su buena onda y predisposición.

A la Universidad de Buenos Aires por financiar este trabajo con becas de estímulo y doctorado y el segundo viaje a Alemania.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, al INQUIMAE y al DQIAyQF de la FCEyN por permitirme desarrollar esta tesis.

Al DQIAyQF por darme la posibilidad de enseñar.

A la DAAD por financiar mi primera estadía en Alemania .

A Ricardo Baggio, Thomas Weyhermüller, Oscar Piro y Zulema Chaia por la resolución de las estructuras de rayos X.

A Roberto Salvarezza y María E. Vela por las medidas de STM y por su hospitalidad en mis visitas al INIFTA.

A Eckhard Bill por las medidas de EPR, SQUID y Mössbauer.

A Leo por los cristales verdes y los programas de MatLab.

A María Ana por prestarme el cluster.

A Leo y Marie por recibirme en Alemania y hacer que no resultara tan duro.

A mis amigos Lucas y Eduardo por su apoyo y por muchísimos años de amistad.

A Javier, Eva y Luca por todos los momentos que compartimos.

A mis suegros, cuñados, y especialmente a mis dos sobrinos, Renzo y Victoria por el apoyo incondicional.

A mis viejos, hermanos y abuelos por estar siempre.

A Carla, porque es la estrella que guió este camino con su increíble brillo y sin ella esto no hubiera sido posible.

Resumen.

En este trabajo se desarrolla la síntesis, caracterización estructural y análisis de las propiedades espectroscópicas, electroquímicas y magnéticas de una serie de compuestos oligonucleares conteniendo metales de transición unidos por puente cianuro con el objetivo de estudiar la capacidad de modulación de la estructura electrónica que poseen los mismos. Estos compuestos se preparan a partir de hexacianometalatos(III) de Fe, Cr y Co y de tetrapiridinas de rutenio conteniendo: piridina, 4-*tert*-butilpiridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina. Los mismos adoptan una rigurosa configuración lineal de todos sus centros metálicos, siendo algunos de ellos caracterizados por cristalografía de rayos X de monocristal. Se prepararon en su gran mayoría compuestos trinucleares de fórmula *trans*- $[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{III}}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_4(\mu-\text{NC})\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-}$ que luego fueron utilizados en la síntesis de oligómeros de mayor dimensión.

Los estudios de espectroscopía electrónica revelaron la presencia de intensas bandas de TCMM donde el centro donador es el fragmento de Ru(II) y los centros aceptores son los metales del fragmento cianurado. Estas se interpretan en términos de un modelo de estados basado en los desarrollos de Hush y Mulliken. En el caso donde el metal del fragmento hexacianometalato es Fe, se observó una máxima interacción intermetálica, la cual es fuertemente dependiente del solvente. Estos compuestos presentan una variedad de comportamientos, incluyendo evidencia de delocalización electrónica en el caso del producto de reducción por un electrón del trímero, basado en el fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$. Los estudios electroquímicos avalan estas observaciones.

Asimismo se aislaron en estado sólido los productos de oxidación por un electrón que contienen al Ru en su estado de oxidación +3 y se estudiaron sus propiedades magnéticas. Se encuentra que, dependiendo del tipo de metal terminal, el acoplamiento magnético puede ser antiferromagnético o ferromagnético. Se ha desarrollado un modelo de orbitales moleculares que permite dar cuenta de este comportamiento.

El estudio espectroscópico y electroquímico de los oligómeros pentanucleares y heptanucleares de configuración lineal presenta evidencias de acoplamiento electrónico distante entre los centros metálicos que se encuentran separados a una distancia de aproximadamente 2 nm.

Palabras claves: puente cianuro, tetrapiridinas, delocalización, valencia mixta, acoplamiento magnético, trímero, oligómeros lineales.

Abstract.

This work explores the synthesis, structural characterization, spectroscopy, electrochemistry and magnetic behaviour of a series of cyano bridged oligomeric compounds containing transition metals with the idea of establishing the electronic structure modulation capability of them. These compounds are prepared starting from hexacyanometallates (III) of Cr, Fe and Co and ruthenium tetrapyridines containing the following para substituted pyridines: pyridine, 4-*tert*-butylpyridine, 4-methoxypyridine and 4-dimethylaminopyridine. They adopt a roughly linear configuration among their metallic centres and some of them are structurally characterized through X-ray single crystal crystallography. Compounds with formula: $trans-[(NC)_5M^{III}(CN-\mu)Ru^{II}L_4(\mu-NC)M^{III}(CN)_5]^+$ were prepared and then used as precursors in the synthesis of pentanuclear and heptanuclear oligomers.

The electronic spectroscopy of these compounds shows intense MMCT bands where Ru(II) is the donor and the cyanometallate fragments behave as the acceptors. These transitions are treated according with the Mulliken-Hush model approach. The strongest coupling is observed in the Fe containing molecules and this property is strongly solvent dependent. These compounds show a great variety of behaviours, including almost complete delocalization in the case of the one-electron reduced product based in the $\{Ru(DMApy)_4\}$ moiety. The electrochemical studies support these results.

Moreover, the one-electron oxidized compounds, with Ru(III), were isolated as solid materials and their magnetic properties were inquired. Depending on the identity of the terminal metal, ferromagnetic or antiferromagnetic coupling is observed. A molecular orbital model has been developed to explain this behaviour.

Spectroscopic and electrochemical studies of the linear pentanuclear and heptanuclear oligomers molecules, reveal long range metal-metal coupling so far through 2 nm.

Keywords: cyano bridge, tetrapyridines, delocalization, mixed valence, magnetic coupling, trimer, linear oligomers.

Índice de contenidos.

Introducción.	1
Capítulo 1. Compuestos trinucleares con piridinas aceptoras y/o moderadamente donoras.	
1.1 Introducción.	7
1.2 Precursores monoméricos de Ru: diseño de una familia de tetrapiridinas de rutenio.	7
1.2.1 Estrategia sintética y caracterización.	7
1.2.2 Propiedades electroquímicas y espectroscópicas.	9
1.2.2.1 Electroquímica.	9
1.2.2.2 Simetría y orbitales de frontera para los compuestos <i>trans</i> -RuL ₄ Cl ₂ .	11
1.2.2.3 Análisis de la espectroscopía electrónica de los fragmentos monoméricos de rutenio.	15
1.3 Compuestos trinucleares.	19
1.3.1 Estrategia sintética.	19
1.3.2 Caracterización estructural.	22
1.3.3 Propiedades electroquímicas.	29
1.3.3.1 Compuestos con Fe.	29
1.3.3.2 Compuestos con Cr.	36
1.3.3.3 Compuesto con Co.	37
1.3.4 Espectroscopía electrónica.	39
1.3.4.1 Compuestos con el motivo {Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} }.	39
1.3.4.1.1 Resultados experimentales.	39

1.3.4.1.2 Análisis de simetría y asignación de las transiciones observadas.	45
1.3.4.2 Compuestos con el motivo $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}\}$.	53
1.3.4.3 El hexacianocobaltato(III) como sitio aceptor. La ausencia de TCMM.	57
1.3.5 Reducción por un electrón del Fe-Ru-Fe: el verdadero compuesto de valencia mixta.	59
1.3.6 Oxidación a Ru^{3+} . Una tarea complicada.	66

Apéndice 1.

A 1.1 Procedimientos experimentales.	73
A 1.2 Deconvolución del espectro de las especies de reducción de los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	84
A 1.3 Cálculos de estructura electrónica.	86

Capítulo 2. Compuestos trinucleares con 4-dimetilaminopiridina, una piridina π donora.

2.1 Introducción.	87
2.2 $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$, un precursor de rutenio inesperado.	87
2.2.1 Síntesis y caracterización estructural.	87
2.2.2 Propiedades electroquímicas y espectroscópicas.	91
2.2.2.1 Electroquímica.	91
2.2.2.2 Propiedades espectroscópicas.	92
2.2.3 La oxidación a $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{3+}$. Espectroscopía electrónica.	98
2.3 Compuestos trinucleares: se extiende la familia.	100
2.3.1 Estrategia sintética.	100
2.3.2 Caracterización estructural.	103

2.3.3 Propiedades electroquímicas.	109
2.3.4 Espectroscopía electrónica.	113
2.3.4.1 Compuestos con Co.	114
2.3.4.2 Compuestos con Cr.	118
2.4 El compuesto Fe-Ru-Fe: el último miembro de la serie.	122
2.4.1 Espectroscopía electrónica.	123
2.5 El compuesto Fe ^{III} -Ru ^{II} -Cr ^{III} .	126
2.6 Los compuestos M ^{III} -Ru ^{III} -M ^{III} .	128
2.6.1 Síntesis y caracterización estructural.	128
2.6.2 Espectroscopía electrónica.	134
2.7 Estructura electrónica del compuesto Fe ^{III} -Ru ^{II} (DMApy) ₄ -Fe ^{III} en agua.	144
2.7.1 Espectroscopía de los compuestos Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr en agua.	144
2.7.1.1 Fe-Ru-Co.	144
2.7.1.1 Fe-Ru-Cr.	147
2.7.2 Electroquímica en agua de los compuestos Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr.	150
2.7.3 El compuesto Fe ^{III} -Ru ^{II} (DMApy) ₄ -Fe ^{III} .	153
2.7.3.1 Espectroscopía.	153
2.7.3.2 Electroquímica en agua.	156
2.8 El compuesto de valencia mixta Fe ^{II} -Ru ^{II} (DMApy) ₄ -Fe ^{III} . ¿Delocalización completa?	159
Apéndice 2.	
A 2.1 Procedimientos experimentales.	165
A 2.2 Cálculos de estructura electrónica.	179

Capítulo 3. Modelo de tres estados para la interpretación de las bandas de TCMM.

3.1 Introducción.	181
3.2 El modelo de dos centros.	181
3.3 Extensión al modelo de tres centros.	186
3.4 Aplicación del modelo.	189
3.4.1 Compuestos de la familia $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	190
3.4.2 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\{\text{NC-Ru}^{\text{II}}\text{-CN}\}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Isómero en el puente cianuro.	198
3.4.3 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$.	201
3.4.4 Compuestos de la familia $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$.	205
3.4.5 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	208
3.4.6 Los compuestos de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	212

Apéndice 3.

A 3.1 Implementación computacional de los modelos para las TCMM.	223
--	-----

Capítulo 4. Interacción magnética en compuestos de fórmula $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II/III}}\text{-M}^{\text{III}}$.

4.1 Introducción.	225
4.2 Compuestos de fórmula $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$.	225
4.2.1 Compuestos donde $\text{M} = \text{Cr}$.	225
4.2.1.1 Medidas de susceptibilidad magnética.	225
4.2.1.1 Medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR).	237
4.2.2 Compuestos donde $\text{M} = \text{Fe}$. El problema del momento angular orbital.	243

4.2.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética.	243
4.2.2.1.1 El hexacianoferrato(III) de tetrafenilfosfonio.	243
4.2.2.1.2 Compuestos de fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	250
4.2.3 Compuesto de fórmula $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	259
4.3 Compuestos de fórmula $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-M}^{\text{III}}$.	261
4.3.1 El compuesto $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$. El “monómero” de Ru(III).	261
4.3.1.1 Susceptibilidad magnética.	261
4.3.2 Compuestos de fórmula $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$.	264
4.3.2.1 Susceptibilidad magnética.	264
4.3.3 Compuestos de fórmula $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-M}^{\text{III}}$.	269
4.3.3.1 Susceptibilidad magnética.	269
4.3.4 Compuesto de fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	272

Apéndice 4.

A 4.1 Procedimientos experimentales.	275
A 4.2 Procedimientos para la simulación y ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética.	275
A 4.3 Cálculos de J mediante DFT utilizando el formalismo de Broken-Symmetry.	276

Capítulo 5. Compuestos multinucleares: pentámeros y heptámeros.

5.1 Introducción.	279
5.2 Estrategia sintética.	279
5.2.1 Pentámeros.	280
5.2.2 Heptámeros.	282

5.2.2.1 Reacción que involucra <i>trans</i> -RuL ₄ Cl ₂ .	282
5.2.2.2 Reacción que involucra [Ru(DMApy) ₆] ²⁺ .	284
5.3 Caracterización estructural.	286
5.3.1 Resonancia magnética nuclear de ¹ H (RMN- ¹ H).	286
5.3.1.1 Pentámeros.	289
5.3.1.2 Heptámeros.	292
5.3.2 Microscopía de barrido de efecto túnel.	298
5.3 Propiedades electroquímicas y espectroscópicas.	304
5.3.1 Electroquímica.	304
5.3.1.1 Pentámeros.	304
5.3.1.2 Heptámeros.	310
5.3.2 Espectroscopía electrónica.	316
5.3.2.1 Pentámero {Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} }.	316
5.3.2.2 Heptámeros {Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} }.	320
5.3.3 Perspectivas.	327
Apéndice 5.	
A 5.1 Procedimientos experimentales.	329
Conclusiones.	337
Referencias.	345

Índice de figuras.

Capítulo 1. Compuestos trinucleares con piridinas aceptoras y/o moderadamente donoras.

Nomenclatura de los compuestos.

1. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{Py})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$.
2. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(t\text{-Bupy})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$.
3. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$.
4. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Cr}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{Py})_4(\mu\text{-NC})\text{Cr}(\text{CN})_5]^{4+}$.
5. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Cr}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-NC})\text{Cr}(\text{CN})_5]^{4+}$.
6. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Co}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_5]^{4+}$.
7. $trans\text{-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\mu\text{-NC})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN}-\mu)\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$.
8. $cis\text{-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$.

- Fig. 1** Estructura de rayos X de $trans\text{-Ru}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$. 8
- Fig. 2** Esquema de la síntesis de la serie de compuestos $trans\text{-RuL}_4\text{Cl}_2$. 8
- Fig. 3** Ligandos piridínicos *para* sustituidos utilizados. 9
- Fig. 4** Voltametría cíclica del compuesto $trans\text{-Ru}(\text{MeOpy})_4\text{Cl}_2$ en acetonitrilo. 10
- Fig. 5** Correlación entre el $E_{1/2}$ para la cupla Ru(III)/Ru(II) de los compuestos $trans\text{-RuL}_4\text{Cl}_2$ y el pKa de los ligandos L. 11
- Fig. 6** HOMO de $trans\text{-Ru}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$ que se obtiene del cálculo de DFT, B3LYP/LanL2DZ. 14
- Fig. 7** Orbitales moleculares σ^* de $trans\text{-Ru}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$ de composición mayoritaria d del Ru. 15
- Fig. 8** Espectros electrónicos en acetonitrilo de los compuestos $trans\text{-RuL}_4\text{Cl}_2$. 16

Fig. 9 Niveles de energía de los orbitales de frontera de los ligandos piridínicos obtenidos por cálculos de DFT.	18
Fig. 10 Esquema sintético para los compuestos trinucleares.	20
Fig. 11 Estructura cristalina de los compuestos 1 (izq.) y 2 (der.).	24
Fig. 12 Vista longitudinal de la estructura de los compuestos 1 y 2 evidenciando la configuración eclipsada.	25
Fig. 13 Disposición de las moléculas de solvente en el empaquetamiento cristalino del compuesto 1 .	26
Fig. 14 Disposición en capas de las moléculas trinucleares en el empaquetamiento cristalino del compuesto 2 .	27
Fig. 15 Espectro de RMN - ^1H en CD_3OD del compuesto 6 .	28
Fig. 16 Voltametría cíclica en agua de los compuestos trinucleares conteniendo Fe.	30
Fig. 17 Voltametría cíclica del compuesto 1 en diferentes solventes.	33
Fig. 18 Correlación del E° de las cuplas Fe(III)/Fe(II) en los compuestos 1 , 2 y 3 con el número aceptor del solvente.	34
Fig. 19 Voltametría cíclica en diferentes solventes del compuesto 7 .	35
Fig. 20 Voltametría cíclica de los compuestos 4 y 5 en metanol y acetonitrilo.	36
Fig. 21 Voltametría cíclica del compuesto 6 en acetonitrilo.	38
Fig. 22 Espectros electrónicos medidos en metanol de los compuestos 1 , 2 , 3 , 7 y 8 .	41
Fig. 23 Correlación entre la energía de la TCMM y el número aceptor del solvente para los compuestos 1 , 2 , 3 , 7 y 8 .	42
Fig. 24 Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de potenciales redox del donador y el aceptor en la serie de compuestos trinucleares que contienen Fe.	43
Fig. 25 Correlación entre la energía de la TCMM y el momento de transición al cuadrado para los compuestos 1 , 2 , 3 , 7 y 8 .	44
Fig. 26 Orbitales involucrados en el solapamiento entre el donador y el aceptor correspondientes al compuesto 8 .	52

Fig. 27 Espectros electrónicos de los compuestos 4 y 5 en agua y acetonitrilo.	54
Fig. 28 Correlación entre la energía de la TCMM y el momento de transición al cuadrado para la serie de compuestos trinucleares de Fe y de Cr.	56
Fig. 29 Espectros electrónicos en agua y acetonitrilo del compuesto 6 .	58
Fig. 30 Esquema del compuesto de valencia mixta Fe ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{III} .	60
Fig. 31 Espectros electrónicos en metanol de los compuestos Fe ^{II} -Ru ^{II} L ₄ -Fe ^{II} y Fe ^{II} -Ru ^{II} L ₄ -Fe ^{III} . L: piridina, 4- <i>t</i> -butilpiridina y 4-metoxipiridina.	61
Fig. 32 Espectros electrónicos en metanol de los compuestos 1 , 2 y 3 . Fe ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III} y Fe ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{III} .	63
Fig. 33 Perfil de la banda de TCMM en metanol de los productos de reducción por un electrón de 1 , 2 y 3 .	64
Fig. 34 Espectros electrónicos en agua de los productos de oxidación de 1 , 2 y 3 .	67
Fig. 35 Espectro electrónico en agua de los productos de oxidación de 3 y 5 .	68
Fig. 36 Dependencia de la energía de la TCMM, $\pi_{\text{CN}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru(III)}$ con el potencial redox Ru(III)/Ru(II) en agua.	69

Capítulo 2. Compuestos trinucleares con 4-dimetilaminopiridina, una piridina π donora.

Nomenclatura de los compuestos.

- $1. \text{trans-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$.
 - $2. \text{trans-}[(\text{NC})_5\text{Cr}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{Cr}(\text{CN})_5]^{4+}$.
 - $3. \text{trans-}[(\text{NC})_5\text{Co}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{Co}(\text{CN})_5]^{4+}$.
 - $4. \text{trans-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{Co}(\text{CN})_5]^{4+}$.
 - $5. \text{trans-}[(\text{NC})_5\text{Cr}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{Co}(\text{CN})_5]^{4+}$.
 - $6. \text{trans-}[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{Cr}(\text{CN})_5]^{4+}$.
- N^{ox} corresponde al compuesto **N** con Ru(III).

Fig. 1 Esquema de síntesis de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.	88
Fig. 2 Estructura de rayos X de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.	89
Fig. 3 Voltametría cíclica en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.	92
Fig. 4 Espectro infrarojo en pastilla de KBr de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.	93
Fig. 5 Espectro electrónico en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.	93
Fig. 6 Orbitales de frontera de la 4-dimetilaminopiridina obtenidos por cálculo de DFT (B3LYP/LanL2DZ).	95
Fig. 7 Espectro electrónico en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{3+}$.	99
Fig. 8 Esquema de síntesis de los compuestos trinucleares simétricos.	101
Fig. 9 Esquema de síntesis de los compuestos trinucleares asimétricos.	102
Fig. 10 Disposición de las moléculas de solvente en el empaquetamiento cristalino del compuesto 1 .	104
Fig. 11 Disposición de las moléculas del compuesto 1 en el empaquetamiento cristalino.	105
Fig. 12 Estructura de rayos X del compuesto 1 .	107
Fig. 13 Espectro de RMN- ^1H , 500 MHz, en D_2O del compuesto 3 .	108
Fig. 14 Voltametría cíclica en acetonitrilo de los compuestos 1-6 .	109
Fig. 15 Correlación del $E_{1/2}$ de la cupla $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$ de los compuestos 1-6 con el Z medio de los metales terminales.	110
Fig. 16 Voltametría cíclica del compuesto 1 en acetonitrilo y metanol.	113
Fig. 17 Espectros electrónicos del compuesto 3 en agua, acetonitrilo y N,N-dimetilacetamida.	114
Fig. 18 Orbitales de frontera localizados en el Ru de simetría E y de simetría B_2 del compuesto 3 .	117
Fig. 19 Espectro electrónico del compuesto 2 en diferentes solventes.	119
Fig. 20 Correlación entre la energía de la TCMM, $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ y el momento de transición al cuadrado.	120

Fig. 21	Espectro electrónico en metanol de los compuestos 2 y 5 .	120
Fig. 22	Espectros electrónicos del compuesto 1 en diferentes solventes.	123
Fig. 23	Correlación entre la energía de la TCMM $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ y la diferencia de E° entre donador y aceptor y el momento de transición al cuadrado.	125
Fig. 24	Espectros electrónicos en metanol de los compuestos 1 y 4 .	125
Fig. 25	Espectros electrónicos del compuesto 6 en diferentes solventes.	127
Fig. 26	Dependencia de la energía de la TCMM, $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ con el número aceptor del solvente.	128
Fig. 27	Estructuras cristalinas de los compuestos 1^{ox} y 4^{ox} y vista a través del eje principal de rotación ilustrando la configuración eclipsada.	132
Fig. 28	Disposición de las moléculas de solvente en el empaquetamiento cristalino del compuesto 1^{ox} .	133
Fig. 29	Disposición de las moléculas trinucleares en el empaquetamiento cristalino del compuesto 1^{ox} .	134
Fig. 30	Espectros electrónicos en metanol y N, N-dimetilacetamida de los compuestos 1^{ox} , 2^{ox} y 3^{ox} .	135
Fig. 31	Espectros electrónicos en metanol y N, N-dimetilacetamida de los compuestos 4^{ox} , 5^{ox} y 6^{ox} .	143
Fig. 32	Espectro electrónico en agua de la sal de Na^+ del compuesto 4 .	144
Fig. 33	Espectro infrarrojo en pastilla de KBr de la sal de Na^+ del compuesto 4 .	145
Fig. 34	Espectros de Mössbauer experimentales y simulados de la sal de Na^+ y la sal de TFF^+ del compuesto 4 .	146
Fig. 35	Espectro electrónico en agua de la sal de Na^+ del compuesto 6 .	148
Fig. 36	Espectro infrarrojo en pastilla de KBr de la sal de Na^+ del compuesto 6 .	149
Fig. 37	Espectros de Mössbauer experimentales y simulados de la sal de Na^+ y la sal de TFF^+ del compuesto 6 .	150
Fig. 38	Voltametría cíclica en agua de la sal de Na^+ de los compuestos 4 y 6 .	151
Fig. 39	Dependencia de los potenciales redox de los compuestos 4 y 6 con el número aceptor del solvente.	152

Fig. 40 Espectro electrónico en agua de la sal de Na^+ del compuesto 1 .	153
Fig. 41 Espectro infrarojo en pastilla de KBr de la sal de Na^+ del compuesto 1 .	154
Fig. 42 Espectros de Mössbauer experimentales y simulados de la sal de Na^+ y la sal de TFF^+ del compuesto 1 .	155
Fig. 43 Voltametría cíclica en agua de la sal de Na^+ del compuesto 1 .	156
Fig. 44 Dependencia de los potenciales redox de los compuestos 1 , 4 , 6 con el número aceptor del solvente.	158
Fig. 45 Espectro electrónico en metanol del compuesto 1 . $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	160
Fig. 46 Espectro electrónico en metanol del producto de reducción por un electrón de los compuestos 1 y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	161

Capítulo 3. Modelo de tres estados para la interpretación de las bandas de TCMM.

Fig. 1 Correlación entre los parámetros ΔE_{12} y H_{12} que se obtienen a partir de ambas metodologías de ajuste para los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	193
Fig. 2 Ajustes de las bandas de TCMM mediante las dos metodologías de los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	194
Fig. 3 Cortes transversales de las superficies de energía potencial diabáticas y adiabáticas para el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	195
Fig. 4 Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de energía de los estados diabáticos de los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.	197
Fig. 5 Ajustes de las bandas de TCMM mediante la metodología de λ variable de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$.	200
Fig. 6 Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de energía de los estados diabáticos del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$.	201
Fig. 7 Ajustes de las bandas de TCMM de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$.	202
Fig. 8 Curvas de energía potencial diabáticas y adiabáticas del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ como resultado del modelo de dos estados.	203

Fig. 9 Origen de las dos componentes de la banda de TCMM en el modelo de tres estados mediante el análisis de las superficies de energía potencial.	204
Fig. 10 Equivalencia entre el perfil de la banda de TCMM del modelo de dos estados y el de tres estados en la suposición de baja mezcla.	205
Fig. 11 Ajuste de las banda de TCMM de $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	206
Fig. 12 Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de energía de los estados diabáticos de los compuestos $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$.	207
Fig. 13 Ajuste de las bandas de TCMM de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	210
Fig. 14 Cortes transversales de las superficies de energía potencial diabáticas y adiabáticas de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	211
Fig. 15 Dependencia de la composición del estado adiabático fundamental con la coordenada q_1 del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	212
Fig. 16 Ajuste de las bandas de TCMM de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ L=piridina, 4- <i>t</i> -butilpiridina y 4-metoxipiridina.	215
Fig. 17 Superficies de energía potencial para el estado fundamental adiabático de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	216
Fig. 18 Corte transversal a q_2 fijo para la interpretación del origen de las componentes de la banda de TCMM de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	217
Fig. 19 Trayectorias de mínima energía para la transferencia electrónica en los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	220

Capítulo 4. Interacción magnética en compuestos de fórmula

$\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II/III}}\text{-M}^{\text{III}}$.

Fig. 1 Dependencia del momento magnético efectivo con la temperatura de los compuestos $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Cr}^{\text{III}}$. L= piridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina.	226
Fig. 2 Dependencia de χT con la temperatura y ajuste de los datos experimentales para los compuestos $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	231
Fig. 3 Orbitales correspondientes que surgen del cálculo de DFT-Broken Symmetry del compuesto $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	236
Fig. 4 Espectro de EPR banda-X en metanol a 10 K de $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$,	240

experimental y simulado con el hamiltoniano de $S=2$.

- Fig. 5** Espectro de EPR banda-X en metanol a 10 K de $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$, 242
experimental y simulado con el hamiltoniano desacoplado.
- Fig. 6** Dependencia del momento magnético efectivo con la temperatura de 244
 $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{TFF})_3$.
- Fig. 7** Ajuste de las curvas de χ y χT vs T del compuesto $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{TFF})_3$. 248
- Fig. 8** Ajuste de las curvas de χ y χT en función de la temperatura para los 253
compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$. L= piridina, 4-*t*-butilpiridina y
L=4-dimetilaminopiridina.
- Fig. 9** Correlación entre el ΔE° en metanol de los procesos de reducción sobre los 255
Fe y la magnitud de J, en la serie de compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.
- Fig. 10** Niveles de energía poblados a baja T (<50 K) en función del campo 257
magnético aplicado (B) para los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.
- Fig. 11** Orbitales correspondientes que surgen del cálculo de 258
DFT-Broken Symmetry para el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.
- Fig. 12** Ajuste de las curvas de χ y χT en función de la temperatura para el 260
compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.
- Fig. 13** Ajuste de las curvas de χ y χT en función de la temperatura para el 262
compuesto $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$.
- Fig. 14** Niveles de energía provenientes del desdoblamiento del término ${}^2T_{2g}$ por 263
acción del acoplamiento spin-órbita y la distorsión axial en el compuesto
 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$.
- Fig. 15** Ajuste de las curvas de χ y χT en función de la temperatura para el 264
compuesto $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$ con un hamiltoniano de spin puro.
- Fig. 16** Dependencia de χT con la temperatura de los compuestos 265
 $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$. M= Fe y Cr.
- Fig. 17** Ajuste de la dependencia de χT con la temperatura de los compuestos 266
 $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$. M= Fe y Cr.
- Fig. 18** Orbitales naturales con ocupación simple que surgen del cálculo de DFT 268
(B3LYP/LanL2DZ) no restringido de máxima multiplicidad de spin del
compuesto $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{III}}$.

Fig. 19 Ajuste de la dependencia de χT con la temperatura de los compuestos $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}$. $M=Fe$ y Cr .	271
Fig. 20 Dependencia de χT con la temperatura del compuesto $Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}$.	272
Fig. 21 Ajuste de la dependencia de χT con la temperatura del compuesto $Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}$.	273

Capítulo 5. Compuestos multinucleares: pentámeros y heptámeros.

Nomenclatura de los compuestos.

1. *trans*-[$\{(NC)_5Fe(CN-\mu)\}_2-Ru(t-Bupy)_4(\mu-NC)Fe(CN)_4(CN-\mu) Ru(t-Bupy)_4$]⁻⁵.
2. *trans*-[$\{(NC)_5Co(CN-\mu)\}_2-Ru(MeOpy)_4(\mu-NC)Co(CN)_4(CN-\mu) Ru(MeOpy)_4$]⁻⁵.
3. *trans*-[$\{(NC)_5Fe(CN-\mu)Ru(Py)_4(\mu-NC)Fe(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(MeOpy)_4$]⁻⁶.
4. *trans*-[$\{(NC)_5Fe(CN-\mu)Ru(t-Bupy)_4(\mu-NC)Fe(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(MeOpy)_4$]⁻⁶.
5. *trans*-[$\{(NC)_5Fe(CN-\mu)Ru(MeOpy)_4(\mu-NC)Fe(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(MeOpy)_4$]⁻⁶.
6. *trans*-[$\{(NC)_5Co(CN-\mu)Ru(MeOpy)_4(\mu-NC)Co(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(MeOpy)_4$]⁻⁶.
7. *trans*-[$\{(NC)_5Fe(CN-\mu)Ru(Py)_4(\mu-NC)Fe(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(DMApy)_4$]⁻⁶.
8. *trans*-[$\{(NC)_5Fe(CN-\mu)Ru(t-Bupy)_4(\mu-NC)Fe(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(DMApy)_4$]⁻⁶.
9. *trans*-[$\{(NC)_5Co(CN-\mu)Ru(MeOpy)_4(\mu-NC)Co(CN)_4(CN-\mu)\}_2-Ru(DMApy)_4$]⁻⁶.

Fig. 1 Hipotética configuración *cis* del intermediario tetranuclear en la ruta sintética de los oligómeros lineales. 287

Fig. 2 Esquema de la repulsión entre los H de las piridinas vecinas que restringe la libre rotación e imágenes especulares superpuestas del fragmento estereogénico $\{RuL_4\}$. 288

Fig. 3 RMN 1H en CD_3OD del compuesto **1** totalmente reducido. 289

Fig. 4 RMN 1H , 500 MHz en CD_3OD del compuesto **2**. 292

Fig. 5 Espectros de RMN- ¹ H, 500 MHz en CD ₃ OD de los compuestos 3-5 totalmente reducidos.	294
Fig. 6 RMN- ¹ H, 500 MHz en CD ₃ OD del compuesto 6 .	297
Fig. 7 Esquema del anclado del compuesto heptanuclear sobre la superficie de Au derivatizada con cisteamina.	299
Fig. 8 Espectro Auger de la superficie de Au con cisteamina y de la superficie de Au con cisteamina conteniendo el heptámero.	300
Fig. 9 Voltametría cíclica de la superficie de Au/cisteamina con el depósito del compuesto heptanuclear.	301
Fig. 10 Imágenes de STM de la superficie de Au derivatizada con cisteamina y la superficie de Au/cisteamina conteniendo el compuesto heptanuclear.	301
Fig. 11 Histograma que refleja la distribución de longitudes de las especies moleculares observadas por STM sobre la superficie de Au/cisteamina.	302
Fig. 12 Ampliación de la imagen de STM del compuesto heptanuclear anclado sobre la superficie de Au/cisteamina.	303
Fig. 13 Imagen de STM del compuesto trinuclear Fe-Ru(MeOpy) ₄ -Fe anclado sobre la superficie de Au/cisteamina.	304
Fig. 14 Voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada del compuesto 1 en agua, del pentámero Fe-Ru(Py) ₄ -Fe-Ru(Py) ₄ -Fe en agua y del compuesto 2 en metanol.	305
Fig. 15 Asignación de los procesos de reducción sobre los Fe en los compuestos pentanucleares.	310
Fig. 16 Voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada de los compuestos heptanucleares.	311
Fig. 17 Voltametría cíclica en metanol de los compuestos 5 y 6 .	311
Fig. 18 Espectro electrónico del compuesto 1 en metanol.	317
Fig. 19 Ajuste de la banda de TCMM del compuesto 1 en metanol.	319
Fig. 20 Espectros electrónicos en metanol de los compuestos 3- 9 .	320
Fig. 21 Espectros electrónicos en metanol de los compuestos 7, 8 y 9 oxidados por un electrón.	322

Fig. 22 Ajustes de las bandas de TCMM en metanol de los compuestos **3-9**. 324

Índice de tablas.

La nomenclatura de los compuestos por capítulo es la misma que para las figuras.

Capítulo 1. Compuestos trinucleares con piridinas aceptoras y/o moderadamente donoras.

Tabla 1 Datos electroquímicos de los compuestos <i>trans</i> -RuL ₄ Cl ₂ en acetonitrilo.	10
Tabla 2 Datos espectroscópicos en acetonitrilo de <i>trans</i> -RuL ₄ Cl ₂ .	16
Tabla 3 Familia de compuestos <i>trans</i> -[(NC) ₅ M(CN-μ)RuL ₄ (μ-NC)M(CN) ₅] ⁴⁺ .	21
Tabla 4 Datos cristalográficos correspondientes a los compuestos 1 y 2 .	22
Tabla 5 Ángulos y distancias de enlace correspondientes a los compuestos 1 y 2 .	23
Tabla 6 Potenciales redox medidos en agua para los compuestos trinucleares conteniendo Fe.	29
Tabla 7 Potenciales redox medidos en diferentes solventes para los compuestos 1-3 .	32
Tabla 8 Potenciales redox medidos en diferentes solventes del compuestos 4 y 5 .	37
Tabla 9 Potenciales redox medidos en diferentes solventes del compuesto 6 .	38
Tabla 10 Datos espectroscópicos en diferentes solventes de los compuestos trinucleares conteniendo Fe.	40
Tabla 11 Datos espectroscópicos en diferentes solventes para los compuestos 4 y 5 .	55
Tabla 12 Datos espectroscópicos en diferentes solventes para el compuesto 6 .	58
Tabla 13 Datos espectroscópicos en metanol para los productos de reducción de los compuestos 1-3 .	62
Tabla 14 Datos espectroscópicos en agua de los productos de oxidación de los compuestos 1-3 y 5 .	71

Capítulo 2. Compuestos trinucleares con 4-dimetilaminopiridina, una piridina π donora.

Tabla 1 pKa de los diferentes ligandos piridínicos y su comparación con el amoníaco.	89
Tabla 2 Datos cristalográficos para $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]\text{Cl}_2$.	90
Tabla 3 Distancias y ángulos de enlace de $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]\text{Cl}_2$.	90
Tabla 4 Datos espectroscópicos de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$ y $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$ en acetonitrilo.	94
Tabla 5 Datos espectroscópicos en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{3+}$.	100
Tabla 6 Familia de compuestos	103
<i>trans</i> - $[(\text{NC})_5\text{M}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu-\text{NC})\text{M}'(\text{CN})_5]^{4+}$	
Tabla 7 Datos cristalográficos del compuesto 1 .	105
Tabla 8 Distancias y ángulos de enlace del compuesto 1 .	106
Tabla 9 Potenciales redox Ru(III)/Ru(II) en acetonitrilo de los compuestos 1-6 .	110
Tabla 10 Potencial de reducción irreversible para el proceso M(III)/M(II) de los compuestos 1-6 en acetonitrilo.	111
Tabla 11 Potencial de media onda para el proceso Fe(III)/Fe(II) de los compuestos 1-6 en acetonitrilo.	112
Tabla 12 Potenciales redox para los compuestos trinucleares que contienen Fe en acetonitrilo y metanol.	112
Tabla 13 Datos espectroscópicos en diferentes solventes del compuesto 3 .	115
Tabla 14 Datos espectroscópicos en diferentes solventes para los compuestos 2 y 5 .	118
Tabla 15 Datos espectroscópicos en diferentes solventes de los compuestos 1 y 4 .	124
Tabla 16 Datos espectroscópicos en diferentes solventes del compuesto 6 .	126
Tabla 17 Distancias y ángulos de enlace de los compuestos 1^{ox} y 4^{ox} .	130
Tabla 18 Datos cristalográficos para los compuestos 1^{ox} y 4^{ox} .	131

Tabla 19 Datos espectroscópicos en diferentes solventes para los compuestos 1^{ox}-3^{ox} .	136
Tabla 20 Análisis de simetría para la TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d\pi$ Ru(III) de los compuestos 1^{ox}-3^{ox} .	139
Tabla 21 Análisis de simetría para la TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d\pi$ Ru(III) de los compuestos 4^{ox}-6^{ox} .	141
Tabla 22 Datos espectroscópicos en diferentes solventes de los compuestos 4^{ox}-6^{ox} .	142
Tabla 23 Parámetros correspondientes a los ajustes de las curvas experimentales de Mössbauer del compuesto 4 .	147
Tabla 24 Parámetros correspondientes a los ajustes de las curvas experimentales de Mössbauer del compuesto 6 .	149
Tabla 25 Parámetros correspondientes a los ajustes de las curvas experimentales de Mössbauer del compuesto 1 .	155
Tabla 26 Potenciales redox medidos en agua para las sales de Na ⁺ de los compuestos 1, 4 y 6 .	157
Capítulo 3. Modelo de tres estados para la interpretación de las bandas de TCMM.	
Tabla 1 Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM en la serie de compuestos Fe ^{III} -Ru ^{II} L ₄ -Fe ^{III} .	192
Tabla 2 Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM del compuesto Fe ^{III} -NC-Ru ^{II} (Py) ₄ -CN-Fe ^{III} .	199
Tabla 3 Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM del compuesto Fe ^{III} -Ru ^{II} (DMApy) ₄ -Co ^{III} .	202
Tabla 4 Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM de los compuestos Cr ^{III} -Ru ^{II} L ₄ -Cr ^{III} .	206
Tabla 5 Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM de los compuestos Fe ^{II} -Ru ^{II} L ₄ -Fe ^{III} .	214
Tabla 6 Datos espectroscópicos de las componentes de la TCMM de los compuestos Fe ^{II} -Ru ^{II} L ₄ -Fe ^{III} en metanol, tal como surgen de los ajustes.	218

Tabla 7 Composición de los estados adiabáticos en metanol de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	218
---	-----

Tabla 8 Barreras energéticas para el proceso de transferencia electrónica en metanol de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	219
--	-----

Capítulo 4. Interacción magnética en compuestos de fórmula $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II/III}}\text{-M}^{\text{III}}$.

Tabla 1 Parámetros del hamiltoniano de spin de los compuestos $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.	230
--	-----

Tabla 2 Parámetros del hamiltoniano de spin obtenidos del ajuste del EPR del compuesto $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$	241
--	-----

Tabla 3 Parámetros del hamiltoniano de spin obtenidos del ajuste del EPR del compuesto $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$ en la base desacoplada.	242
--	-----

Tabla 4 Parámetros del hamiltoniano correspondientes al ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética del compuesto $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{IFF})_3$.	248
---	-----

Tabla 5 Parámetros del hamiltoniano que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad experimentales de los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.	254
---	-----

Tabla 6 Parámetros del hamiltoniano de spin que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad experimentales de los compuestos $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$.	266
---	-----

Tabla 7 Parámetros del hamiltoniano de spin que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad experimentales de los compuestos $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\text{-M}^{\text{III}}$.	270
--	-----

Capítulo 5. Compuestos multinucleares: pentámeros y heptámeros.

Tabla 1 Señales observadas en el espectro de RMN – ^1H de la figura 3.	290
--	-----

Tabla 2 Señales observadas en el espectro de RMN – ^1H de la figura 5.	295
--	-----

Tabla 3 Señales observadas en el espectro de RMN – ^1H del compuesto 6.	297
---	-----

Tabla 4 Potenciales redox para los compuestos pentanucleares: $\text{M}_1\text{-Ru-M}_2\text{-Ru-M}_1$.	306
---	-----

Tabla 5 Potenciales redox para los compuestos: $\text{M}_1\text{-Ru}_1\text{-M}_2\text{-Ru}_2\text{-M}_2\text{-Ru}_1\text{-M}_1$.	312
---	-----

Tabla 6 Datos espectroscópicos en metanol de los compuestos heptanucleares.	321
Tabla 7 Parámetros que surgen del ajuste de las bandas de TCMM de los compuestos heptanucleares en metanol.	325
Tabla 8 Datos espectroscópicos de las bandas de TCMM de los compuestos heptanucleares que surgen del ajuste.	326

Introducción.

Introducción.

El primer compuesto de coordinación caracterizado que posee al anión cianuro como ligando puente entre dos centros metálicos se remonta al siglo XVIII,¹ con el descubrimiento del hoy bien conocido pigmento $[\text{Fe}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ² llamado “Azul de Prusia”. Sin embargo, el estudio sistemático de moléculas que exhiben esta característica comenzó a desarrollarse una vez establecido el campo de la química de coordinación. Los primeros ejemplos de sistemas discretos dinucleares con puente de cianuro corresponden a la década del '60.^{3,4} El desarrollo de teorías para explicar la transferencia electrónica entre dos centros metálicos, principalmente las debidas a Marcus,⁵ Hush⁶ y Mulliken⁷ y la síntesis del emblemático complejo de Creutz-Taube, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{+n}$,⁸ dieron marcado impulso a la preparación de compuestos binucleares y trinucleares puenteados por cianuro. En los últimos 20 años, se han preparado un gran número de arreglos multimetálicos que presentan puentes cianuro.⁹ El auge de la química de materiales de los últimos 10 años, ha renovado el interés en los análogos del Azul de Prusia principalmente debido a la posibilidad de desarrollar materiales con novedosas propiedades magnéticas y eléctricas.¹⁰⁻¹²

Los sistemas que presentan al anión cianuro como puente entre centros metálicos han sido desarrollados y estudiados principalmente en torno a dos áreas de investigación bien definidas: espectroscopía en sistemas de valencia mixta^{13,14} y desarrollo de propiedades magnéticas a partir de la interacción entre centros metálicos mediada por el cianuro.^{15,16}

El primero de estos campos ha dado lugar a la preparación de sistemas moleculares dinucleares y trinucleares. La permanente comparación y referencia al compuesto de Creutz y Taube como el ejemplo paradigmático de un sistema con características de fuerte interacción entre los centros metálicos,¹⁷ ha derivado en la búsqueda de sistemas similares pero conteniendo al cianuro como el ligando puente. Los ejemplos más estudiados al respecto han sido la familia de compuestos dinucleares y trinucleares cuya preparación radica en la utilización de los fragmentos cianurados: $\{\text{M}(\text{CN})_6\}$ y *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2$, principalmente en combinación con unidades fácilmente sustituibles como: $\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}$ y $\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}$.¹⁸⁻²⁰ Los mismos han sido extensamente estudiados por diferentes técnicas espectroscópicas y han sido rotulados como compuestos de clase II según la clasificación de Robin y Day²¹ con acoplamientos electrónicos moderados. Otros compuestos conteniendo diferentes fragmentos metálicos han sido preparados en los últimos años, pero su espectroscopía no han sido estudiada a fondo.²²⁻²⁸ Pese a los muchos ejemplos de

compuestos existentes conteniendo más de un centro metálico, donde el cianuro es el ligando puente,²⁹ no se encuentran en la literatura sistemas que exhiban características compatibles con un estado fundamental completamente delocalizado. Esto probablemente se deba a la naturaleza asimétrica de este ligando puente, a diferencia de los sistemas con pirazina^{13,30,31} u oxo,³² los cuales han recibido mayor atención por ser capaces de establecer fuertes interacciones entre centros metálicos.

Recientemente este campo se ha revitalizado con la búsqueda y el diseño de sistemas moleculares que presenten una capacidad de conducción eléctrica similar a la de los conductores metálicos^{33,34} o que puedan funcionar como “antenas” en procesos de transferencia electrónica, alrededor de esfuerzos para desarrollar la fotosíntesis artificial.^{34,35} Los primeros compuestos mencionados se conocen en la literatura bajo el término de “cables moleculares”. Si bien existen diversos ejemplos de sistemas que parecen comportarse de esta manera, muchos de ellos corresponden a moléculas puramente orgánicas o a compuestos de coordinación con ligandos orgánicos insaturados y con elevada conjugación.³⁶ En estos últimos años han aparecido ejemplos de sistemas donde la longitud de estos “cables moleculares” se incrementa por la presencia de un número elevado de centros metálicos,³⁷⁻⁴⁰ aunque lo más usual sigue siendo que el ligando puente sea el responsable de esta extensión. Son aún más escasos los ejemplos en la literatura de sistemas con estas características, donde el ligando puente sea el cianuro, encontrándose quizá como único ejemplo relevante el diseñado a partir de fragmentos de $\{\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2\}$.⁴¹

El segundo campo de interés y de gran desarrollo en los últimos 5 años es el que se focaliza en el diseño y preparación de sistemas con propiedades magnéticas bien definidas. En particular, la obtención de compuestos a partir de fragmentos moleculares (materiales moleculares) que presenten magnetización permanente a temperatura ambiente y por lo tanto factibles de ser utilizados en dispositivos de almacenamiento y lectura de información, ha sido la meta principal de diferentes grupos de investigación.^{10,15,42,43}

Dentro de estos compuestos, los análogos al Azul de Prusia, $\{\text{A}^{\text{II}}\}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$, $\text{A}=\text{Cr}(\text{II}),\text{V}(\text{II})$, que presentan temperaturas críticas para el bloqueo de la magnetización cercanas a la temperatura ambiente, han hecho resurgir el interés por el cianuro como ligando puente.⁴⁴ La principal ventaja que ofrece el mismo, en cuanto a la interacción magnética entre centros metálicos, es la sencillez con la que se puede interpretar y/o

predecir la misma en términos orbitalarios debido a la disposición lineal que adopta el eje M-CN-M'.⁴⁵

Las cadenas lineales infinitas constituyen otro de los objetivos sintéticos buscados, pues presentan barreras importantes para la relajación de la magnetización. Los ejemplos más destacados se encuentran en los compuestos preparados a partir de los fragmentos {*trans*-M(cyclam)} y {Mn^{III}(BS)}, BS =base de Schiff y los hexacianometalatos o tetracianometalatos.⁴⁶⁻⁵² La sencillez en cuanto al procedimiento sintético se contrapone con la dificultad en la caracterización estructural de los mismos debido a su naturaleza polimérica y por ende su elevada insolubilidad.

A partir del estudio del comportamiento magnético de los compuestos multimetálicos conocidos como Mn₁₂⁵³ y Fe₈⁵⁴ en la década del '90 se ha definido una nueva familia de compuestos, los magnetos de una sola molécula o SMM por sus siglas en inglés (single molecule magnet). El interés por encontrar nuevos ejemplos de sistemas con este comportamiento ha incrementado la preparación de fragmentos precursores conteniendo una menor cantidad de cianuros.⁵⁵ De esta forma se logra disminuir la simetría de los productos finales obtenidos. Esto se debe a la necesidad de aumentar la anisotropía y el spin total en estos sistemas moleculares, requisitos necesarios para observar el comportamiento de los mismos como SMM.⁵⁶ Este comportamiento se manifiesta en la presencia de ciclos de histéresis cuantizados, en la dependencia de la susceptibilidad magnética con la frecuencia en medidas de susceptibilidad AC y en la observación de fenómenos como el “tuneleo” de la magnetización.⁴²

Se han logrado preparar, diferentes arreglos moleculares con puentes cianuro, como por ejemplo cuadrados y cubos o también moléculas de aspecto globular o “mallas” en dos dimensiones.⁵⁷⁻⁵⁹ Algunos ejemplos recientes en la literatura residen en la utilización de fragmentos {M(L3)(CN)₃} y {M(L2)(CN)₄} donde L3 y L2 son ligandos tridentados y bidentados.⁶⁰⁻⁶³ Esta última temática ha despertado en la actualidad una popularidad inusitada.

Resulta bastante claro que las dos grandes áreas de interés en torno a sistemas conteniendo al cianuro como ligando puente, poseen muchos puntos en común. Sin embargo ambas parecen avanzar por caminos separados. Por este motivo resulta un desafío interesante encarar el diseño, preparación y estudio de sistemas oligonucleares capaces de exhibir simultáneamente interacción electrónica y magnética entre los centros metálicos que los componen. Para ello es necesario comprender el rol que desempeñan los centros

metálicos involucrados, la geometría del sistema, el entorno (ya sea el solvente o los contraiones) en la estructura unida por puentes cianuro como un todo. La conjunción de estos factores, que por separado han sido estudiados como casos individuales, es la que determina los límites que puede alcanzar la interacción entre los centros metálicos. Las variadas configuraciones electrónicas que adoptan los metales de transición incorporados a un compuesto de coordinación permiten la exploración simultánea de las propiedades electrónicas y magnéticas de los mismos y la posibilidad de establecer un vínculo entre ellas.

El objetivo de esta tesis era encarar el estudio exhaustivo y sistemático de los factores que modulan la interacción electrónica y magnética entre centros metálicos mediados por el anión cianuro, centrandolo el mismo en sistemas de configuración lineal de diversas longitudes. Para ello se ideó una estrategia sintética suficientemente flexible que permitió preparar una variedad de sistemas, posibilitando explorar los límites existentes en dichas interacciones y que además contempló la posibilidad de incrementar la extensión de los mismos.

La estructura electrónica, que se estudió principalmente a través de técnicas espectroscópicas y electroquímicas, y su análisis, permitió extraer conclusiones fundamentales acerca de cómo interactúan los metales y por qué. Este análisis está sustentado por una sólida caracterización estructural. La utilización de diferentes metales de transición permitió extender el análisis al comportamiento magnético de los mismos.

Las unidades precursoras para la preparación de estas moléculas multimetálicas elegidas fueron las *trans* tetrapiridinas de rutenio, $\{\text{RuL}_4\}$ y los hexacianometalatos, $\{\text{M}(\text{CN})_6\}$, utilizando los que contienen $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ y Co . Las mismas permitieron una extensa modulación de la estructura electrónica de los compuestos oligoméricos.

Esta tesis se organiza en cinco capítulos, conteniendo cada uno de ellos un apéndice con los detalles del desarrollo experimental de manera de conferirle continuidad a la exposición, quedando los resultados, su análisis y discusión en el cuerpo principal de cada capítulo.

En el capítulo 1 se describe la síntesis, caracterización y estudio de la estructura electrónica de los compuestos trinucleares de configuración lineal de fórmula *trans*- $[(\text{NC})_3\text{M}(\text{CN}-\mu)\text{RuL}_4(\mu-\text{NC})\text{M}(\text{CN})_3]^{-n}$, donde los ligandos L son: piridina, 4-*tert*-butilpiridina y 4-metoxipiridina. Los precursores de rutenio de las piridinas sustituidas se prepararon y caracterizaron por primera vez en esta tesis. El énfasis principal está enfocado

en el estudio de la espectroscopía electrónica cuya característica principal son las transiciones de transferencia de carga entre los centros metálicos.

El capítulo 2 extiende el estudio a los sistemas que poseen como ligando L, la 4-dimetilaminopiridina, cuyo precursor monomérico de rutenio, diseñado en esta tesis, presenta características muy diferentes a los del primer capítulo. La presencia de este ligando permitió la preparación de compuestos trinucleares asimétricos de fórmula *trans*- $[(\text{NC})_5\text{M}(\text{CN}-\mu)\text{RuL}_4(\mu-\text{NC})\text{M}'(\text{CN})_5]^{-n}$, así como de los compuestos trinucleares donde el Ru central se encuentra oxidado a Ru(III). Los compuestos que contienen $\text{M}=\text{Fe}$, presentan características distintivas que los ubica en el límite de máxima interacción.

En el capítulo 3 se desarrolla un modelo de tres estados, basado en el formalismo de Hush-Mulliken para la interpretación del perfil de las bandas de TCMM presentes en la espectroscopía electrónica de los compuestos preparados en los dos primeros capítulos. El mismo permite una descripción general del conjunto completo de estos compuestos y da lugar a una interpretación en términos de estados de la interacción electrónica intermetálica.

El capítulo 4 está dedicado completamente al estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos trinucleares, ya sea con el Ru en estado de oxidación +2 o en estado de oxidación +3. Estas dos situaciones representan casos donde el puente que media la interacción entre spines es marcadamente diferente. La utilización de cálculos de DFT, basados en el moderno formalismo de “Broken Symmetry” permitió la validación de dicha herramienta de cálculo para la obtención cuantitativa de la constante de acoplamiento magnético isotrópica. Durante el análisis se hace énfasis en el origen de la interacción magnética, en el vínculo del mismo con las propiedades electrónicas estudiadas en los dos primeros capítulos.

Finalmente, el capítulo 5 presenta el diseño de una estrategia sintética para la preparación de sistemas lineales de nuclearidad superior a partir de los compuestos trinucleares. Se presenta la síntesis, caracterización y el estudio espectroscópico de compuestos pentanucleares y heptanucleares. Se discuten las perspectivas futuras de esta ruta sintética y la potencial utilidad de estos sistemas oligonucleares en el ámbito de la química de materiales.

La tesis se cierra con la exposición de las conclusiones globales y más relevantes de este trabajo

Capítulo 1:

**Compuestos trinucleares
con piridinas aceptoras y/o
moderadamente donoras.**

1.1 Introducción.

En este capítulo se desarrolla la preparación, caracterización y estudio espectroscópico de una serie de compuestos trinucleares, preparados a partir de hexacianometalatos de la primera serie de transición: Cr, Fe y Co y compuestos monoméricos de Ru. Estos últimos pertenecen a la familia de las *trans* tetrapiridinas de rutenio desarrollada hace más de dos décadas.⁶⁴ Se ha extendido esta familia de compuestos de rutenio, utilizando diferentes piridinas *para* sustituidas, con el propósito de sintonizar las propiedades electrónicas de los mismos.

Se presentan en su gran mayoría compuestos trinucleares de configuración lineal haciendo énfasis en sus estructuras moleculares y el impacto de las mismas en las propiedades electrónicas y electroquímicas. Se analizan también los productos que se obtienen al reducir y oxidar estos compuestos trinucleares y como se modifica su estructura electrónica.

Mediante la introducción de metales terminales con diferente capacidad de interacción π con los ligandos puente, que en todos los casos son cianuros, se ilustra el rol preponderante de los mismos en el comportamiento espectroscópico de estos arreglos moleculares de tres centros metálicos.

Asimismo, la presencia de cianuros terminales permite una modulación adicional a la estructura electrónica de los compuestos trinucleares mediante la modificación del solvente de trabajo.

1.2 Precursores monoméricos de Ru: diseño de una familia de tetrapiridinas de rutenio.

1.2.1 Estrategia sintética y caracterización.

El *trans*-Ru(dms_o)₄Cl₂ es conocido desde principios de los años 70' por su versatilidad como reactivo de partida para la preparación de compuestos monoméricos de rutenio. La reacción con un exceso de piridina da como único producto *trans*- Ru(Py)₄Cl₂.⁶⁵ Este comportamiento contrasta con el de la obtención de Ru(bpy)₂Cl₂, cuya configuración termodinámicamente estable es la *cis*. Esta preferencia se debe a que la 2,2'-bipiridina se coordina ubicando sus dos anillos en el plano ecuatorial, lo que introduce un impedimento

estérico adicional. En cambio, las piridinas pueden rotar con respecto al plano ecuatorial (las bipyridinas al ser ligandos bidentados no) y adoptar una configuración de “asas de ventilador” (fig. 1), que se observa en toda la familia de *trans*- Ru(Py)₄X₂ reportadas en literatura.⁶⁶⁻⁶⁸

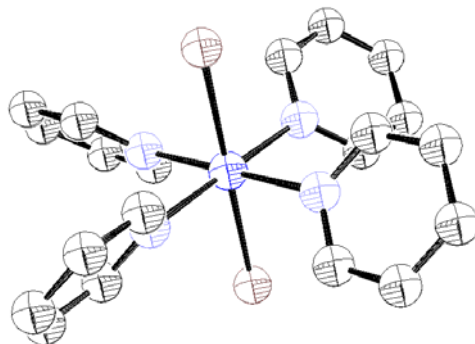


Figura 1. Estructura de rayos X de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ donde se observa la configuración de “asas de ventilador”.

En esta disposición todas las piridinas están rotadas con respecto al plano ecuatorial en la misma dirección, lo que le otorga quiralidad al compuesto ya que las piridinas no pueden rotar 180 ° debido al impedimento estérico entre las mismas.

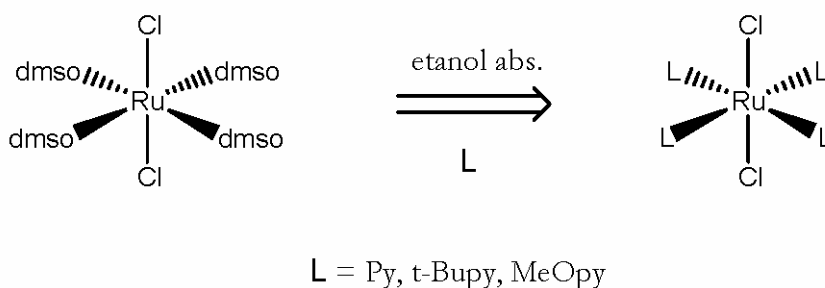


Figura 2. Esquema de la síntesis de la serie de compuestos *trans*-RuL₄Cl₂.

A partir de la reacción con *trans*-Ru(dmsO)₄Cl₂ y mediante una ligera modificación se prepararon compuestos del tipo *trans*- RuL₄Cl₂ donde L es una piridina sustituida (fig.2).

En particular, este trabajo se concentra en piridinas *para* sustituidas (fig 3.) dado que en esta posición, el sustituyente ejerce una influencia notoria sobre las propiedades electrónicas del anillo heterocíclico.

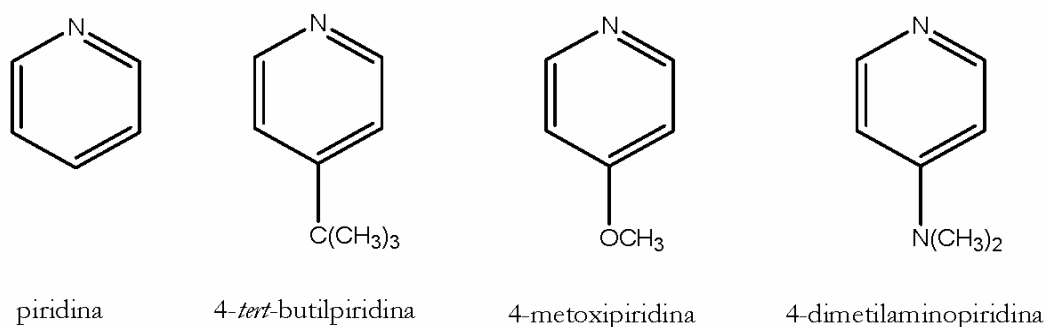


Figura 3. Ligandos piridínicos *para* sustituidos utilizados en esta tesis.

La reacción que involucra 4-dimetilaminopiridina (DMApy) se diferencia notablemente y será estudiada en el capítulo 2.

La elevada insolubilidad en una amplia gama de solventes de los *trans*- RuL_4Cl_2 dificulta su caracterización estructural por cristalografía de rayos X, siendo el único ejemplo el compuesto con piridina.⁶⁹ No obstante, la estructura de los productos de la sustitución de los cloruros axiales permite confirmar la configuración *trans* de los mismos como se verá más adelante.

La sustitución en las posiciones axiales da lugar a la construcción de arreglos lineales. Esta reacción puede realizarse en condiciones moderadas siendo la más estudiada la que involucra ligandos aniónicos.^{64,68,70}

Antes de abordar el estudio de la reacción de estas tetrapiridinas con los hexacianometalatos, que es el nudo del trabajo desarrollado en esta tesis, se analiza su estructura electrónica y la modulación de la misma por distintos sustituyentes.

1.2.2 Propiedades electroquímicas y espectroscópicas.

1.2.2.1 Electroquímica.

La electroquímica de RuL_4Cl_2 indica que existe un único proceso redox correspondiente a la cupla Ru(III)/Ru(II) (fig. 4)

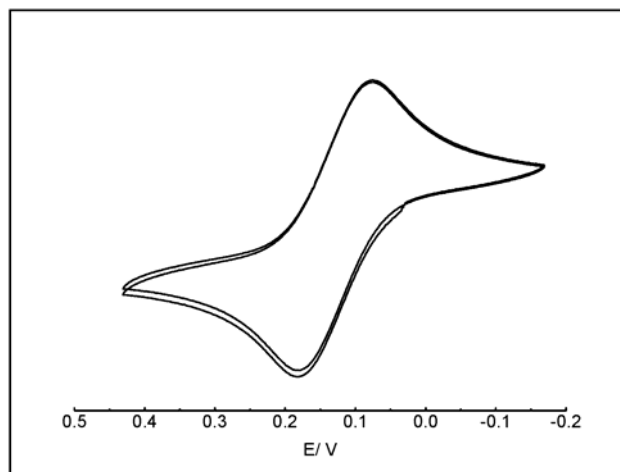


Figura 4. Voltametría cíclica del compuesto $\text{trans-Ru(MeOpy)}_4\text{Cl}_2$ en acetonitrilo.

Tabla 1. Datos electroquímicos de los compuestos $\text{trans-RuL}_4\text{Cl}_2$ en acetonitrilo.

L	$E_{1/2}$ /V	E_L / V (v.s ENH)	pKa L ^c
piridina	0.305 ^a	0.250 ^b	5.14
4- <i>tert</i> -butilpiridina	0.265	0.230 ^b	5.99
4-metoxipiridina	0.129	0.201	6.62

^a Referencia⁶⁸.

^b Referencia⁷¹.

^c Referencias⁷²⁻⁷⁴.

El valor de este potencial redox en los distintos $\text{trans-RuL}_4\text{Cl}_2$ se puede interpretar a través de los parámetros de Lever, E_L , desarrollados para la cupla Ru(III)/Ru(II) en base a una extensa correlación de compuestos de rutenio (tabla 1).⁷¹

Esto indica que el grado de interacción π de las piridinas con el Ru es moderado y que no existe sinergismo apreciable entre los Cl^- (π donores) y las piridinas (π -aceptores).

La tabla 1 incorpora el parámetro E_L para la 4-metoxipiridina el cual no está incluido en la correlación reportada por Lever. Este valor E_L (MeOpy) = 0.201 V vs ENH (los parámetros de Lever están dados vs el electrodo normal de hidrógeno) es menor que el de la 4-*tert*-butilpiridina.

Existe una estrecha relación entre la basicidad de estos ligandos y el potencial de media onda para dicha cupla (fig. 5). Por este motivo, no se puede analizar la modulación del potencial redox Ru(III)/Ru(II) en estos compuestos, únicamente en términos del grado de interacción π ya que la influencia del potencial electrostático sobre el HOMO, generado por la donación de densidad electrónica a través del enlace σ de las piridinas, es muy importante.

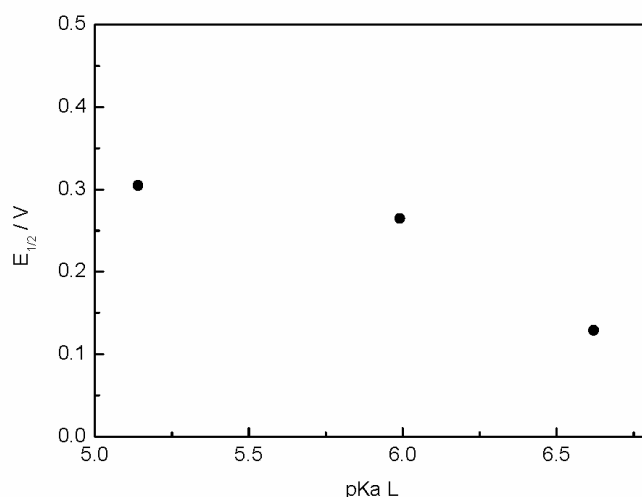


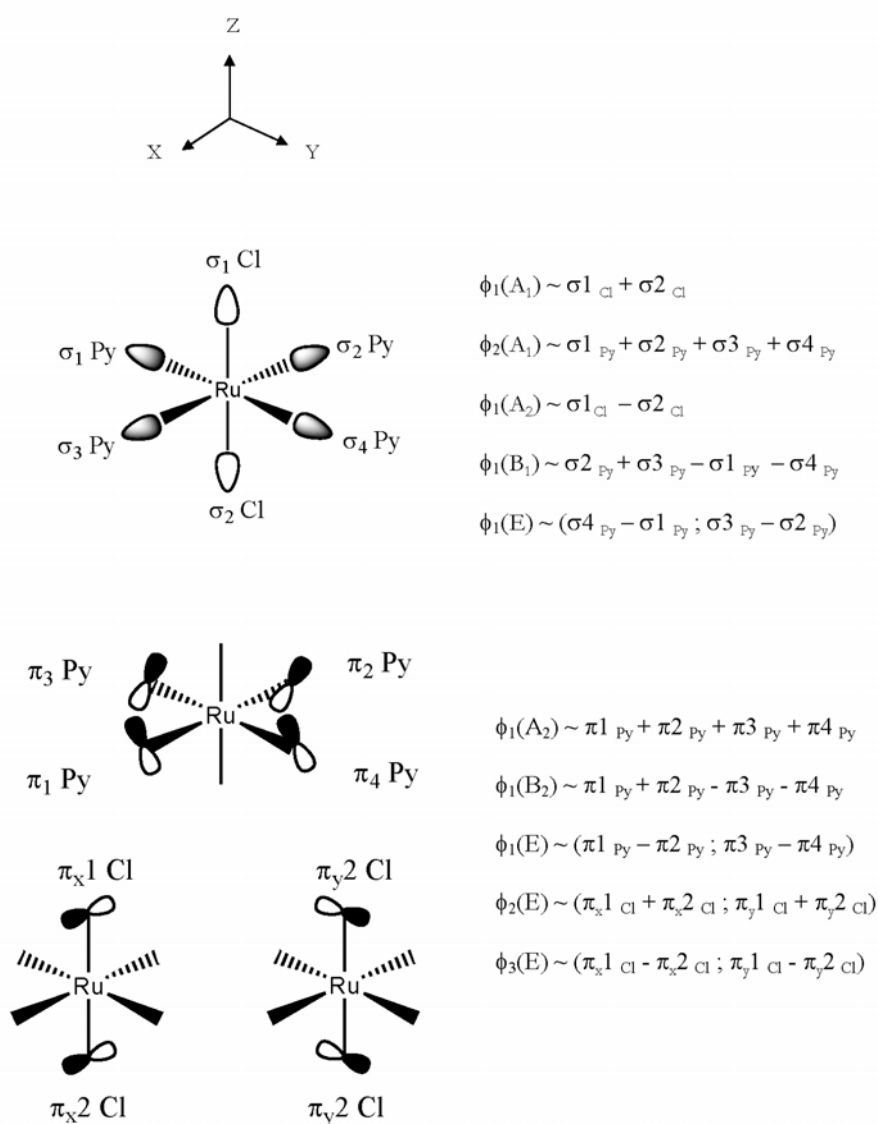
Figura 5. Correlación entre el $E_{1/2}$ en acetonitrilo para la cupla Ru(III)/Ru(II) de los compuestos *trans*-RuL₄Cl₂ y el pKa de los ligandos L.

1.2.2.2 Simetría y orbitales de frontera para los compuestos *trans*-RuL₄Cl₂.

El análisis de los orbitales de frontera de estos compuestos refuerza la conclusión anterior. Un cálculo puntual de estructura electrónica basado en DFT, utilizando la geometría de rayos X del Ru(Py)₄Cl₂, confirma la escasa interacción π entre las piridinas y el

rutenio central. Para entender estos resultados es conveniente analizar la simetría de estas moléculas y la de sus orbitales.

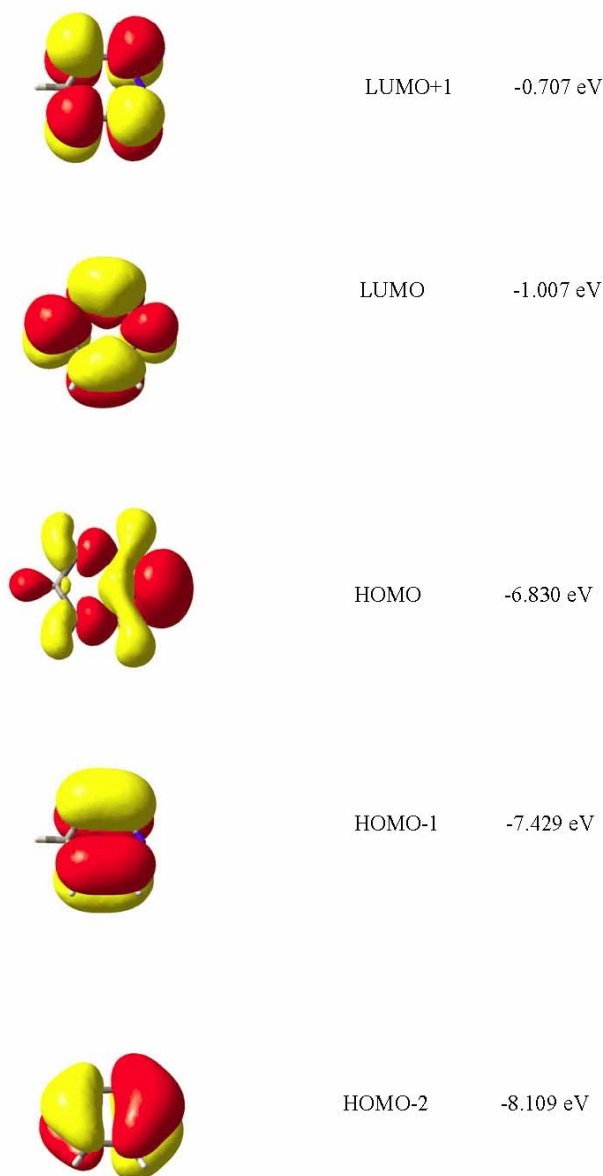
La disposición en forma de “aspas de ventilador” de las piridinas determina que el grupo puntual de simetría de la molécula sea D_4 . Considerando únicamente los orbitales p de los cloruros y un orbital σ y uno π de las piridinas, se pueden construir los orbitales adaptados por simetría que interactúan con los orbitales d del rutenio central. Esto da lugar al siguiente conjunto de orbitales de los ligandos:



Bajo el grupo D_4 los orbitales d del Ru central tienen las siguientes etiquetas de simetría:

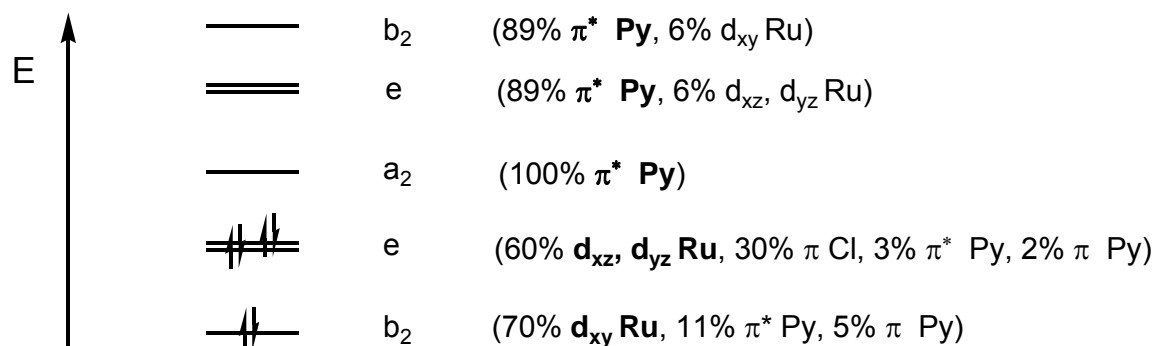
$$\begin{aligned} & d_z^2 \quad (A_1) \\ & d_{x^2-y^2} \quad (B_1) \\ & d_{xy} \quad (B_2) \\ & (d_{xz}, d_{yz}) \quad (E) \end{aligned}$$

¿Qué orbitales de la piridina es necesario considerar? Un cálculo puntual de DFT (LanL2DZ-B3LYP) permite obtener los siguientes orbitales:



Debido a que el LUMO+1 y el HOMO-1 no poseen densidad electrónica sobre el N, no tendrán una influencia marcada en la espectroscopía ni en la interacción con el metal central. Por lo tanto, queda el HOMO como único orbital tipo σ , y el LUMO (vacío y por lo tanto aceptor) y el HOMO-2 (ocupado y por lo tanto donador) como orbitales de tipo π .

En base a este conjunto de orbitales centrados en los ligandos y los orbitales d del metal y mediante el cálculo de DFT, se obtiene el siguiente diagrama de orbitales moleculares en el cual sólo se presentan los orbitales de relevancia espectroscópica que servirán, más adelante, para el análisis del espectro electrónico de estas tetrapiridinas de rutenio:



Se puede observar el escaso grado de interacción π entre las piridinas y el rutenio, especialmente reflejado en la composición del HOMO (fig.6).

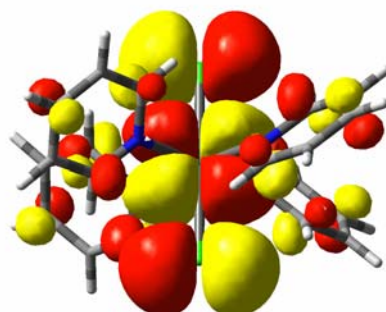


Figura 6. HOMO de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ que se obtiene del cálculo de DFT, B3LYP/LanL2DZ.

Esto se debe al bajo solapamiento entre los orbitales adaptados por simetría de las piridinas con los d_{π} del rutenio, como consecuencia del ángulo adoptado por las mismas, que se aleja del de máxima interacción, en el cual el plano de las piridinas se encuentra contenido en el plano RuN_4 .

Este análisis es compatible con la correlación entre la basicidad de estos ligandos y el potencial redox para la cupla $Ru(III)/Ru(II)$.

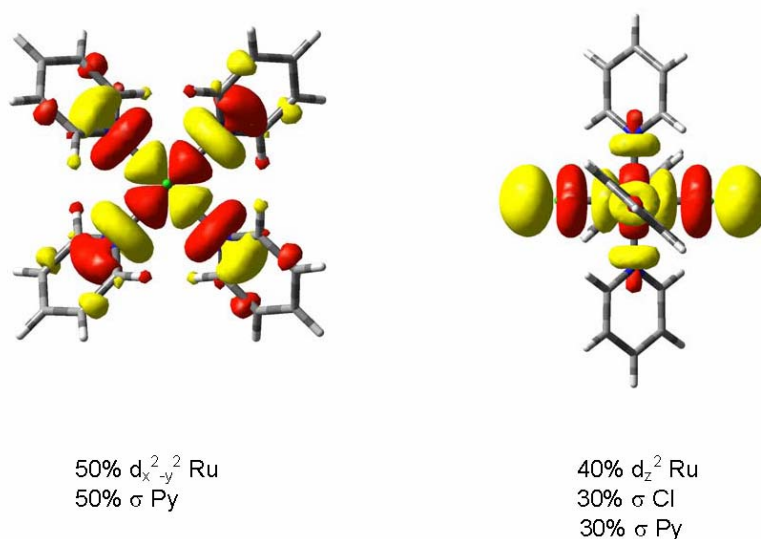


Figura 7. Orbitales moleculares σ^* de $trans-Ru(Py)_4Cl_2$ de composición mayoritaria d del Ru.

La fuerte interacción sigma con las piridinas se ve reflejada en la composición de los orbitales moleculares de simetría sigma, que contienen a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ (b_1) y d_{z^2} (b_1) (fig. 7).

1.2.2.3 Análisis de la espectroscopía electrónica de los fragmentos monoméricos de rutenio.

El espectro UV-vis está dominado por una intensa banda en la región visible cercana al UV y otras bandas muy intensas en la zona del ultravioleta. Las mismas ya han sido correctamente asignadas como transferencias de carga de metal a ligando e

intraligando respectivamente.^{68,75} En la tabla 2 se reúne la información para los tres compuestos estudiados mientras que en la figura 8 se muestran los espectros de absorción de los mismos.

Tabla 2. Datos espectroscópicos en acetonitrilo de *trans*-RuL₄Cl₂.

Compuesto	λ / nm	ν / 10 ³ cm ⁻¹ (ϵ / M ⁻¹ cm ⁻¹)	asignación
Ru(Py) ₄ Cl ₂ ^a	250	40.0 (15700)	$\pi \rightarrow \pi^*$ Py
	300 ^b	33.3 (1800)	d-d Ru
	398	25.1 (25100)	A ₁ → A ₂ (d _{π} Ru → π^* Py)
	450 ^b	22.2 (7800)	A ₁ → E (d _{π} Ru → π^* Py)
Ru(<i>t</i> -Bupy) ₄ Cl ₂	250	40.0 (11600)	$\pi \rightarrow \pi^*$ <i>t</i> -Bupy
	300 ^b	33.3 (2300)	d-d Ru
	397	25.2 (28800)	A ₁ → A ₂ (d _{π} Ru → π^* <i>t</i> -Bupy)
	465 ^b	21.5 (5300)	A ₁ → E (d _{π} Ru → π^* <i>t</i> -Bupy)
Ru(MeOpy) ₄ Cl ₂	242 ^b	41.3 (7400)	$\pi \rightarrow \pi^*$ MeOpy
	308 ^b	32.5 (4400)	d-d Ru
	386	25.9 (21800)	A ₁ → A ₂ , E (d _{π} Ru → π^* MeOpy)

^a Referencia ⁶⁸

^bhombro.

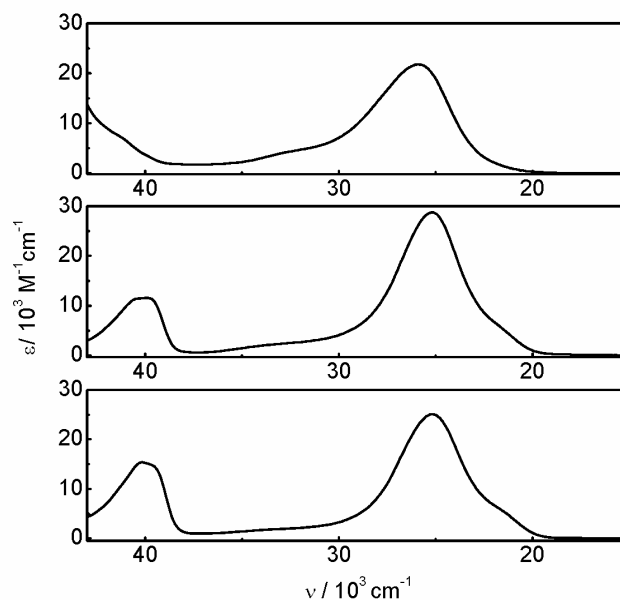
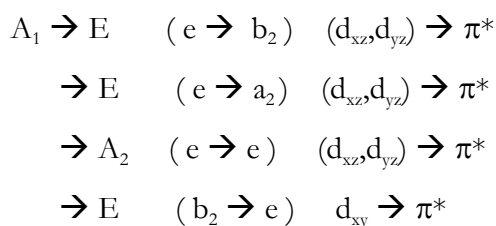


Figura 8. Espectros electrónicos en acetonitrilo de los compuestos *trans*-RuL₄Cl₂. De arriba a abajo: L=4-metoxipiridina, 4-*tert*-butilpiridina y piridina.

Para interpretar la intensa banda de transferencia de carga metal-ligando, es necesario evaluar la integral del momento de transición para las posibles transiciones electrónicas. En el grupo puntual de la molécula, D_4 , el operador momento dipolar expande según las representaciones irreducibles $E+A_2$. Por lo tanto, las posibles transiciones M-L que no anulan la integral, $\langle \Psi_e | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$ son aquellas donde el producto directo de las representaciones irreducibles a las que pertenecen ambos estados electrónicos involucrados, contenga alguna de las representaciones irreducibles bajo las que transforman las componentes del operador momento dipolar, E o A_2 . Este requisito garantiza que toda la integral del momento de transición contenga a la representación totalmente simétrica del grupo D_4 , A_1 . Si esto se cumple, entonces la integral puede ser no nula y por lo tanto permitida por simetría.

Esta condición se satisface para el siguiente conjunto de transiciones:



De todas estas posibilidades, la única transición que involucra orbitales del donador (Ru) y del aceptor (L) con solapamiento apreciable es la $A_1 \rightarrow A_2 (e \rightarrow e)$ que ocurre entre los OM que provienen de la mezcla de los (d_{xz}, d_{yz}) del Ru con los π^* de L. Por lo tanto, la banda principal de TCML que se observa se asigna a esta transición. Las demás transiciones involucran orbitales del donador y el aceptor con bajo solapamiento, por lo tanto es de esperar que tengan baja intensidad. No obstante, se observa un hombro a menor energía en el espectro de $Ru(Py)_4Cl_2$ y de $Ru(t-Bupy)_4Cl_2$, pero no en el $Ru(MeOpy)_4Cl_2$. Este puede corresponder a la transición $A_1 \rightarrow E (e \rightarrow a_2)$, la cual involucra orbitales de bajo solapamiento lo que explica la poca intensidad de esta banda. Para entender la ausencia del hombro a menor energía en el espectro del $Ru(MeOpy)_4Cl_2$, es conveniente comparar las energías relativas de los orbitales de frontera con simetría σ y π para los distintos tipos de piridinas. Los mismos se obtienen de cálculos de estructura electrónica basados en DFT de las geometrías optimizadas, utilizando exactamente el mismo funcional y la misma base en todos ellos (fig. 9).

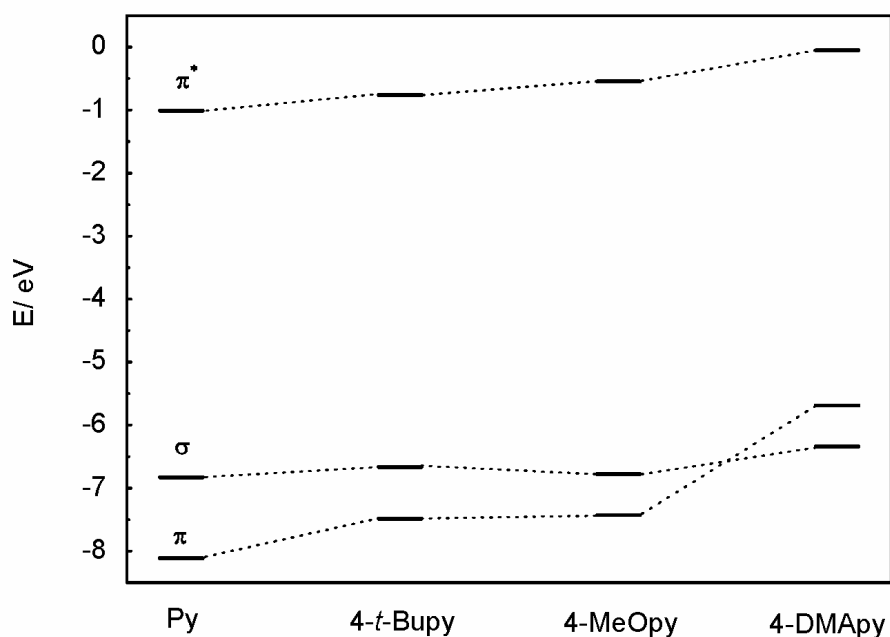


Figura 9. Niveles de energía de los orbitales de frontera de los ligandos piridínicos obtenidos por cálculos de DFT.

Se puede observar que existe una tendencia monótona y gradual en el orbital π^* , haciéndose menos aceptoras las piridinas al aumentar la basicidad de la misma. Existe la misma progresión para el orbital π donador, sin embargo en este caso no es tan gradual el cambio, siendo notable la diferencia de la 4-dimetilaminopiridina respecto al resto de las piridinas, hecho que se analizará con más detalle en el capítulo 2.

El diagrama de OM de $\text{Ru}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$ muestra que la energía del HOMO está esencialmente dominada por la interacción con los cloruros axiales mientras que la energía del HOMO-1, está dominada por la interacción π con las piridinas. Al desplazarse a piridinas con menor capacidad aceptoras se observa un corrimiento a mayor energía de la TCML fundamentalmente por el incremento de energía del orbital aceptor. Dado que, excepto para la DMApy, la capacidad π donadora de esta serie de ligandos es baja, la energía de la TCML está determinada por la energía del orbital π^* . La mayor interacción de este orbital π^* con los orbitales d_π del Ru para el caso de las piridinas más aceptoras hace que la diferencia en energía del LUMO y el LUMO+1 se incremente, resolviéndose el hombro a menor energía para la TCML. En el caso del $\text{Ru}(\text{MeOpy})_4\text{Cl}_2$, esta diferencia es menor y la

transición ($e \rightarrow a_2$) probablemente se encuentre enmascarada debajo de la banda más intensa. Esto se debe a que el orbital π^* aceptor se encuentra ahora a mayor energía respecto a las otras piridinas y sufre menor desestabilización por interacción con los orbitales d_π del rutenio.

El corrimiento hacia el UV de la transición intraligando es también una consecuencia de la disminución de la capacidad aceptoras en la 4-metoxipiridina.

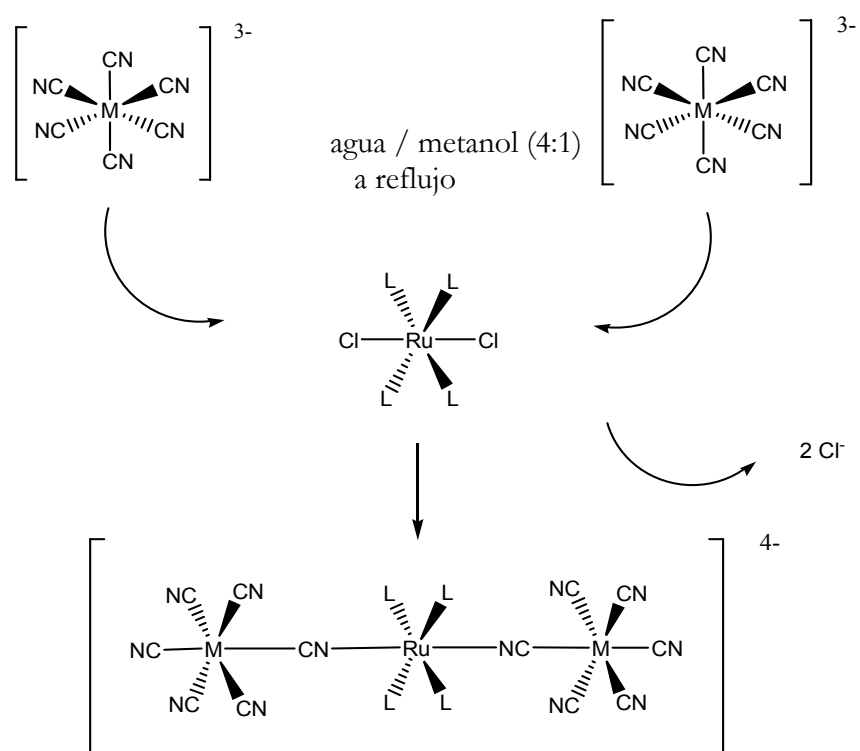
El otro hombro que se observa, en este caso a mayores energías, se asigna a una transición d-d del Ru, ya que permanece a la misma energía en los tres compuestos.

1.3 Compuestos trinucleares.

1.3.1 Estrategia sintética.

La reactividad de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ frente a ligandos aniónicos es conocida hace ya varios años.⁶⁴ Quizá los ejemplos más relevantes sean la reacción con cianuro para dar el *trans* diciano complejo y con nitrito para dar el *trans* dinitro compuesto.⁶⁸ Estos ponen de manifiesto que los ligandos piridínicos se muestran inertes frente a la sustitución, siendo exclusivamente sustituidos los cloruros axiales.

La clave del éxito de la estrategia sintética que se presenta para los compuestos trinucleares, es asegurar un gran exceso del hexacianometalato respecto al fragmento de rutenio para evitar la formación de compuestos oligonucleares. Esto se logra con facilidad dada la extremada solubilidad en agua de los hexacianometalatos y la baja solubilidad de las tetrapiridinas de rutenio, hecho que afortunadamente no impide su reacción. En la figura 10 se muestra un esquema de la estrategia sintética.



M= Cr, Fe y Co

L= piridina, 4-*tert*-butilpiridina y 4-metoxipiridina

Figura 10. Esquema sintético para los compuestos trinucleares.

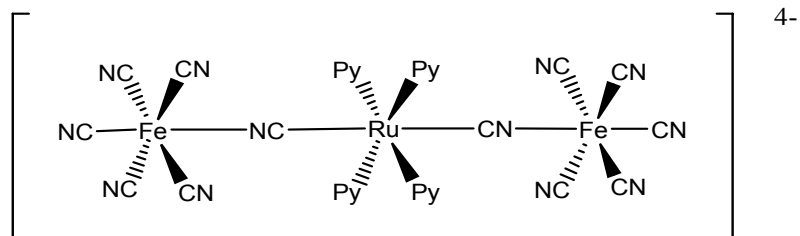
Por medio de esta ruta se ha preparado la serie de compuestos trinucleares que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Familia de compuestos $trans-[(NC)_5M(CN-\mu)RuL_4(\mu-NC)M(CN)_5]^{4-}$.

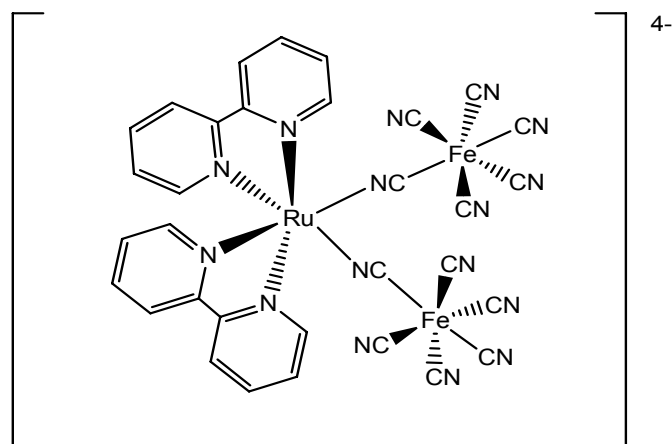
Compuesto	M	L
1	Fe	piridina
2	Fe	4- <i>tert</i> -butilpiridina
3	Fe	4-metoxipiridina
4	Cr	piridina
5	Cr	4-metoxipiridina
6	Co	4-metoxipiridina

Con la idea de investigar la influencia de la orientación del cianuro puente así como de la configuración lineal, en la estructura electrónica, se prepararon también los siguientes compuestos:

7



8



El compuesto **7** es el isómero en los cianuros puente del compuesto **1** de la tabla 3 mientras que el compuesto **8** es el análogo del isómero *cis* del compuesto **1**. La presencia de 2,2'-bipiridinas en lugar de piridinas se debe a la imposibilidad de preparar los *cis* tetrapiridina debido a la extremada estabilidad termodinámica del isómero *trans*.⁷⁶

Para la preparación del compuesto **7**, se aprovechó la conocida reactividad del fragmento $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]^{2-}$, en este caso con X, amoníaco.^{77,78} En condiciones de reacción suaves, se logra sustituir el quinto ligando por *trans*-Ru(Py)₄(CN)₂. Como subproducto de esta reacción se pudo aislar también el compuesto dinuclear.

El compuesto **8** se prepara mediante la misma estrategia utilizada para los compuestos **1-6**, pero con el precursor *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂.⁷⁹

1.3.2 Caracterización estructural.

La determinación de la estructura cristalina a partir de medidas de difracción de rayos X sobre monocristales de los compuestos **1** y **2** como sales de tetrafenilfosfonio, permitió confirmar la naturaleza *trans* de estos compuestos trinucleares.

Tabla 4. Datos cristalográficos correspondientes a los compuestos **1** y **2**.

	1	2
fórmula empírica	C ₁₄₄ H ₁₆₈ Fe ₂ N ₁₆ O ₁₈ P ₄ Ru	C ₁₅₂ H ₁₇₀ Fe ₂ N ₁₆ O ₁₁ P ₄ Ru
peso molecular	2747.59	2733.69
T (K)	100(2)	100(2)
longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
simetría de la celda	monoclínica	monoclínica
grupo espacial	C2	P2 ₁ /c
parámetros de celda		
a (Å)	24.275(2)	15.631(1)
b (Å)	23.162(2)	14.562(1)
c (Å)	14.6189(9)	32.643(3)
β (grados)	102.96(2)	91.24(1)
volumen (Å ³)	8010.2(11)	7428.4(10)
Z	2	2
densidad _{calc} (g/cm ³)	1.139	1.222
coef.abs. (mm ⁻¹)	0.373	0.398
índices finales (R1)	0.0833	0.0732
I>2σ(I) (wR2)	0.2123	0.1789
Índices (R1)	0.1137	0.1031
todos los datos (wR2)	0.2472	0.2021

Tabla 5. Ángulos y distancias de enlace correspondientes a los compuestos **1** y **2**.

1		2	
Distancias / Å	Ángulos / grados	Distancias / Å	Ángulos / grados
Ru-Fe 5.075 5.075	N_{Py}-Ru- N_{Py} 89.58	Ru-Fe 5.086 5.086	N_{tBuPy}-Ru- N_{tBuPy} 89.49
Ru-N_{Py} 2.106 2.106	89.58 90.42 88.93	Ru-N_{tBuPy} 2.102 2.098	89.49 90.51 90.51
2.060 2.123	N_{CN}-Ru-N_{Py} 89.58 89.58	2.102 2.098	N_{CN}-Ru-N_{tBuPy} 89.36 89.36
Ru-N_{CN} 2.017 2.017	88.93 88.93 91.07 91.07 90.43 90.43	Ru-N_{CN} 2.012 2.012	89.84 89.84 90.16 90.16 90.64 90.64
Fe-C_{ecuatoriales} 1.960 1.960 1.959 1.959 1.975 1.975 1.945 1.945	Ru-N-C_{CNpuente} 177.89 177.89 Fe-C-N_{CNpuente} 176.22 176.22 C-Fe-C_{CNecuatoriales} 89.87 89.87 90.63 90.63	Fe-C_{ecuatoriales} 1.945 1.945 1.950 1.950 1.953 1.953 1.957 1.957	Ru-N-C_{CNpuente} 174.44 174.44 Fe-C-N_{CNpuente} 175.49 175.49 C-Fe-C_{CNecuatoriales} 89.30 89.30 89.33 89.33
Fe-C_{axiales} 1.942 1.942	89.49 89.49 89.96 89.96	Fe-C_{axiales} 1.943 1.950	91.03 91.03 90.29 90.29
Fe-C_{puentes} 1.923 1.923	C-Fe-C_{CNax-CNec} 90.75 90.75 91.08 91.08 91.96 91.96 90.08 90.08	Fe-C_{puentes} 1.943 1.943	C-Fe-C_{CNax-CNec} 89.74 89.74 89.87 89.87 91.46 91.46 92.30 92.30
C-N_{cianuros ecuatoriales} 1.127 1.127 1.121 1.121 1.122 1.122 1.113 1.113	C-Fe-C_{CNpuente-CNec} 86.49 86.49 87.69 87.69 90.79 90.79 91.15 91.15	C-N_{cianuros ecuatoriales} 1.144 1.144 1.145 1.145 1.146 1.146 1.146 1.146	C-Fe-C_{CNpuente-CNec} 89.19 89.19 89.62 89.62 87.20 87.20 90.63 90.63
C-N_{axiales} 1.154 1.154	Fe-Ru-Fe 178.01	C-N_{axiales} 1.147 1.147	Fe-Ru-Fe 180.00
C-N_{puentes} 1.137 1.137		C-N_{puentes} 1.146 1.146	

En la tabla 4 se describe la información cristalográfica para los compuestos **1** y **2** mientras que en la tabla 5 se indican las distancias y ángulos de enlace más importantes.

La configuración lineal es evidente, como se aprecia en la figura 11 y se desprende de los ángulos Fe-Ru-Fe de 178.01° y 180.00° para los compuestos **1** y **2** respectivamente. No obstante, los ángulos Fe-C-N y Ru-N-C (respecto a los CN puente) se apartan ligeramente del ángulo ideal de 180° . La separación entre los centros metálicos de Fe es de $\sim 10 \text{ \AA}$ en ambos casos, siendo las distancias Fe-Ru simétricas. Los dos fragmentos de hexacianoferrato conservan un entorno octaédrico con una ligera compresión axial como se refleja en las distancias Fe-C de la tabla 5. Por otro lado, el rutenio central presenta una fuerte compresión axial dentro de un entorno octaédrico debido a la menor distancia entre el Ru y los N de los cianuros puente respecto de los N de las piridinas.

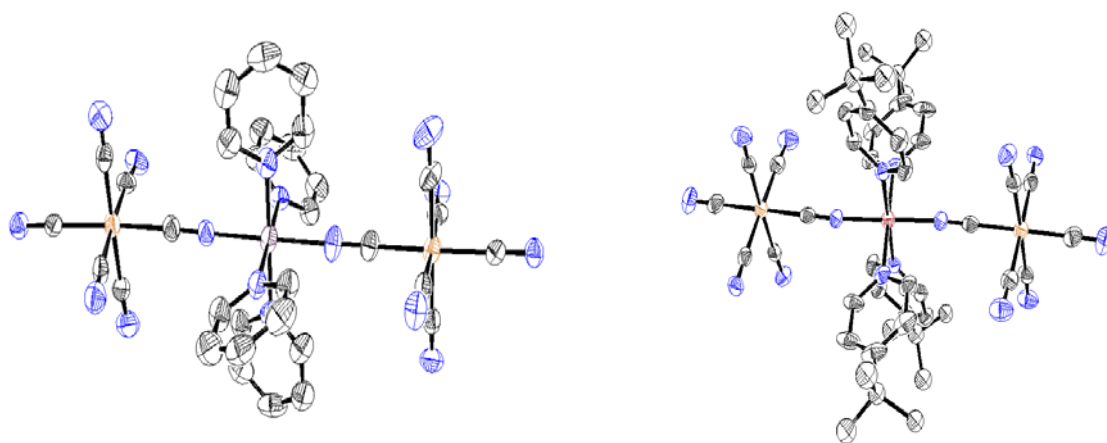


Figura 11. Estructura cristalina de los compuestos **1** (izq.) y **2** (der.) presentados como diagramas de ORTEP⁸⁰ con elipsoides de probabilidad del 50%.

Las piridinas adoptan la ya mencionada configuración de “aspas de ventilador”, siendo llamativo que, en el compuesto **2**, las mismas se encuentran coplanares de a pares en lugar de alternadas, como se observa en el compuesto **1** y en la gran mayoría de los compuestos *trans* tetrapiridinas de rutenio. El ángulo promedio en el cual se apartan del plano N-Ru-N es de 27° en el compuesto **1** y de 25° para el compuesto **2**. Estos valores son marcadamente inferiores a los encontrados en la mayoría de las tetrapiridinas de rutenio el cual es, en promedio, de 40° . Esto puede reflejar una preferencia por la interacción π de las piridinas con el orbital d de simetría π del rutenio, que se encuentra en el plano ecuatorial,

en detrimento de la interacción con los orbitales d, que se encuentran en la dirección del eje que contiene a los tres centros metálicos.

El rasgo más sobresaliente en estos compuestos, es la perfecta configuración eclipsada que presentan a lo largo del eje que une los tres centros metálicos como se aprecia en la figura 12.



Figura 12. Vista longitudinal de la estructura de los compuestos **1** y **2** evidenciando la configuración eclipsada.

La misma se puede interpretar en términos de la estructura electrónica, ya que esta configuración optimiza la interacción extendida de los orbitales de simetría π de los metales con los cianuros puente. Cabe mencionar que existe, al menos un ejemplo, en la literatura, de un compuesto trinuclear emparentado adoptando una configuración eclipsada y donde no existen evidencias de una interacción fuerte entre los centros metálicos.²⁶ Por lo tanto, la información estructural no es en todos los casos una prueba directa de la interacción entre los centros metálicos.

Ambas estructuras cristalinas poseen una alta cantidad de moléculas de solvente, en este caso agua y metanol, incorporando el compuesto **1**, 16 moléculas de metanol y 2 de agua por molécula de trímero y el compuesto **2**, 8 moléculas de metanol y 3 de agua. Si bien algunas de ellas se encuentran comprometidas en puentes de hidrógeno, la razón principal por la que se incorporan a la estructura cristalina es para ocupar los espacios libres en el cristal, confiriéndole estabilidad al mismo. En este sentido es razonable observar

menos moléculas de solvente en la estructura del compuesto **2**, dada la voluminosidad del sustituyente *tert*-butilo. Asimismo, este rol estructural de las moléculas de solvente explica la extrema inestabilidad de los mismos respecto a la pérdida de solvente.

La figura 13 muestra esta disposición de las moléculas de solvente en el cristal del compuesto **1**. Respecto a la ubicación de los trímeros en el cristal, se observa un perfecto alineamiento de los mismos, hallándose espaciados por capas de contraiones y moléculas de solvente como se muestra en la figura 14 para el caso del compuesto **2**. Esto deja a los centros de Ru de trímeros vecinos perfectamente aislados entre sí, a una distancia promedio de 15-16 Å.

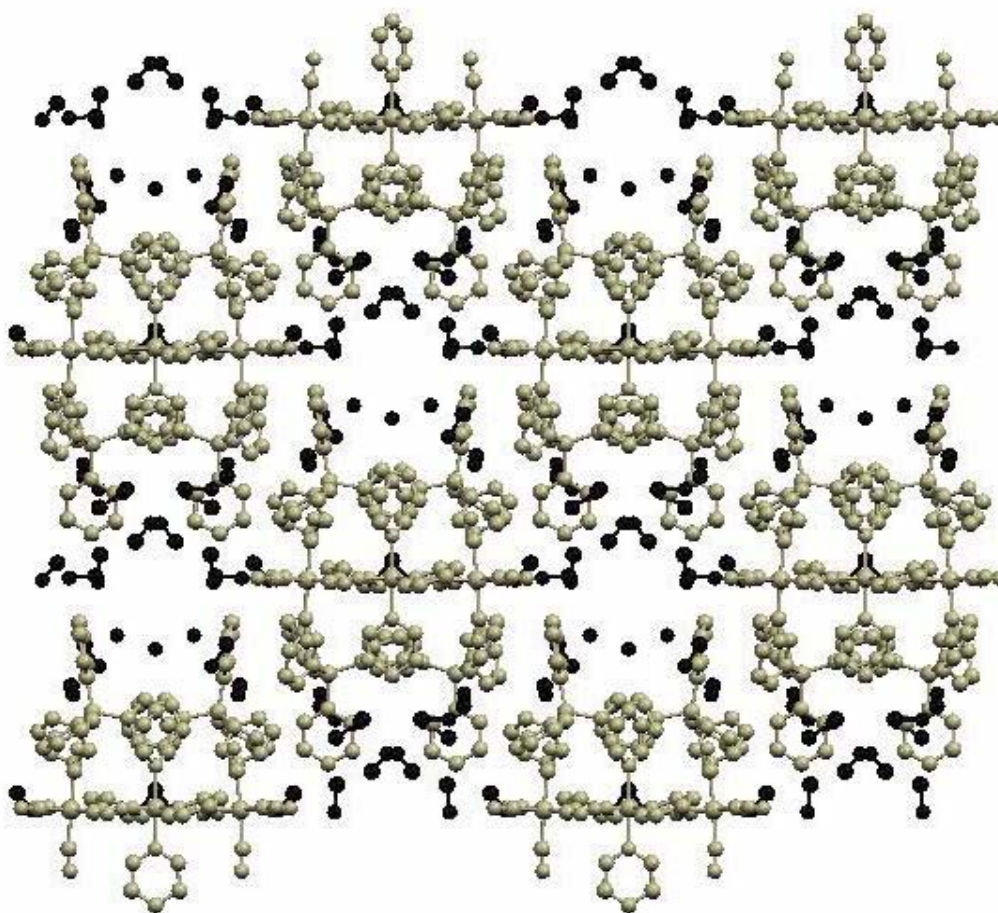


Figura 13. Disposición de las moléculas de solvente en el empaquetamiento cristalino del compuesto **1**.

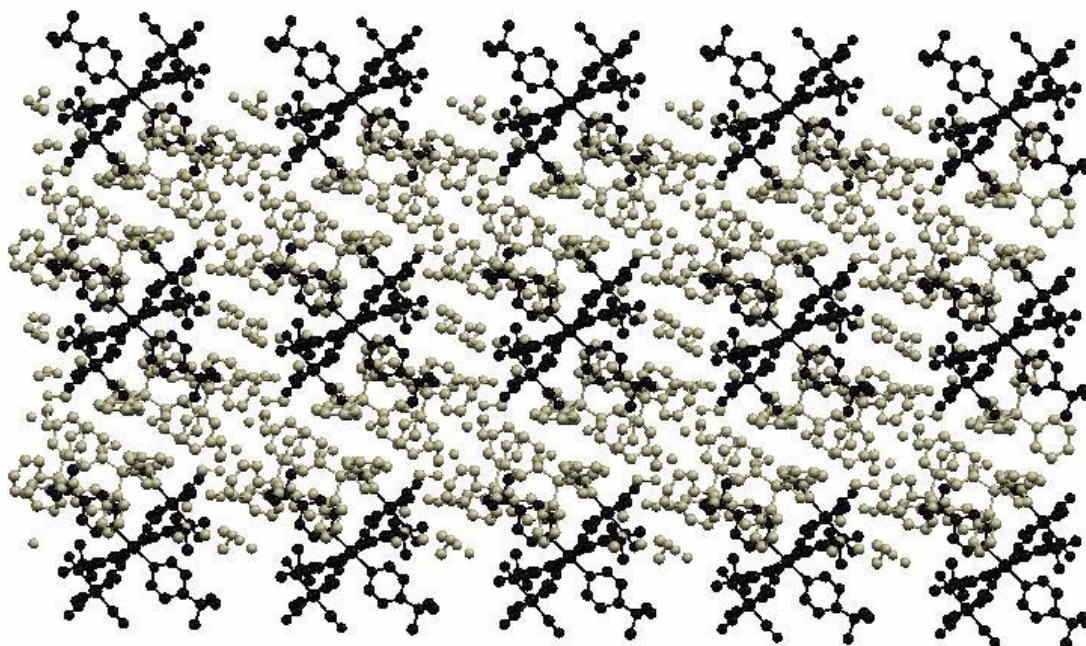


Figura 14. Disposición en capas de las moléculas trinucleares en el empaquetamiento cristalino del compuesto **2**.

Si bien una discusión detallada respecto a la estructura electrónica en estos compuestos y el grado de interacción entre los centros metálicos se realizará más adelante, se puede anticipar que la información estructural no es la mejor evidencia experimental que se puede obtener. Esto se debe a que las distancias relevantes en la interpretación del grado de interacción entre los metales como ser, la distancia Fe-C, la distancia C-N y la distancia Ru-N todas referidas al CN puente, no difieren significativamente de las halladas en los precursores monoméricos.^{69,81}

Lamentablemente no fue posible obtener monocristales de los compuestos **7** y **8**. En el caso del compuesto **7**, no quedan dudas que el compuesto mantiene una configuración *trans*, ya que no existen antecedentes que indiquen la isomerización del precursor de rutenio, *trans*-Ru(Py)₄(CN)₂, bajo ninguna circunstancia.²⁷ Algo similar ocurre con el compuesto **8**, ya que es ampliamente conocida la estabilidad termodinámica de los *cis*-Ru(bpy)₂X₂ respecto a los isómeros *trans*.⁸² La evidencia espectroscópica y electroquímica que se describe mas adelante confirma estas afirmaciones.

Tampoco se han podido obtener monocristales de los compuestos que contienen Cr y Co, sin embargo, su estrecha relación con los compuestos **1** y **2** y el hecho de ser obtenidos por el mismo procedimiento sintético, no dejan dudas de su naturaleza lineal.

Dado que el compuesto que contiene Co(III) es diamagnético, por poseer una configuración d^6 de bajo spin, es posible utilizar la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) para confirmar su disposición espacial. Tal como se espera para una geometría lineal, se observa un único tipo de 4-metoxipiridina en el RMN - ^1H del compuesto **6**. Esto se refleja en el típico patrón de las piridinas *para* sustituidas, que consiste en un par de dobletes en la región aromática.

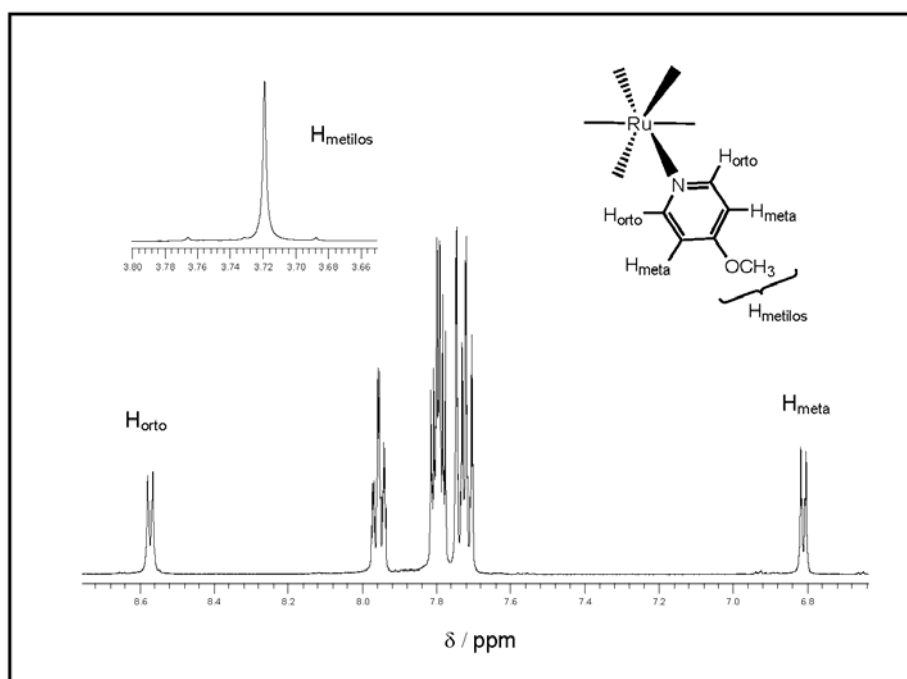


Figura 15. Espectro de RMN - ^1H en CD_3OD del compuesto **6**.

La figura 15 muestra el RMN ^1H (500 MHz) medido en metanol. El conjunto de las señales sin asignar entre 7.5 y 8 ppm corresponde a los protones de los fenilos de los contraiones de tetrafenilfosfonio, cuya integración permite confirmar la carga tetravalente de estos compuestos aniónicos. Esta información espectroscópica, revela que la estructura lineal de los compuestos **1-6** se conserva en solución.

1.3.3 Propiedades electroquímicas.

1.3.3.1 Compuestos con Fe.

El comportamiento electroquímico de esta serie de compuestos posee como punto común, la presencia de un proceso de oxidación reversible por un electrón correspondiente a la cupla Ru(III)/Ru(II) en la región entre 0.5 y 1.2 V.

Luego, dependiendo de la naturaleza de los metales terminales, se observan procesos redox reversibles para el caso del Fe y procesos químicamente irreversibles para el caso donde los metales terminales son Cr y Co. El caso del compuesto **7** es particular dada la orientación diferente del cianuro puente y se estudiará por separado.

Para facilitar el análisis es útil agrupar los compuestos según la naturaleza de los metales terminales. De esta forma se desarrolla en forma separada el comportamiento electroquímico de los compuestos que contienen Fe, **1-3**, **7** y **8**, de los compuestos que contienen Cr, **4** y **5** y del compuesto que contiene Co, **6**.

Tabla 6. Potenciales redox medidos en agua para los compuestos trinucleares conteniendo Fe.

Compuesto	$E_{1/2} \text{ Ru}^{\text{III/II}}$ V (ΔE_p / mV)	$E_{1/2} \text{ Fe}^{\text{III/II}}$ V (ΔE_p / mV)	$\Delta E_{1/2} \text{ Fe}^{\text{III/II}}$ mV
1	0.81 (70)	0.23 (90) 0.095 (80)	135
2	0.69 (70)	0.23 (80) 0.032 (84)	198
3	0.59 (80)	0.22 (100) -0.044 (112)	264
7	0.91 (80)	0.044 (79)	<80
8	0.77 (71)	0.23 (81)	<80

En la figura 16 se presentan las voltametrías cíclicas de los compuestos del primer grupo, todas ellas medidas en agua. La separación entre E_{pa} y E_{pc} así como la relación unitaria entre I_{pa} e I_{pc} confirman la naturaleza reversible de los procesos redox sobre el Ru y el Fe (tabla 6).

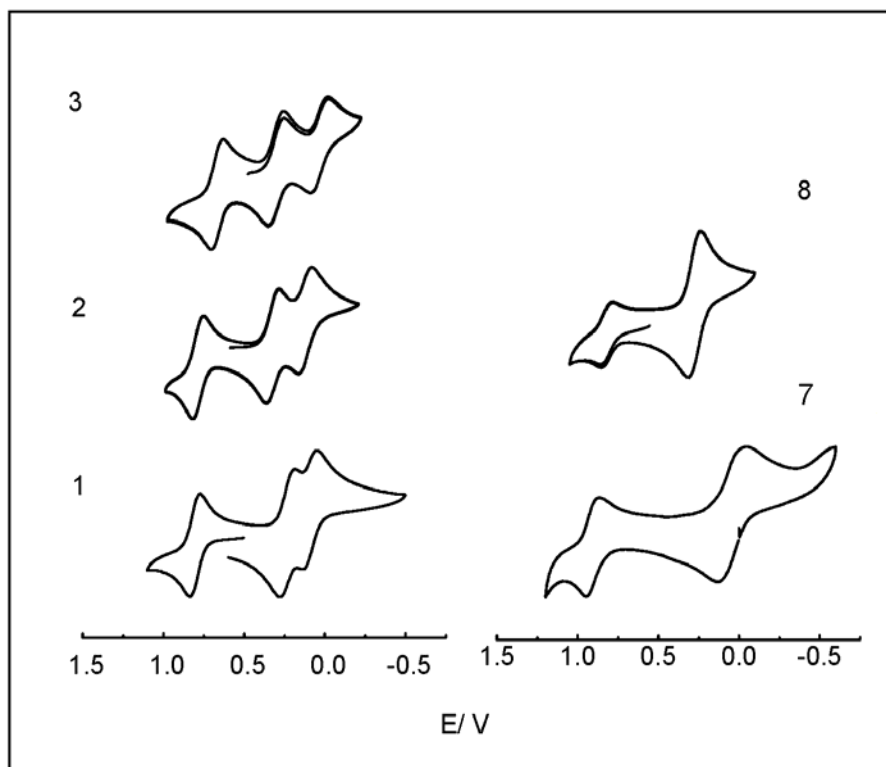


Figura 16. Voltametría cíclica en agua de los compuestos trinucleares conteniendo Fe.

En el caso de los compuestos **1-3**, que componen una familia entre sí, se puede observar que el potencial de media onda correspondiente a la cupla Ru(III)/Ru(II) disminuye al aumentar la basicidad de las piridinas coordinadas al centro metálico de Ru (tabla 6). Esto es similar a lo que se observa en la serie de compuestos *trans*-RuL₄Cl₂ (sección 1.2.2.1).

La diferencia entre los potenciales de media onda al cambiar el tipo de piridina correlaciona muy bien con la diferencia que existe entre los parámetros de Lever de las

mismas. De este modo, el potencial redox del centro metálico de rutenio queda modulado por la basicidad de las piridinas.

Es interesante notar la diferencia que existe entre el potencial redox correspondiente a la cupla de Ru para los compuestos **1** y **7**, que son isómeros entre sí, difiriendo sólo en la orientación del puente cianuro. Esta diferencia es un reflejo de la asimetría del cianuro como ligando, siendo aceptor del lado del carbono y donador del lado del nitrógeno. Si se compara el $E_{1/2}$ del compuesto **7** con el del compuesto precursor *trans*-Ru(Py)₄(CN)₂, el cual vale 0.84 V,⁶⁸ se notará que es superior en 100 mV, indicando que la coordinación al fragmento {Fe^{III}(CN)₅}, del N terminal del cianuro en el diciano compuesto, estabiliza el estado de oxidación Ru(II).

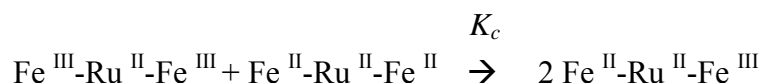
Respecto al compuesto **8**, considerando que el precursor monomérico de rutenio, *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ tiene un potencial redox que se ajusta rigurosamente a los parámetros de Lever,⁸³ y empleando el valor aproximado que se puede extraer para el hexacianoferrato del compuesto **1** (0 V), el potencial encontrado es razonable (0.71 V) y comparable al del compuesto con piridinas.

La característica más sobresaliente en el comportamiento electroquímico de estos compuestos, se encuentra en la región que corresponde a los procesos redox que se asignan a la cupla Fe(III)/Fe(II).

En el caso de la familia de compuestos **1-3**, se observa la presencia de dos procesos redox centrados en los Fe, indicando la estabilidad del compuesto de valencia mixta Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III} respecto a su desproporción para dar Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III} y Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}. Este hecho no se observa para el caso de los compuestos **7** y **8**, donde no se distingue la existencia de dos procesos separados para la reducción del Fe(III) a Fe(II).

Los valores del potencial de media onda para las cuplas Fe(III)/Fe(II) en los compuestos **1-3**, se encuentran, en el caso del agua, por encima y por debajo del valor que corresponde al hexacianoferrato libre, el cual es de 0.15 V.⁸⁴

Haciendo un análisis más profundo para los compuestos **1-3**, se observa que la separación entre los potenciales de media onda para la reducción de los hierros aumenta a medida que aumenta la basicidad de las piridinas coordinadas al rutenio, o dicho de otra forma, a medida que disminuye el potencial de media onda para la cupla Ru(III)/Ru(II). La magnitud de la diferencia de potenciales se corresponde con la magnitud de la constante de equilibrio para la reacción de comproporción descrita por la siguiente ecuación,



Al disminuir el potencial redox del rutenio central, se acerca al potencial redox correspondiente al hierro, es decir se nivelan las energías del donador y del aceptor, lo cual redundará en un incremento del grado de mezcla entre los mismos. Esta problemática referida a la interacción entre los metales en estos compuestos trinucleares será abordada con detalle en el capítulo 3.

Se puede adelantar que en el caso de los compuestos **7** y **8**, donde no es estable el compuesto de valencia mixta, existen dos factores claves que los distinguen respecto a los compuestos **1-3**: en un caso la orientación del cianuro puente y en el otro la configuración no lineal entre los centros metálicos.

Tabla 7. Potenciales redox medidos en diferentes solventes para los compuestos **1-3**.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2} \text{Ru}^{\text{III/II}} / \text{V} (\Delta E_p / \text{mV})$	$E_{1/2} \text{Fe}^{\text{III/II}} / \text{V} (\Delta E_p / \text{mV})$	
1	agua	0.81 (70)	0.23 (90)	0.095 (80)
	metanol	0.87 (80)	-0.19 (70)	-0.31 (70)
	acetonitrilo	0.90 (70)	-0.60 (60)	-0.69 (50)
2	agua	0.69 (70)	0.23 (80)	0.032 (84)
	metanol	0.79 (100)	-0.15 (116)	-0.29 (120)
	acetonitrilo	0.73 (70)	-0.62 (50)	-0.73 (60)
3	agua	0.59 (80)	0.22 (100)	-0.044 (112)
	metanol	0.65 (80)	-0.212 (80)	-0.382 (90)
	acetonitrilo	0.63 (90)	-0.63 (70)	-0.73 (70)

Dada la naturaleza de los fragmentos terminales de estos compuestos, es conveniente analizar qué ocurre con el comportamiento electroquímico al modificar el solvente. En particular, es interesante investigar la estabilización del compuesto de valencia mixta o lo que es lo mismo, como se modifica la separación de los potenciales de reducción para los procesos centrados en los hierros terminales. Está muy bien establecida la interacción específica en la que están involucrados los cianuros coordinados a los centros metálicos con el solvente⁸⁵ y su correlación con la capacidad aceptoras del mismo a través del número aceptor de Gutmann (NA).^{84,86} Como ha sido mostrado hace varios años, el potencial de media onda para el proceso Fe(III)/Fe(II) de los fragmentos cianurados disminuye junto con la disminución de la capacidad aceptoras, y por ende del NA del solvente⁸⁷ como se observa en la figura 17 y en la tabla 7.

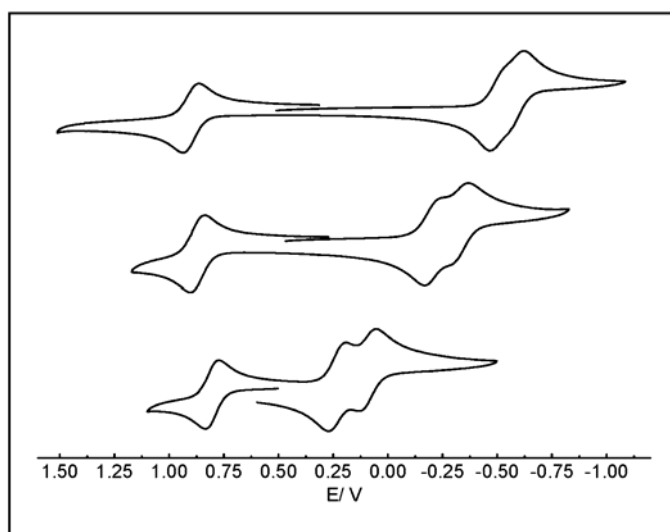


Figura 17. Voltametría cíclica del compuesto **1** en diferentes solventes. De arriba a abajo: acetonitrilo (NA, 18.9), metanol (NA, 41.3) y agua (NA, 54.8).

Queda claro a partir de estas observaciones, que el solvente es importante en la modulación de la estabilidad del compuesto de valencia mixta Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}, como se manifiesta en la dependencia del $\Delta E_{1/2}$ Fe^{III/II} con la capacidad aceptoras del mismo (fig. 18). En este caso se produce el mismo efecto que al modificar el potencial redox del Ru central, pero ahora debido a la modulación del potencial redox sobre los Fe terminales.

Al aumentar la capacidad aceptoras del solvente y por lo tanto aumentar el potencial redox del sitio aceptor se acercan los niveles de energía del sitio aceptor y del donador, en este caso. El máximo valor para K_c se observa en agua, que posee la mayor capacidad aceptoras dentro de los solventes utilizados.

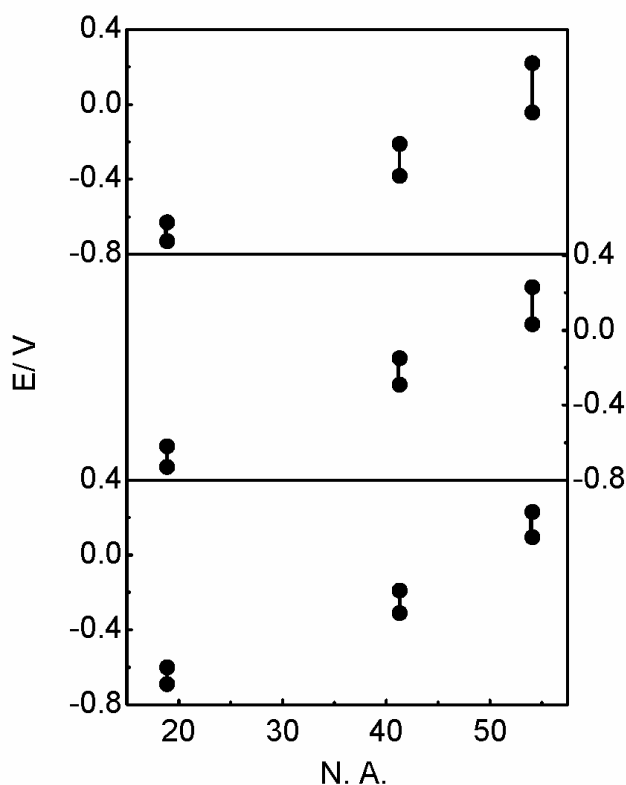


Figura 18. Correlación del E° de las cuplas Fe(III)/Fe(II) en los compuestos 1 (abajo), 2 (medio) y 3 (arriba) con el número aceptor del solvente.

El compuesto 7 se ha excluido del análisis precedente debido a que las cuplas redox sobre los Fe terminales son químicamente irreversibles. Esto no es sorprendente ya que está bien establecida la labilidad del fragmento $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{X}\}$ respecto a la sustitución del sexto ligando X, que se ve notablemente incrementada cuando se halla en solventes orgánicos.^{78,88,89} Esto justifica la irreversibilidad observada en los experimentos de voltametría cíclica, al reducir el compuesto en dichos solventes (fig. 19), no observada en

agua para similares velocidades de barrido. Se puede notar que en solventes de menor número aceptor, la labilidad se incrementa, reflejándose en una mayor irreversibilidad del proceso electroquímico. En acetonitrilo, no se observa la onda de retorno mientras que en un solvente intermedio como metanol, se observa el proceso anódico al invertir la dirección del barrido. No obstante, existe cierto grado de disociación ya que las corrientes de pico anódica y catódica no son coincidentes y se observa un proceso redox correspondiente al producto de disociación.

Debido a este fenómeno de irreversibilidad no es posible realizar un análisis más detallado del efecto del solvente. No obstante, se observa que el potencial de reducción sigue la tendencia esperada, haciéndose más negativo con la disminución de la capacidad aceptoras del solvente.

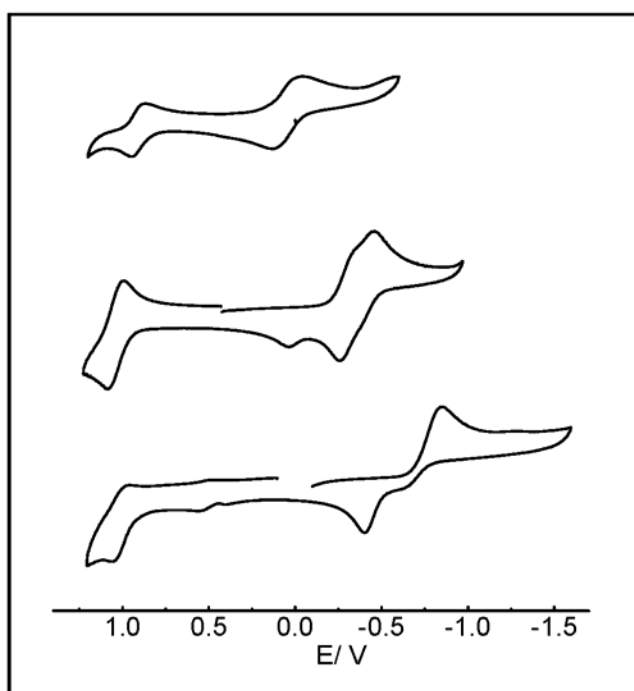


Figura 19. Voltametría cíclica en diferentes solventes del compuesto 7. De arriba abajo: agua, metanol y acetonitrilo.

1.3.3.2 Compuestos con Cr.

Los compuestos **4** y **5**, ambos conteniendo Cr como metales terminales, exhiben un proceso catódico químicamente irreversible. El mismo es independiente del solvente a diferencia de lo que se observa para el compuesto **7**. Es conocida la labilidad del hexacianocromato (III) al ser reducido por un electrón.^{90,91} Los productos de reducción sufren la pérdida inmediata de un cianuro y luego continúan disociando el resto de los mismos. Los compuestos trinucleares **4** y **5** no son la excepción a este comportamiento y ambos presentan una reducción químicamente irreversible (fig. 20).

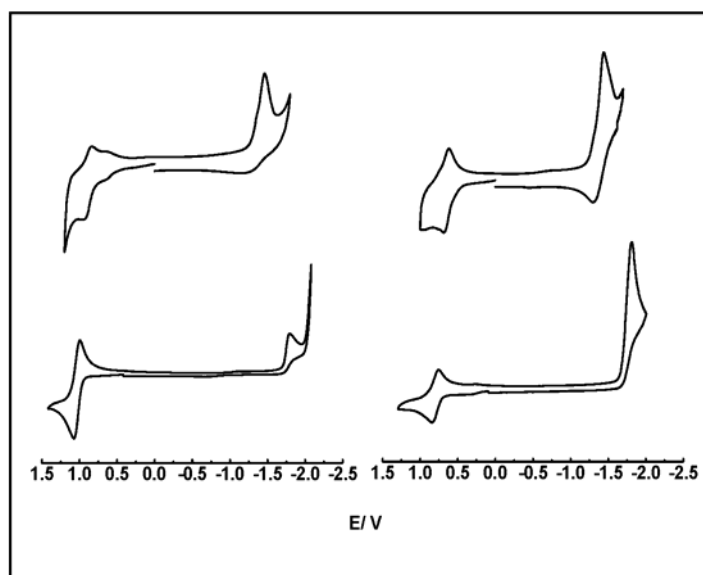


Figura 20. Voltametría cíclica de los compuestos **4** (izq.) y **5** (der.) en agua (arriba) y acetonitrilo (abajo).

No obstante la irreversibilidad química del proceso redox, se puede observar la dependencia del potencial de reducción con el solvente, ajustándose la misma a lo ya establecido para los compuestos cianurados, es decir la estabilización del estado de oxidación +2 respecto al +3 al aumentar la capacidad aceptoras del solvente. En la tabla 8 se reúnen los datos electroquímicos medidos en diferentes solventes.

Tabla 8. Potenciales redox medidos en diferentes solventes para los compuestos **4** y **5**.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2} \text{ Ru}^{\text{III/II}} / \text{V} (\Delta E_p / \text{mV})$	$E_{\text{irr. Cr}^{\text{III/II}}} / \text{V}$
4	agua	0.87 (70)	-1.46
	metanol	1.02 (100)	-
	acetonitrilo	1.03 (80)	-1.79
5	agua	0.62 (70)	-1.44
	metanol	0.75 (110)	-
	acetonitrilo	0.80 (90)	-1.81
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	agua	-	-1.34
	acetonitrilo	-	-1.81

Se puede observar, que al igual que ocurre con los compuestos que contienen Fe como metal terminal, el potencial redox correspondiente al proceso Ru(III)/Ru(II) está fuertemente modulado por la naturaleza de las piridinas coordinadas al metal central.

Respecto a los potenciales de reducción irreversible sobre los cromos, los mismos no se apartan demasiado del que se observa para el $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Si se comparan los valores para el potencial de media onda de la cupla Ru(III)/Ru(II) con los correspondientes a los homólogos conteniendo Fe, se observa que en todos los casos el mismo es entre 100-150 mV superior, sugiriendo la influencia del hexacianometalato sobre el mismo. Esto se discutirá más adelante luego de abordar el análisis de la espectroscopía electrónica.

1.3.3.3 Compuesto con Co.

Queda por analizar la electroquímica del compuesto **6**, conteniendo cobalto, que a diferencia de los anteriores, es diamagnético. El hecho que no se haya preparado algún otro miembro de la familia respecto al sustituyente piridínico, se debe a que este compuesto con

cobalto se ideó con el fin primordial de corroborar la configuración lineal de esta clase de compuestos trinucleares mediante la técnica de RMN, como se mostró anteriormente.

Tabla 9. Potenciales redox medidos en diferentes solventes del compuesto **6**.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2} \text{ Ru}^{\text{III/II}} / \text{V} (\Delta E_p / \text{mV})$	$E_{\text{irr. Co}^{\text{III/II}}} / \text{V}$
6	agua	0.54 (70)	-
	metanol	0.67 (100)	-
	acetonitrilo	0.63 (80)	-1.81
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	acetonitrilo	-	-1.79

Las medidas de voltametría cíclica muestran un comportamiento similar al observado para los compuestos de Cr, ya que la irreversibilidad química del Co(III) frente a la reducción también está perfectamente establecida (fig. 21).^{92,93}

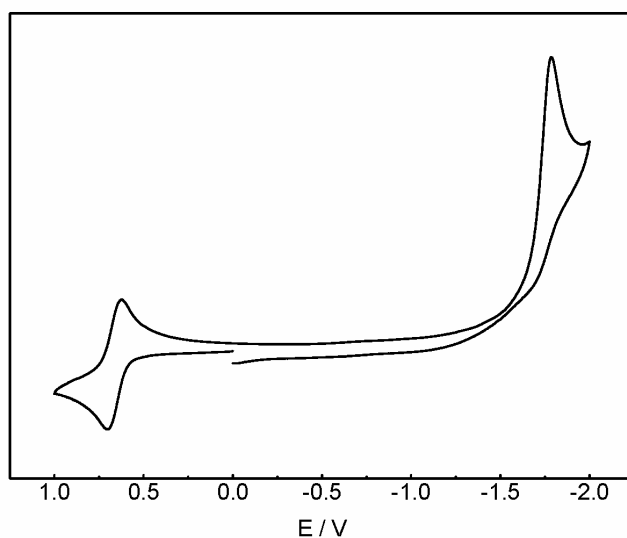


Figura 21. Voltametría cíclica del compuesto **6** en acetonitrilo.

La tabla 9 muestra que los potenciales correspondientes al proceso Ru(III)/Ru(II) son similares a los que se observan en el compuesto análogo conteniendo Fe. El potencial de reducción irreversible para el proceso Co(III)/Co(II) es prácticamente idéntico al que se observa en el hexacianocobaltato(III) al igual que ocurre en el caso de los compuestos conteniendo Cr (tabla 9).

1.3.4 Espectroscopía electrónica.

El espectro electrónico de esta serie de compuestos trinucleares se encuentra dominado por transiciones de transferencia de carga. Las mismas están bien separadas en la mayoría de estos compuestos en dos grupos diferentes. Por un lado, transferencias de carga de metal a ligando, TCML, que involucran al Ru central como grupo donador y a los ligandos piridínicos coordinados al mismo, y que se observan también en los monómeros precursores como ya se discutió. Por otro lado, transferencias de carga entre sitios metálicos o transferencias de carga de metal a metal, TCMM, que involucran al Ru central como grupo donador y a los metales terminales como grupo aceptor. Estas últimas son características de estos compuestos trinucleares y son típicas en compuestos que contienen más de un centro metálico con diferentes estados de oxidación accesibles y conectados entre sí por algún tipo de ligando puente.³⁴

En el caso del compuesto **6**, no se observa este último tipo de transición, hecho que será debidamente racionalizado más adelante (sección 1.3.4.3).

Las bandas de TCML se encuentran en la región UV-visible del espectro, mientras que las bandas de TCMM abarcan desde la región UV-visible del espectro hasta el infrarojo cercano dependiendo de la naturaleza del metal terminal.

Se comenzará el análisis, al igual que se hizo para el estudio de las propiedades electroquímicas, por los compuestos que contienen Fe como metal terminal y luego se analizará los que contienen Cr. Finalmente se abordará el compuesto que contiene Co, explicando la ausencia de la TCMM.

1.3.4.1 Compuestos con el motivo $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$.

1.3.4.1.1 Resultados experimentales.

Como ya se anticipó, el rasgo característico de estos compuestos es la presencia de una banda muy intensa que se asigna como TCMM, y que aparece en la región del espectro que abarca el último segmento de la radiación visible hasta el infrarojo cercano, dependiendo de la naturaleza de la esfera de coordinación del rutenio central y del solvente.

Tabla 10. Datos espectroscópicos en diferentes solventes de los compuestos trinucleares conteniendo Fe.

Compuesto	solvente	TCML	TCMM
		$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
1	agua	29.1 (27500)	7.6 (8100)
	metanol	27.9 (22300)	10.2 (4900)
	etanol	27.3 (22400)	10.8 (4200)
	acetonitrilo	26.8 (21700)	13.1 (2500)
	dimetilacetamida	25.8 (25800)	14.3 (2200)
2	agua	29.0 (26600)	6.9 (8900)
	metanol	27.8 (24800)	9.4 (5400)
	etanol	27.1 (24700)	10.1 (4800)
	acetonitrilo	26.6 (26600)	12.5 (2900)
	dimetilacetamida	25.5 (28200)	13.7 (2300)
3	agua	30.1 (22400)	6.3 (9900)
	metanol	29.6 (20900)	8.7 (5900)
	etanol	29.1 (20500)	9.4 (5100)
	acetonitrilo	28.1 (19600)	12.0 (2900)
	dimetilacetamida	26.8 (21900)	13.1 (2500)
7	agua	29.9 (14500)	12.0 (5900)
	metanol	28.5 (17700)	14.5 (5400)
	etanol	27.9 (17800)	15.2 (5200)
	acetonitrilo	27.8 (17800)	17.5 (4200)
	dimetilacetamida	25.8 (20100)	18.8 (3800)
8	agua	22.0 (7300)	8.4 (4600)
		30.7 (8300) ^a	
	metanol	20.7 (9200)	11.1 (3600)
		29.9 (10200)	
		20.6 (9500)	
	etanol	29.8 (10800)	12.0 (5900) ^a
		20.1 (9500)	
acetonitrilo	29.1 (10900)	14.4 (2300) ^a	
dimetilacetamida	19.4 (11100)	15.2 (2800) ^a	
	28.6 (11700)		

^a bandas superpuestas, aparecen como hombros.

Por otro lado, en la región UV-visible se encuentra una banda intensa que corresponde a la transferencia de carga de metal al ligando característica del fragmento central de rutenio de los compuestos trinucleares.^{68,83}

En la tabla 10 se agrupan los datos espectroscópicos para esta serie de compuestos, mientras que la figura 22 ilustra el aspecto general del espectro electrónico, en este caso medido en metanol.

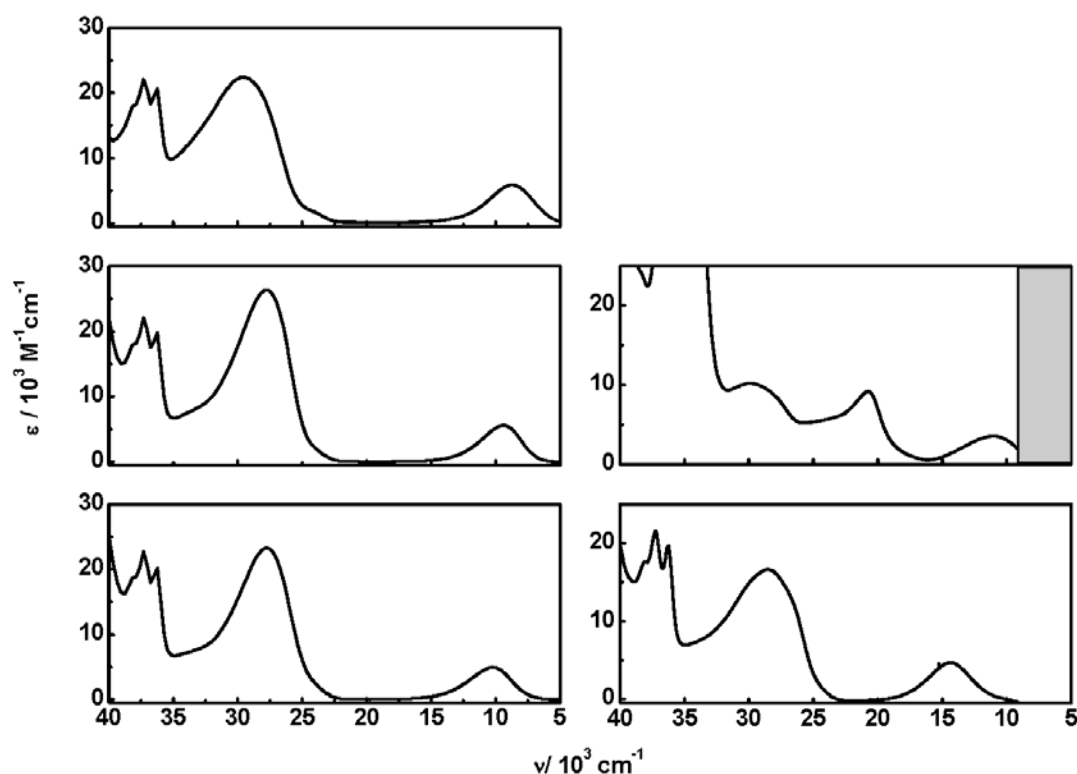


Figura 22. Espectros electrónicos medidos en metanol de los compuestos **1, 2, 3** (izq. de abajo hacia arriba) y **7 y 8** (der. abajo hacia arriba).

Se observa para el caso de los compuestos **1-3** que la energía de la banda de TCML está vinculada a la naturaleza del sustituyente sobre las piridinas coordinadas al rutenio, desplazándose hacia mayores energías a medida que la piridina se vuelve menos aceptoras. Este mismo comportamiento se había encontrado en la familia de compuestos *trans*-RuL₄Cl₂. El corrimiento de esta banda al modificar el solvente refleja la interacción de los fragmentos cianurados terminales con el rutenio central. Los mismos se vuelven más

donores al disminuir la capacidad aceptoras del solvente como se puede comprobar al observar el corrimiento al rojo de la energía de esta TCML, $\sim 26 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, en dimetilacetamida de NA 13.6 respecto al valor en agua, $\sim 30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, de NA 54.1. Es importante destacar que este efecto no es muy pronunciado debido a que el Fe se encuentra en su estado de oxidación +3, en el cual los cianuros poseen sólo una moderada interacción con el solvente.

Es interesante notar que en el caso del compuesto **7**, el pequeño corrimiento de la banda de TCML a mayores energías respecto de su isómero, el compuesto **1**, refleja la mayor capacidad aceptoras del cianuro al coordinar por el carbono, respecto a la situación en la que coordina por el nitrógeno, que es la que corresponde al caso del compuesto **1**.

La existencia de más de una transición de TCML en el caso del compuesto **8** se debe a la presencia del cromóforo 2,2'-bipiridina, que posee más de un orbital aceptor. El efecto del solvente sobre estas transiciones sigue el mismo comportamiento que en los compuestos anteriores.

La intensa transición que se observa hacia la zona del IR cercano que corresponde a transferencias de carga entre los metales merece mayor atención.

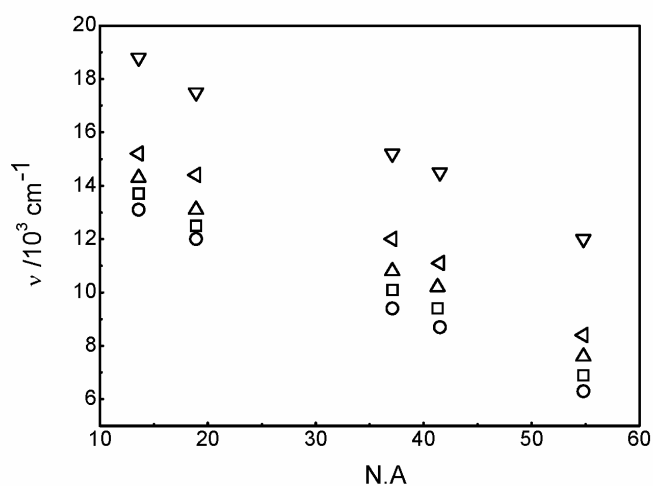


Figura 23. Correlación entre la energía de la TCMM y el número aceptor del solvente para los compuestos **1** (Δ), **2** (□), **3**, (O), **7** (∇) y **8** (◁).

Las evidencias espectroscópicas para la asignación de esta banda como una transferencia de carga desde el Ru al Fe van mas allá de la ausencia de la misma en el espectro electrónico de los precursores monoméricos: esta banda desaparece al oxidar por

un electrón de Ru(II) a Ru(III) y se desplaza en energía al modificar el sustituyente sobre las piridinas coordinadas al rutenio central, hecho que confirma al mismo como donador. Asimismo, la energía de la misma correlaciona muy fuertemente con el NA del solvente (figura 23) lo que establece a los Fe terminales como los centros aceptores de dicha TC. El mismo valor de la pendiente, en esta correlación, para los compuestos en cuestión, indica que sólo el número de cianuros expuestos al solvente controla el impacto de este sobre la estructura electrónica.⁸⁵

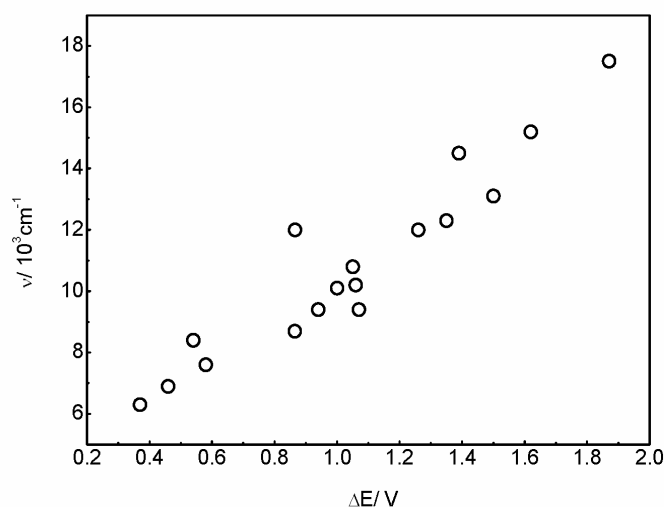


Figura 24. Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de potenciales redox del donador y el aceptor en la serie de compuestos trinucleares que contienen Fe.

Se puede observar una clara correlación de la energía de la TCMM en esta serie de compuestos trinucleares, con la diferencia en los potenciales de reducción para las cuplas que involucran al aceptor y al donador de la misma (figura 24). Dado que en el caso de los compuestos **1-3** y **8**, el potencial para la primera reducción es esencialmente idéntico, lo que modula la energía de la transición intermetálica es el potencial para la oxidación del rutenio central el cual, como ya vimos, está controlado por el tipo de piridina.

El punto siguiente es preguntarse qué ocurre con la intensidad de esta transferencia de carga en esta serie de compuestos. Si bien los valores de absorptividad molar para la misma muestran una correlación con la energía, cualquier análisis sobre la intensidad de

una transición electrónica debe basarse en el cuadrado de la integral del momento de transición:⁹⁴

$$\mu^2 = \langle \Psi_e | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle^2 = \frac{4 \cdot 10^{-4} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}_{\max}}$$

La figura 25 muestra la correlación entre la energía de la TCMM y el momento de transición al cuadrado, vinculado a la intensidad integrada de la banda.

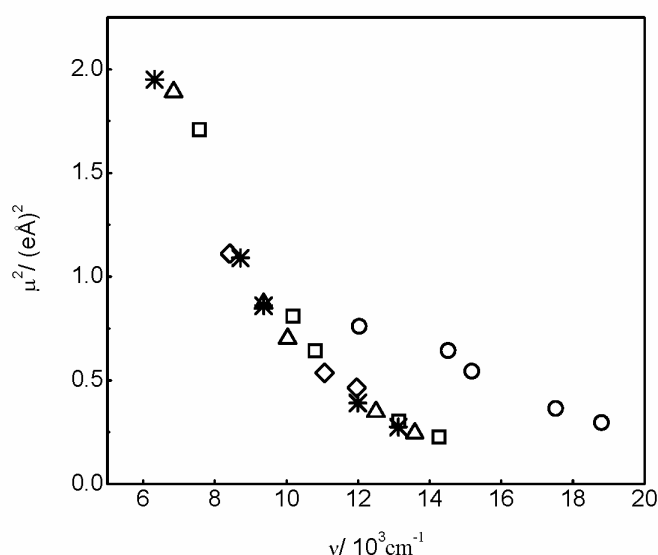


Figura 25. Correlación entre la energía de la TCMM y el momento de transición al cuadrado para los compuestos **1** (□), **2** (Δ), **3** (*), **7** (O) y **8** (◇).

Puede observarse como, nuevamente, al conservarse el fragmento hexacianoferrato como bloque terminal en estos compuestos trinucleares y por lo tanto definirse la orientación del cianuro puente, existe una muy estrecha correlación entre la intensidad y la energía de la transición electrónica que corresponde al proceso Ru(II) → Fe(III).

Hay que recordar que la energía de la transición se modula a través de cambios en la capacidad aceptoras del solvente y cambios en la esfera de coordinación del rutenio central, a través de los sustituyentes sobre las piridinas coordinadas al mismo.

Al cambiar la naturaleza del cianuro puente, en este caso invirtiendo su orientación, en el compuesto **7**, se observa un comportamiento claramente distinto al resto de los trímeros en estudio, observándose un aumento muy suave en la intensidad de la TCMM al disminuir la energía de la misma, en contraste con el pronunciado aumento que se observa en el resto de los miembros de esta serie.

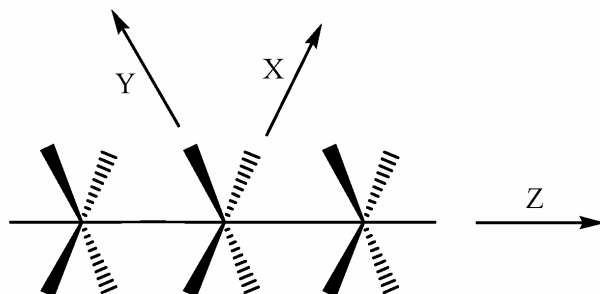
Debido a que la forma de estas bandas se aparta bastante de la que corresponde a una banda gaussiana, el ancho a media altura de la misma, $\Delta\nu_{1/2}$, pierde un poco de validez como parámetro de análisis respecto al grado de delocalización existente entre los centros metálicos, hecho que estudiaremos en el capítulo 3. No obstante, los anchos a media altura de la TCMM en estos compuestos son muy similares entre ellos con un valor promedio de 4000 cm^{-1} observándose sólo un incremento del mismo en el compuesto **8**, que posee una configuración no lineal y que vale en promedio 5000 cm^{-1} .

1.3.4.1.2 Análisis de simetría y asignación de las transiciones observadas.

Luego de presentar las características más significantes de la transferencia de carga metal-metal, se dará una interpretación orbitalaria a la misma. Para ello se hará uso de herramientas de simetría aplicadas al estudio espectroscópico.⁹⁵

Se comenzará analizando la familia de compuestos **1-3**. En base a la estructura obtenida a partir de las medidas de rayos X, se puede mostrar que la simetría puntual de estos compuestos corresponde al grupo D_4 . En el caso del compuesto **2**, donde se observa una disposición de los anillos piridínicos inusual, la simetría es menor y corresponde al grupo C_4 . De todas formas, se realizará todo el análisis bajo la simetría D_4 ya que los orbitales de relevancia espectroscópica corresponden a la representación irreducible E, la cual permanece como tal al disminuir la simetría a C_4 .

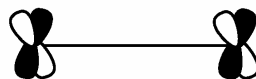
El análisis se concentra en los orbitales de frontera relevantes a la TCMM: los mismos son los orbitales d del Ru central, los orbitales d de los Fe terminales y los orbitales de simetría π de los CN puente. Dentro de este grupo, no se considerarán los orbitales de simetría σ de los metales, ya que se encuentran a energías muy elevadas, debido a la fuerte interacción con los ligandos. Se adopta como eje z de coordenadas el eje principal de rotación C_4 de la molécula:



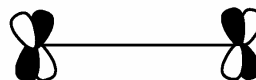
Para simplificar el análisis es conveniente adoptar combinaciones lineales adaptadas por simetría (CLAS) tanto para los orbitales d del Fe como para los orbitales π de los cianuros puente.

En el caso del Fe se obtienen los siguientes orbitales adaptados por simetría (entre paréntesis se indica la representación irreducible a la cual pertenecen los mismos):

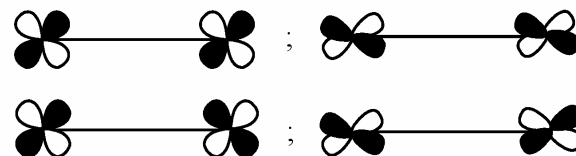
$$\Psi(B_1) \propto d_{xy} \text{ Fe1} + d_{xy} \text{ Fe2}$$



$$\Psi(B_2) \propto d_{xy} \text{ Fe1} - d_{xy} \text{ Fe2}$$

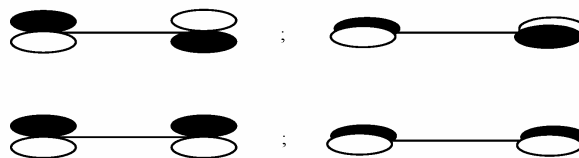


$$\Psi_1(E) \propto \{d_{xz} \text{ Fe1} + d_{xz} \text{ Fe2} ; d_{yz} \text{ Fe1} + d_{yz} \text{ Fe2}\}$$



Para los orbitales π de los cianuros puente las CLAS son las siguientes:

$$\Psi_1(E) \propto \{\pi_{xz}CN1 - \pi_{xz}CN2 ; \pi_{yz}CN1 - \pi_{yz}CN2\}$$



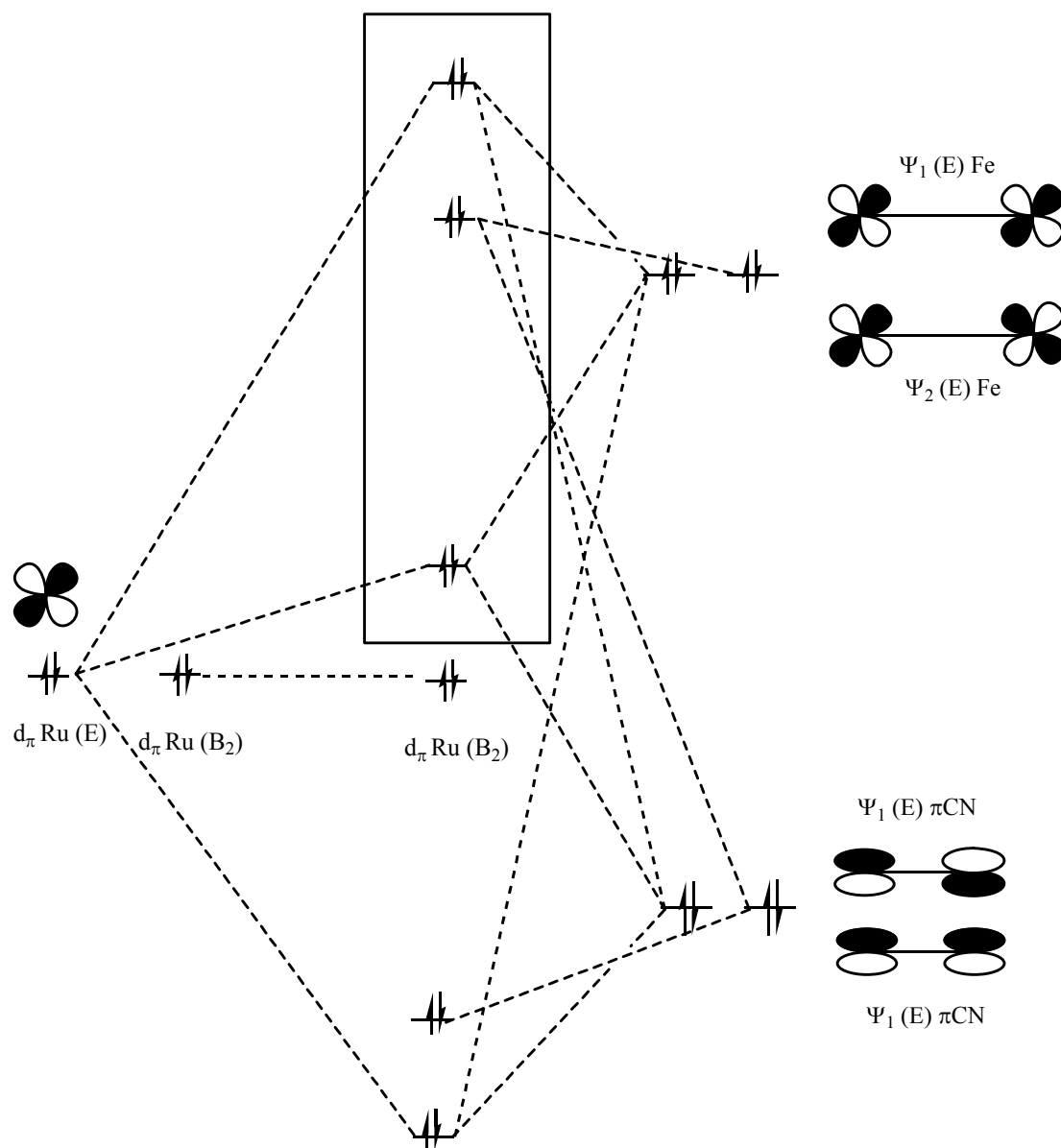
Idénticas CLAS se obtienen para los orbitales π^* de los cianuros.

Mientras que los orbitales d del Ru central pertenecen a las siguientes representaciones irreducibles:

$d_{xy} \text{ Ru} : B_2$

$\{d_{xz} \text{ Ru}; d_{yz} \text{ Ru}\} : E$

Con este conjunto de orbitales, hay que analizar los posibles orbitales moleculares que se obtendrán. Dada la ortogonalidad de los orbitales d_{xy} de los Fe con los orbitales de los cianuros puente, estos sólo interactúan con los orbitales de simetría π de los cianuros axiales. Esto hace que estos orbitales queden debajo en energía respecto a los (d_{xz}, d_{yz}) . Por lo tanto, el análisis para la interpretación de la TCMM se reduce a la interacción entre el conjunto de orbitales de simetría E del Ru, de los Fe y de los cianuros puente. Se obtiene el siguiente diagrama cualitativo:



El diagrama muestra sólo los orbitales en un plano. Hay que notar que todos ellos corresponden a representaciones degeneradas E, con lo cual existe un diagrama idéntico pero en el plano perpendicular, es decir, las dos alternativas degeneradas son en el plano xz y en el plano yz. Los orbitales π^* de los cianuros puente no fueron incluidos, debido a su poca contribución como se mostrará más adelante.

Los orbitales de interés (remarcados con un rectángulo) son el HOMO, el HOMO-1 y el HOMO-2. Para la utilización de este diagrama es necesario considerar que al oxidarse ambos Fe terminales se generan dos orbitales semillenos localizados en lo que en el

diagrama corresponde al HOMO y al HOMO-1, despreciando cualquier efecto de relajación.

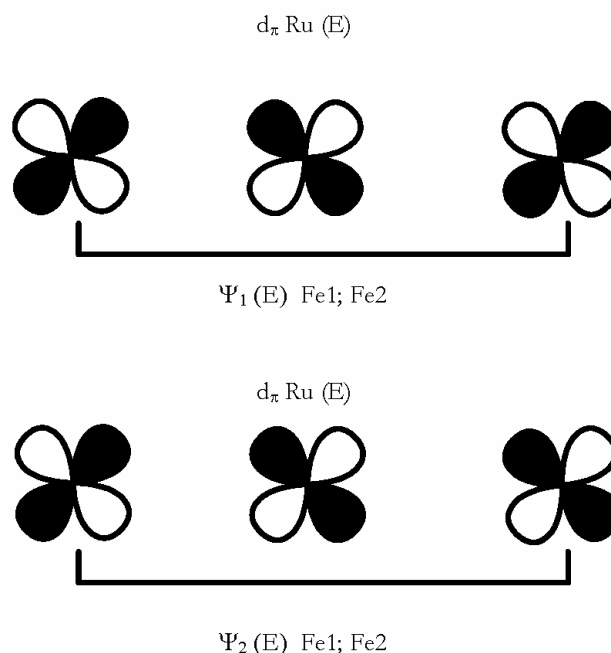
La TCMM está originada en la existencia de estos dos orbitales semilenos del Fe, que cumplen el rol del aceptor y orbitales llenos en el Ru que cumplen el rol del donador. En este último caso hay que tener en cuenta la existencia del orbital d_{xy} del Ru, también lleno, que se encuentra debajo en energía, de los orbitales (d_{xz}, d_{yz}) de simetría E formando un orbital molecular por interacción con orbitales π de las piridinas. Dada la rigurosa ortogonalidad del mismo con los orbitales aceptores de los Fe, (d_{xz}, d_{yz}), una eventual TCMM desde el mismo tendrá intensidad despreciable.⁹⁴

Se debe verificar que la transición electrónica que involucra estos orbitales está permitida por simetría para lo cual es necesario evaluar el producto directo entre las representaciones irreducibles del estado fundamental, del estado excitado y del momento dipolar, como ya se hizo para el caso de los monómeros de rutenio.

A partir de la configuración electrónica del diagrama de OM presentado anteriormente, se ve que el estado fundamental transforma como la representación irreducible que pertenece al producto directo E x E, el cual da como resultado, $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$. Por lo tanto, el estado fundamental pertenece a la representación A_1 por ser la totalmente simétrica, correspondiendo las otras a estados excitados que no son transferencias de carga sino bandas d-d que no se considerarán por encontrarse oscurecidas por la intensa TCML. Los posibles estados excitados transforman también como el producto directo E x E dado que todos los orbitales involucrados son de simetría E. Por lo tanto hay que evaluar los siguientes productos directos para la integral del momento de transición de la TCMM:

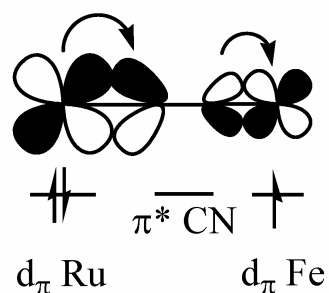
$$\langle \Psi_f | \mu_{\text{dip}} | \Psi_e \rangle$$

De todas las posibilidades, la única que da como resultado la representación totalmente simétrica es $A_1 \times A_2 \times A_2$. En consecuencia la TCMM está permitida por simetría. El aspecto de los orbitales del donador y del aceptor involucrados es el siguiente:



Este análisis muestra la importancia de la estructura lineal en estas moléculas, ya que la misma maximiza la interacción entre estos orbitales.

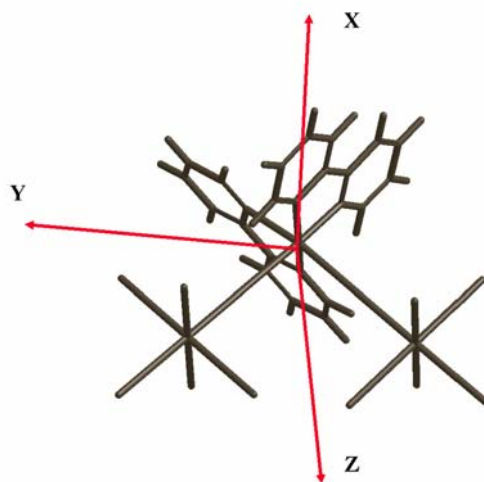
Al analizar el comportamiento del compuesto **7**, el isómero en el puente cianuro, se observa que la intensidad de la TCMM es superior a la del compuesto **1** (fig. 25). Sin embargo, la diferencia de energías entre el donador y el aceptor, reflejada en la diferencia de potenciales redox, se ve notablemente incrementada. Esta observación no es sorprendente si se tiene en cuenta que esta disposición del cianuro es la que permite la delocalización π de forma más eficiente. En efecto, el orbital d_{π} lleno es el del Ru, por lo tanto es el encargado de retrodonar densidad electrónica hacia al orbital vacío del CN puente, es decir el π^* , y este último presenta mayor extensión orbital sobre el C. Por esta vía entrega densidad electrónica sobre el orbital d_{π} semilleno de los hierros. De esta forma, se ve mejorado el solapamiento entre el donador y el aceptor, hecho que se refleja en un mayor valor del momento de transición para la TCMM:



La mayor diferencia de energía entre el donador y el aceptor cancela este efecto y por lo tanto se observa una menor interacción entre los metales, lo que impacta en la estabilidad del hipotético compuesto de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ como se observa en la electroquímica (un único proceso redox sobre los Fe, figura 16).

En el caso del compuesto **8**, el análisis orbitalario es radicalmente distinto, dado que el grupo puntual de simetría ya no es D_4 .

Ya que no se pudo obtener la estructura de rayos X de este compuesto, se supone una geometría similar a las adoptadas por los *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}_2$.⁹⁶ La misma corresponde al grupo puntual de simetría C_2 :



Bajo esta simetría sólo existen dos representaciones irreducibles, que son A y B. Por lo tanto las CLAS deben corresponder a alguna de ellas dos. Se puede mostrar que el conjunto de orbitales d de los Fe da lugar a 5 CLAS A y 5 CLAS B, mientras que los

orbitales de simetría π de los cianuros puente dan lugar a 2 CLAS A y 2 CLAS B. Los orbitales d del Ru dan lugar a 3A+2B.

Los orbitales relevantes a la TCMM para este caso son el d_z^2 del Ru (ya que el resto de los orbitales d están comprometidos en enlaces de tipo σ quedando muy lejos en energía respecto a los π de los cianuros puente), las CLAS de los d_z^2 de los Fe y las CLAS de los cianuros puente.

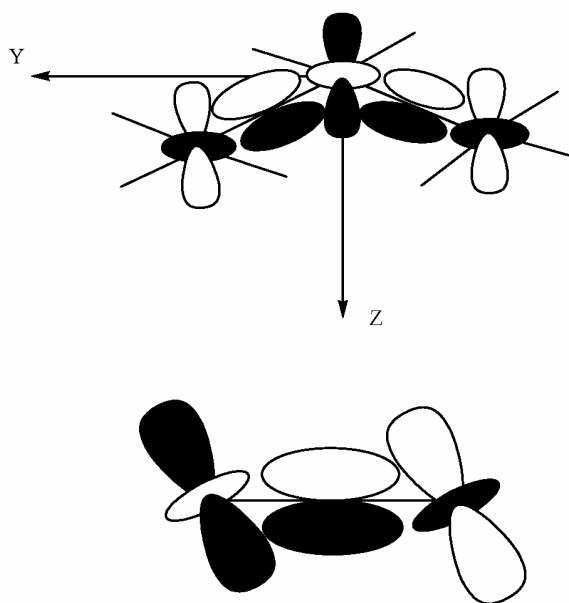


Figura 26. Orbitales involucrados en el solapamiento entre el donador y el aceptor correspondientes al compuesto **8**.

Hay que destacar que en este caso, por la particular simetría de este compuesto, estos orbitales poseen una pequeña contribución σ proveniente de la 2,2'-bipiridina. Esta contribución del orbital σ donador de este ligando aumenta la densidad electrónica sobre el HOMO, lo que explica el menor potencial redox para la cupla Ru(III)/Ru(II) en comparación con el compuesto **1**, a pesar de la mayor capacidad aceptoras de los ligandos 2,2'-bipiridina en comparación con la piridina.

El esquema de orbitales es idéntico al mostrado anteriormente para los compuestos de configuración lineal, pero con un solapamiento menos efectivo dada la naturaleza de los orbitales involucrados (fig. 26).

En este caso los orbitales semilenos en los Fe son de simetría A y B y el orbital lleno en el Ru no ortogonal con los mismos es de simetría A. Dado que el momento dipolar transforma como A+B, todas las transiciones de naturaleza TCMM están permitidas por simetría.

La menor diferencia de energía entre el donador y el aceptor en comparación con el compuesto **1**, se traduce en un valor comparable para el momento de transición de la TCMM que posee el compuesto **8** al contrastarlo con el **1**. Sin embargo, como se observó en la electroquímica, no existe desdoblamiento para el potencial redox correspondiente al proceso $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ y por lo tanto la estabilidad del compuesto de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ es baja siendo el valor de K_c cercano a 1. Este comportamiento es marcadamente diferente al que se observa para los compuestos de configuración lineal. El motivo principal es el pobre solapamiento existente en este compuesto entre el Ru y los Fe a raíz de la configuración *cis* que posee el mismo en comparación con el solapamiento que se genera a partir de la configuración lineal de los centros metálicos.

1.3.4.2 Compuestos con el motivo $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}\}$.

La espectroscopía electrónica de los compuestos **4** y **5** no difiere significativamente de la ya estudiada para los compuestos emparentados de Fe. Presenta el mismo tipo de transiciones, una banda intensa en la región del UV-vis, correspondiente a la TCML centrada en el Ru y una banda intensa en la región visible que corresponde a la TCMM, en este caso desde el Ru a los Cr terminales. La principal diferencia radica en la mayor energía a la que se encuentra la TCMM, hecho que se debe a la mayor diferencia de energía entre el aceptor y el donador reflejada en la diferencia de potenciales redox entre los mismos. Este punto complica el estudio de la TCMM, dado que como se refleja en la figura 27, en solventes de menor capacidad aceptoras la misma queda oculta debajo de la TCML

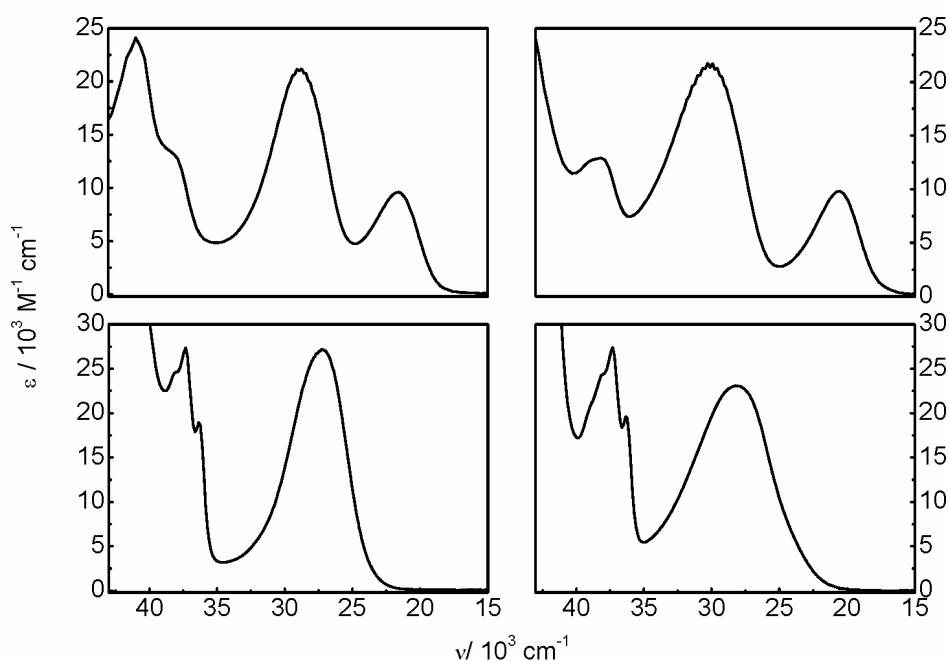


Figura 27. Espectros electrónicos de los compuestos **4** (izq.) y **5** (der.) en agua (arriba) y acetonitrilo (abajo).

Esta observación no es novedosa, en definitiva el centro aceptor sigue siendo un hexacianometalato y presenta interacción específica con el solvente como ya se mostró en el caso de los compuestos con Fe. Una vez más, el estado excitado que corresponde a una situación donde el Cr se encuentra como Cr(II) se ve estabilizado respecto al estado fundamental que presenta al Cr como Cr(III) en solventes más aceptores, debido a la mayor capacidad π donora del mismo hacia los cianuros y por ende, un aumento en la basicidad de los mismos. Esto provoca un corrimiento hacia mayores energías al disminuir la capacidad aceptoras del solvente.

La asignación de la TCMM como tal, reside en los mismos argumentos esgrimidos para los compuestos relacionados de Fe. Se puede notar, una vez más, la modulación que ejerce el sustituyente en las piridinas coordinadas al Ru central sobre la energía de la misma. En la tabla 11 se reportan los datos espectroscópicos para estos compuestos en los diferentes solventes.

Tabla 11. Datos espectroscópicos en diferentes solventes para los compuestos **4** y **5**.

Compuesto	solvente	TCML	TCMM
		$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
4	agua	28.9 (21000)	21.5 (9600)
	metanol	27.9 (22200)	23.8 (8600) ^a
	etanol	27.2 (24000)	24.0 (9310) ^a
	acetonitrilo	27.2 (27200) ^b	b
	dimetilacetamida	26.8 (27800) ^b	b
5	agua	30.1 (21400)	20.6 (9800)
	metanol	29.3 (21600)	22.7 (8900)
	etanol	28.9 (19900)	23.2 (8200)
	acetonitrilo	28.2 (23000) ^b	b
	dimetilacetamida	27.1 (27100) ^b	b

^a muy superpuesta con la TCML.

^b la banda de TCMM se encuentra totalmente sumergida bajo la TCML.

Por comparación con los compuestos **1** y **3**, se observa que la banda correspondiente al proceso de TCML prácticamente se encuentra a la misma energía, mostrándose insensible a la naturaleza del metal en el fragmento cianurado.

El foco se centra nuevamente en la transición que corresponde al proceso de TCMM entre el Ru y los Cr. Debido a la superposición de la TCMM con la TCML, los espectros en acetonitrilo y N,N-dimetilacetamida que son los solventes de menor capacidad aceptoras, quedan descartados para el análisis de la TCMM. Lo mismo ocurre con el espectro en etanol para el compuesto **4**. No hay posibilidad real de obtener información de ellos. Por lo tanto se ha extraído la intensidad integrada para los casos restantes. Para ello fue necesario realizar una deconvolución gaussiana. La misma se realizó con el único objetivo de poder establecer el área integrada de la banda de TCMM.

La figura 28 muestra el comportamiento del momento de transición asociada a esta TCMM en relación con la energía de la misma y se lo compara con el observado en los compuestos que contiene Fe en las posiciones terminales.

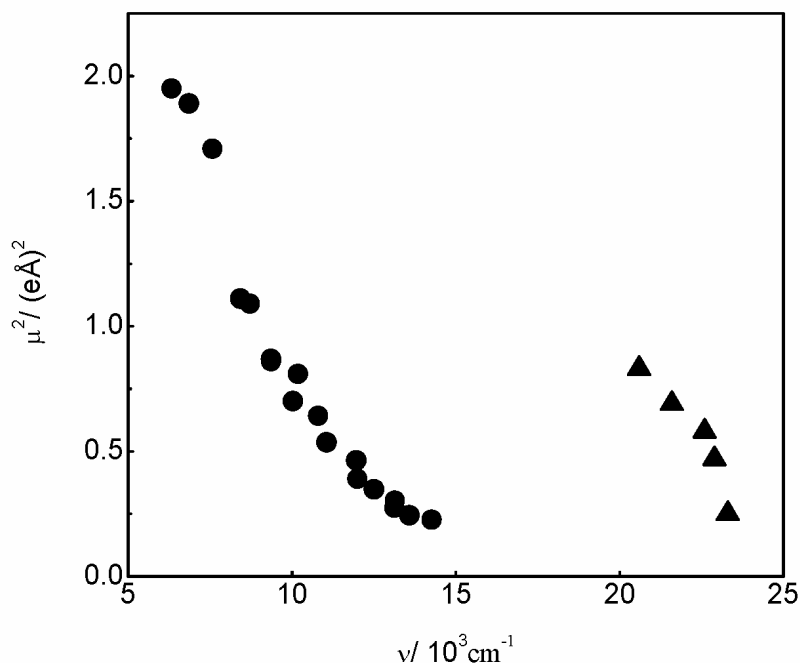
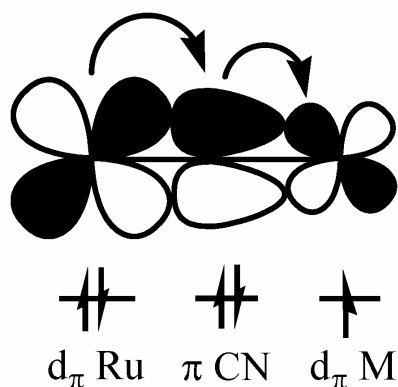


Figura 28. Correlación entre la energía de la TCMM y el momento de transición al cuadrado para la serie de compuestos trinucleares de Fe (●) y de Cr (▲).

Puede verse que al igual que ocurre con el caso del Fe, la intensidad de la TCMM aumenta al disminuir la energía de la misma. Sin embargo se observa un valor del momento de transición comparable a los observados en los compuestos con Fe en solventes medianamente aceptores. En otras palabras, pese a que la energía de la misma es mucho mayor, la intensidad de la banda sigue teniendo valores elevados.

Esto se debe a la mayor capacidad aceptoras de los orbitales d_{π} del Cr (ambos están semillenos y son más extendidos) respecto a los del Fe lo cual disminuye la repulsión en la interacción de los orbitales π de los cianuros puente con el orbital d_{π} del Ru y mediante este sinergismo se incrementa la interacción orbital entre el donador y el aceptor. Hay que recordar el diagrama de orbitales esquematizado para el caso del Fe, el cual se extiende a este caso, al menos cualitativamente. En el mismo, la interacción entre los orbitales del donador y el aceptor se establece a través de los orbitales de simetría π de los cianuros puente. Dada la asimetría de estos, prevalece la interacción con los π llenos, dado que en

este caso la superposición orbital se ve maximizada. Por lo tanto, la capacidad aceptoras de los orbitales d_{π} de los metales terminales juega un rol preponderante ya que drena la densidad electrónica del sistema π formado por el Ru y el CN puente:



1.3.4.3 El hexacianocobaltato(III) como sitio aceptor. La ausencia de TCMM.

En este caso se preparó sólo un miembro de la familia de compuestos posibles conteniendo Co como metal terminal, el compuesto **6**.

A diferencia de los complejos conteniendo Fe y Cr, éste no presenta una banda de TCMM y sólo se observa la TCML que involucra al Ru y las 4-metoxipiridinas.

La tabla 12 resume la información espectroscópica, mientras que en la figura 29 se muestran los espectros en acetonitrilo y agua donde se hace evidente la ausencia de la TCMM, sí observada en el caso de los compuestos con Fe y Cr.

Tabla 12. Datos espectroscópicos en diferentes solventes para el compuesto 6.

solvente	$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) TCML
agua	29.5 (21000)
metanol	28.9 (21200)
etanol	28.5 (24500)
acetonitrilo	27.9 (20200)
dimetilacetamida	26.7 (19200)

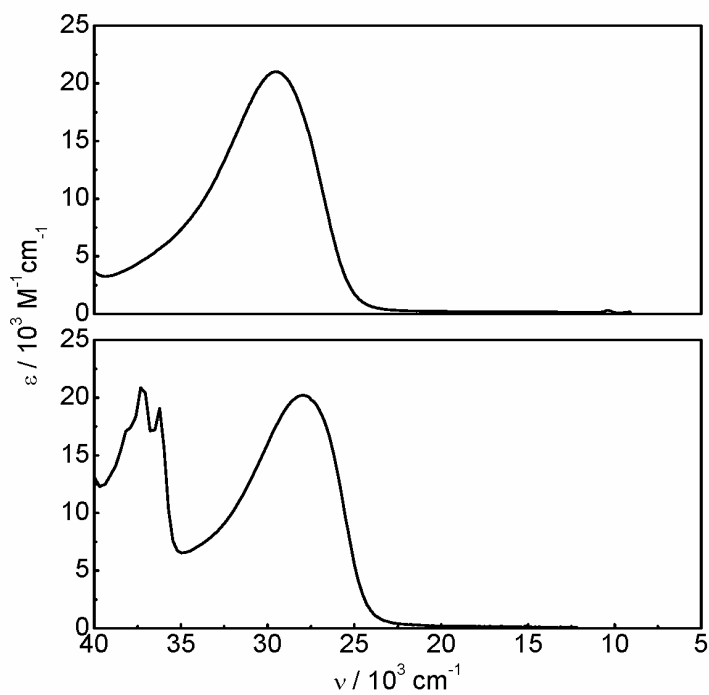


Figura 29. Espectros electrónicos en agua (arriba) y acetonitrilo (abajo) del compuesto 6.

Se observa que la energía de la TCML es prácticamente idéntica a la de los compuestos **3** y **5** que contienen Fe y Cr respectivamente. Esta observación confirma la insensibilidad de la energía de esta transición de TCML respecto a la naturaleza del metal contenido en los fragmentos terminales cianurados.

Sin dudas, el aspecto sobresaliente de la espectroscopía electrónica de este compuesto, es la ausencia de una transición metal-metal. Si se considera el potencial de reducción del metal terminal como una aproximación de la energía del sitio aceptor, se puede ver que es muy similar entre Cr y Co. Sin embargo los compuestos con Cr presentan una intensa banda de TCMM en la región visible del espectro mientras que los que poseen Co no.

Para entender el motivo por el cual el cobalto tiene este comportamiento diferencial es necesario analizar el diagrama de orbitales moleculares del mismo. Suponiendo que la geometría de este compuesto no difiere sustancialmente del análogo de Fe, del cual ya se ha discutido la estructura en base a los datos cristalográficos, el mismo pertenece también al grupo puntual de simetría D_4 . Por lo tanto, la construcción de las CLAS sigue los mismos lineamientos ya desarrollados en la sección 1.3.4.1.2 y son de idéntica naturaleza. Por consiguiente, el diagrama de OM será similar. Dado que el Co(III) tiene una configuración d^6 de bajo spin, los orbitales moleculares de simetría E y de simetría B_2 que corresponden al conjunto de orbitales d_π están doblemente ocupados. De esta forma, los orbitales disponibles para cumplir el rol de aceptores son los de simetría σ , en este caso los $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Por otra parte, los orbitales d ocupados del Ru son los de simetría E y B_2 , que al igual que en el Co corresponden a los d_π . La superposición espacial entre los orbitales del donador y del aceptor de la TCMM, en este caso, es muy pequeño y no se observa esta transición en el espectro electrónico.

1.3.5 Reducción por un electrón del Fe-Ru-Fe: el verdadero compuesto de valencia mixta.

Como ya se ha hecho notar para el caso de los compuestos **1-3**, los estudios electroquímicos muestran la estabilidad del producto de reducción por un electrón, Fe^{II} - Ru^{II} - Fe^{III} . La misma está modulada por el tipo de sustituyente en las piridinas coordinadas al rutenio central y por el solvente.

Este compuesto, al igual que el totalmente reducido, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, es altamente reactivo frente al O_2 , el cual oxida de inmediato los Fe^{II} devolviendo como producto exclusivo, el compuesto original $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Por este motivo, no se pudieron aislar estos productos en estado sólido. No obstante, se ha realizado la caracterización espectroscópica en solución de estos compuestos utilizando como reductor químico el anión ditionito, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, y como solvente de reacción metanol, libre de oxígeno. Los detalles experimentales se describen en el apéndice 1. El ditionito se comporta como un reductor limpio de un sólo electrón frente a estos compuestos. El espectro electrónico correspondiente al producto de reducción por un electrón se deconvoluciona utilizando la K_c obtenida de las medidas electroquímicas (ver apéndice 1), mientras que el espectro de la especie totalmente reducida se obtiene sencillamente por reacción con exceso del reductor.

Estos compuestos de fórmula $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, pertenecen a una gran familia de compuestos, conocidos como compuestos de valencia mixta.²¹ Si bien los compuestos de fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ también son agrupados dentro de esta familia, son heteronucleares, es decir no hay valencia mixta entre los Fe terminales sino entre el Ru y los Fe vecinos. Por lo tanto los compuestos reducidos, ya mencionados, representan el verdadero compuesto de valencia mixta entre los Fe, donde el puente que media la interacción entre los dos centros metálicos es el fragmento diamagnético $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\}$ el cual es, en términos de estructura electrónica, sintonizable, por modificación de los ligandos piridínicos (fig. 30).

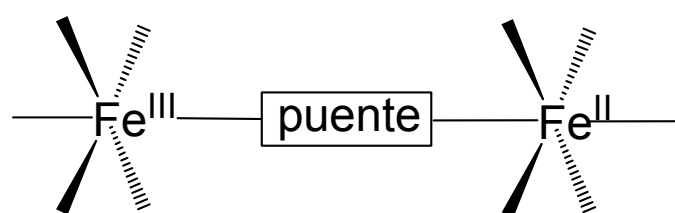


Figura 30. Esquema del compuesto de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

Quizá el compuesto $[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-pz-Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{-5}$ sea la referencia más relevante para estos compuestos dado el vasto estudio que se ha desarrollado sobre la piracina como ligando puente.^{97,98}

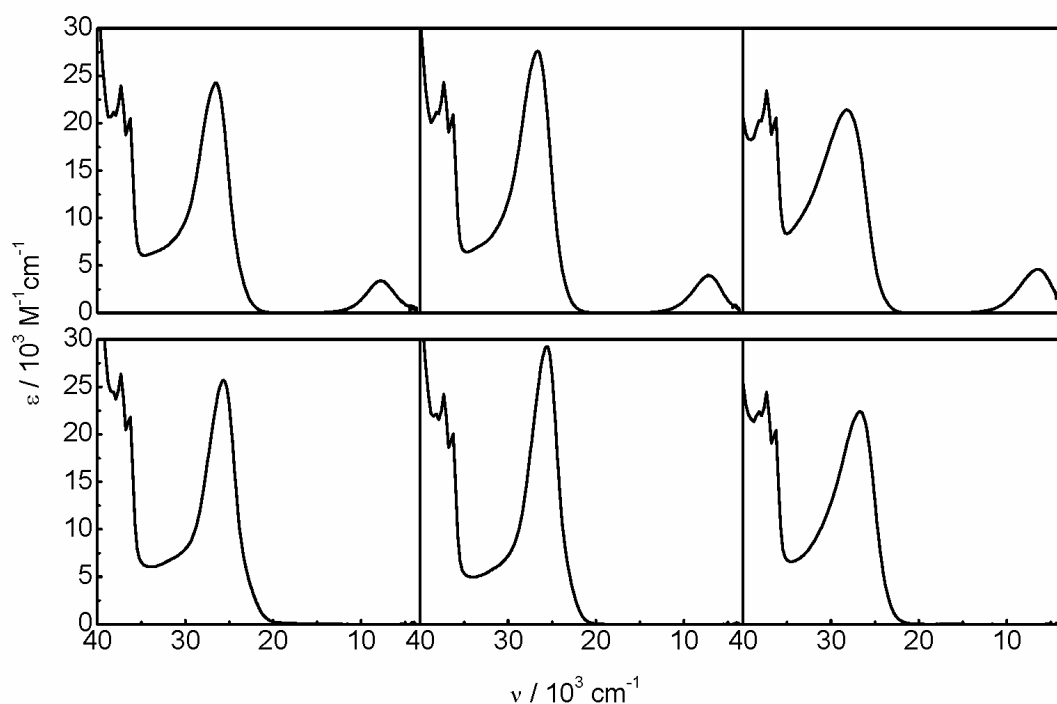


Figura 31. Espectros electrónicos en metanol de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{II}}$ (abajo) y $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ (arriba). De izquierda a derecha, L: piridina, 4-*t*-butilpiridina y 4-metoxipiridina.

El espectro electrónico de estas especies reducidas por un electrón presenta características similares a los compuestos sin reducir, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Se observa la TCML en la región habitual y se observa una TCMM en la región del infrarojo cercano. En el caso de los compuestos totalmente reducidos, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, sólo se observa la TCML. Esto es compatible con la configuración d^6 de bajo spin que adoptan los $\text{Fe}(\text{II})$, idéntica a la que posee el $\text{Co}(\text{III})$ que como ya se hizo notar, tampoco presenta una banda de TCMM. La información espectroscópica para estos compuestos se resume en la tabla 13 mientras que en la figura 31 se presentan los espectros electrónicos.

Tabla 13. Datos espectroscópicos en metanol para los productos de reducción de los compuestos **1-3**.

Compuesto	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$		$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$	
	$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
1	25.7 (25.7)	TCML	26.5 (24.3) 7.8 (3.4)	TCML TCMM
2	25.6 (29.3)	TCML	26.6 (27.6) 7.2 (4.0)	TCML TCMM
3	26.7 (22.4)	TCML	28.3 (21.4) 6.5 (4.6)	TCML TCMM

El corrimiento hacia el rojo de la TCML en los compuestos reducidos, en comparación con el compuesto de partida, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, se explica a partir del incremento en la capacidad π donora de los orbitales d_{π} de los Fe. Por consiguiente, un aumento de la densidad electrónica sobre los cianuros puente y por lo tanto una mayor repulsión con los orbitales d_{π} llenos en el Ru, provoca un aumento en la energía de los mismos. El mismo comportamiento se observa en la dependencia de la TCML con el solvente en los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Ambos fenómenos tienen la misma consecuencia: el aumento de la energía de los orbitales d_{π} del Ru central. Debido a esto, se produce el corrimiento al rojo de la TCMM respecto a los compuestos sin reducir (fig. 32). En este caso, la interpretación de dicha transición electrónica es más complicada. El motivo principal de esto es que ahora existen dos centros metálicos con capacidad donora y un centro metálico con capacidad aceptor, es decir, la banda de TCMM que se observa es la convolución de las transiciones $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ y $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$.

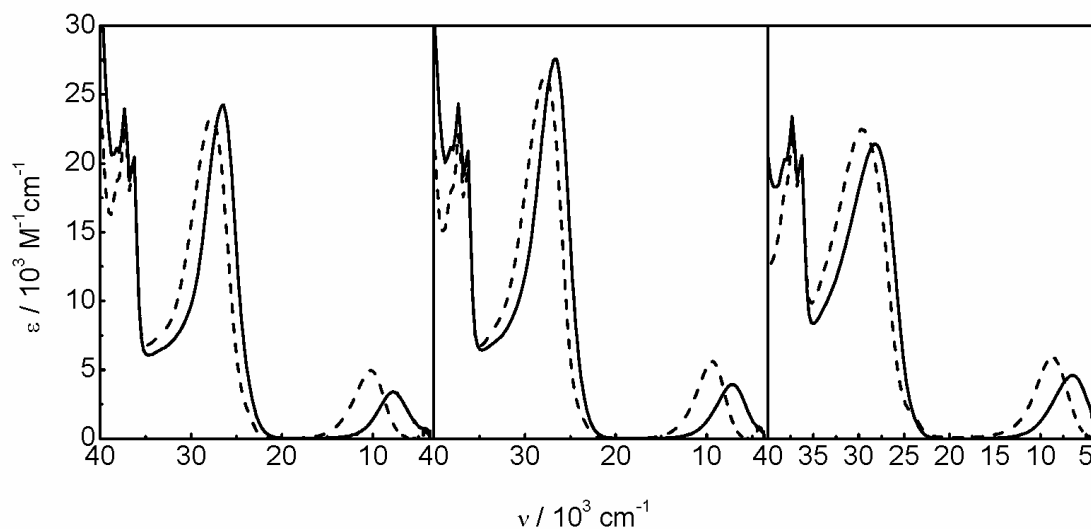


Figura 32. Espectros electrónicos en metanol de los compuestos **1** (izq.), **2** (centro) y **3** (der.). $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (—), $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (---).

Observando con más detalle el perfil de las bandas de TCMM de los compuestos de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, se encuentra que las mismas se superponen en la región de mayor energía y se diferencian en la región de menor energía para los compuestos **1-3** (figura 33). Para interpretar este comportamiento se hará uso, una vez más, del diagrama de orbitales moleculares ya desarrollado en la sección 1.3.4.1.

La primera reducción ocurre sobre el orbital que se encuentra centrado en los Fe terminales con alguna contribución de los cianuros puente pero sin contribución del Ru. Esto es consistente con la constancia observada para el potencial redox asociado a este proceso en los compuestos **1-3** en los cuales se modifica el tipo de piridina coordinada al Ru central.

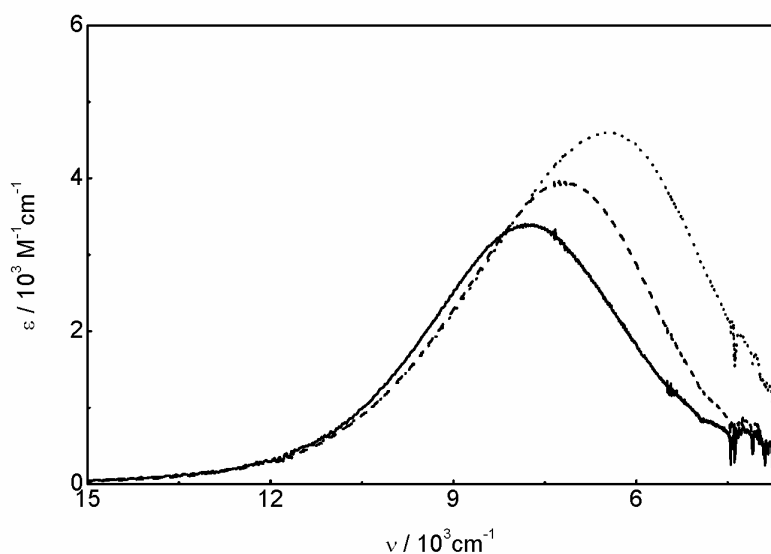
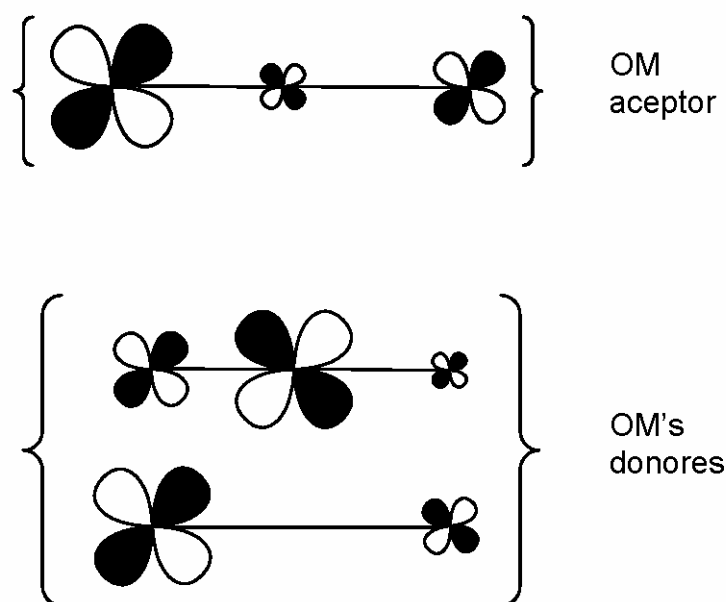


Figura 33. Perfil de la banda de TCMM en metanol de los productos de reducción por un electrón de **1** (—), **2** (- -) y **3** (····).

Llegado este punto, es importante notar que la simetría de la molécula ya no es D_4 , sino C_4 debido a la no equivalencia de los sitios de Fe terminales. Sólo se mantendría la simetría D_4 en el caso de ser un compuesto de valencia mixta completamente delocalizado con dos sitios de Fe equivalentes. Esta disminución de la simetría no altera sustancialmente el diagrama de orbitales moleculares, pero ya no es válida la CLAS que consiste en combinaciones de los dos Fe terminales. Por lo tanto, cada uno de ellos conforma una CLAS por sí misma. A raíz de esto, los orbitales moleculares que antes tenían idéntica contribución de los dos Fe, ahora tendrán mayor contribución de uno de ellos y por lo tanto corresponderán a un orbital localizado esencialmente en uno de los Fe. El grado de delocalización se estudia en el capítulo 3, en este punto sólo se dará una interpretación al origen de la banda de TCMM.

Queda establecida la existencia de dos orbitales donores, uno centrado en el Ru con contribución de los Fe y otro centrado en uno de los Fe y sin contribución del Ru; y un orbital aceptor centrado en uno de los Fe con contribución del Ru. Los mismos se esquematizan en forma cualitativa en el siguiente esquema y están basados en el análisis realizado para los compuestos sin reducir:



Dado que C_4 es un subgrupo de D_4 (las coordenadas $\{x, y, z\}$ mantienen el mismo comportamiento), se conservan las mismas reglas de selección y por lo tanto ambas transiciones están permitidas.

Retomando ahora la figura 33 y a la luz del análisis desarrollado, se puede atribuir la asimetría de la banda de TCMM hacia mayores energías, a la transición de Fe a Fe de baja intensidad, mayormente independiente del tipo de sustituyente sobre las piridinas del Ru y sumergida bajo la banda mucho más intensa que se halla desplazada hacia el rojo y cuya energía es dependiente de la sustitución sobre las piridinas y por lo tanto sensible a la densidad electrónica sobre el Ru. Esta última banda, corresponde a la transición desde el Ru hacia el Fe.

Se ha mostrado que el análisis orbitalario desarrollado para los compuestos sin reducir es consistente con la espectroscopía de los mismos, pero también con los del compuesto de valencia mixta $Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}$.

El aumento en la estabilidad de estos compuestos de valencia mixta, que se ve reflejado en el aumento de K_c y en forma más directa en el desdoblamiento del proceso redox centrado sobre los Fe observado en los experimentos electroquímicos, se interpreta a

partir del corrimiento hacia potenciales más negativos del E° de la segunda reducción, ya que el E° del primer proceso de reducción permanece constante. Este corrimiento proviene del aumento de la densidad electrónica sobre el Ru, dada la mayor basicidad del Fe(II) respecto al Fe(III) y que se extiende hacia el otro Fe y torna más difícil la reducción del mismo. Esto es posible debido a la existencia de comunicación electrónica entre los tres centros metálicos a través de los cianuros puente principalmente gracias a la interacción extendida del sistema $d_\pi\text{Fe}-\pi\text{CN}-d_\pi\text{Ru}$. Esto contrasta con el mecanismo de interacción operativo en el ya mencionado compuesto $\{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{pz}-\text{Fe}^{\text{III}}\}$ que está basado en la interacción $d_\pi\text{Fe}-\pi^*\text{pz}$ y por lo tanto ocurre a través de orbitales vacantes en el puente.

1.3.6 Oxidación a Ru^{3+} . Una tarea complicada.

No sólo existe la posibilidad de reducir a estos compuestos, sino que también se puede oxidar el Ru del fragmento central de su estado de oxidación +2 al estado de oxidación +3, como se desprende del comportamiento reversible de este proceso redox en las medidas electroquímicas. Esta oxidación le confiere al fragmento de Ru una configuración d^5 de bajo spin y por lo tanto un electrón desapareado, pasando de ser diamagnético a paramagnético. Dado que los metales terminales, a excepción del Co, también poseen electrones desapareados, se puede esperar el establecimiento de interacciones magnéticas entre estos tres centros metálicos.

Todos los intentos por aislar en estado sólido los productos de oxidación de estos compuestos resultaron infructuosos. Si bien es posible en la mayoría de los casos obtenerlos en solución, cualquier intento de obtener el sólido redundaba en la inmediata reducción del mismo. No son claros los motivos, probablemente ocurra una autooxidación de estos compuestos, pudiendo ser oxidados los ligandos. No se ha profundizado en la investigación de estas observaciones, por lo tanto sólo se caracterizaron espectroscópicamente en solución acuosa, mediante electrólisis exhaustiva de los mismos (ver apéndice 1).

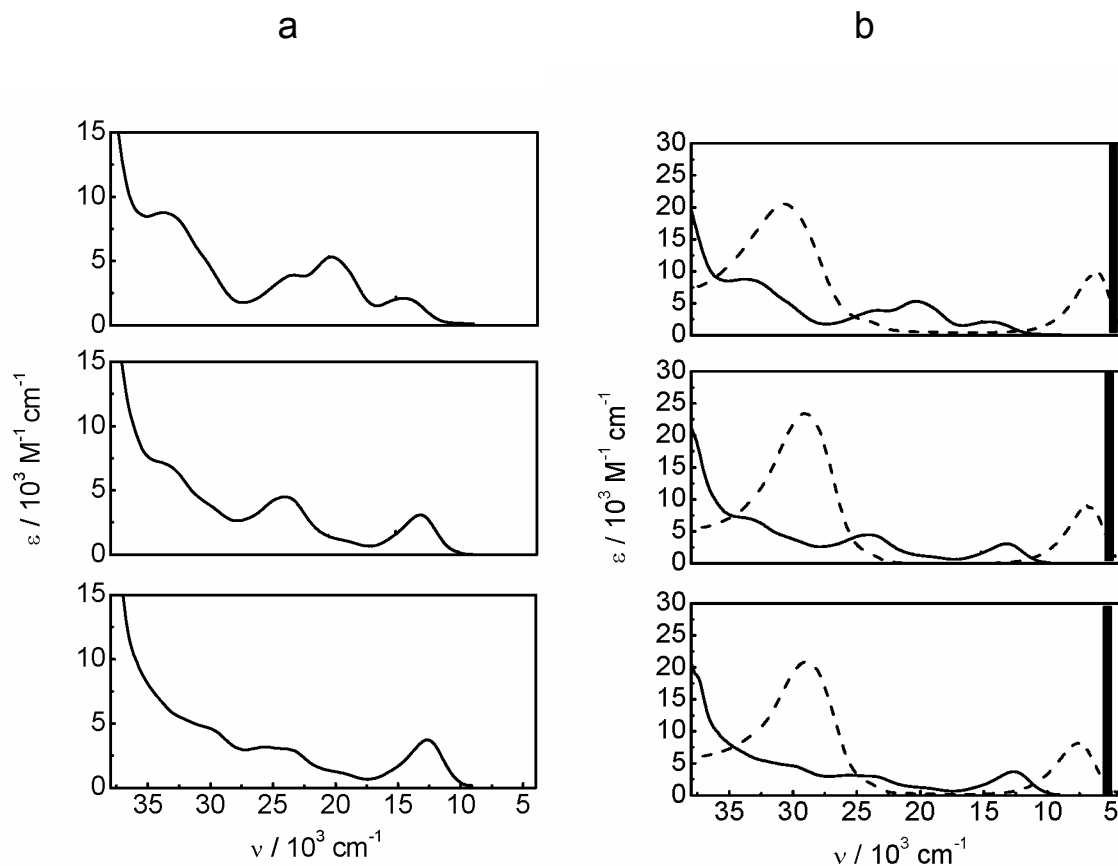


Figura 34. a) Espectros electrónicos en agua de los productos de oxidación de **1** (abajo), **2** (centro) y **3** (arriba). b) Espectros electrónicos en agua de **1** (abajo), **2** (centro) y **3** (arriba). $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (---), $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (—).

El espectro electrónico de la oxidación por un electrón de los compuestos **1-3** conteniendo Fe y del compuesto **5** conteniendo Cr presentan un complicado patrón de bandas. El compuesto **4** conteniendo Cr posee un potencial redox demasiado elevado y por lo tanto no pudo ser oxidado cuantitativamente debido a la excesiva descarga del solvente sobre el electrodo. Una vez más, las transferencias de carga, en este caso de naturaleza ligando-metal, TCLM, dominan el espectro de estos compuestos. En la figura 34a se presentan los espectros de los compuestos **1-3** oxidados, todos ellos medidos en agua. Al comparar estos espectros con los de los compuestos sin oxidar (fig. 34b), se ve claramente como desaparecen la banda de TCMM y la banda de TCML, debido a la estabilización que

sufre el orbital del donador, en este caso el Ru, al oxidarse. Lo mismo ocurre en el compuesto conteniendo Cr. Una de las características que sobresale del espectro de los compuestos de Ru (III), es la presencia de una banda intensa en la región del visible entre los 10×10^3 y los $15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Llamativamente, esta banda no se observa en el caso del compuesto **5** de Ru (III) que contiene Cr (fig. 35).

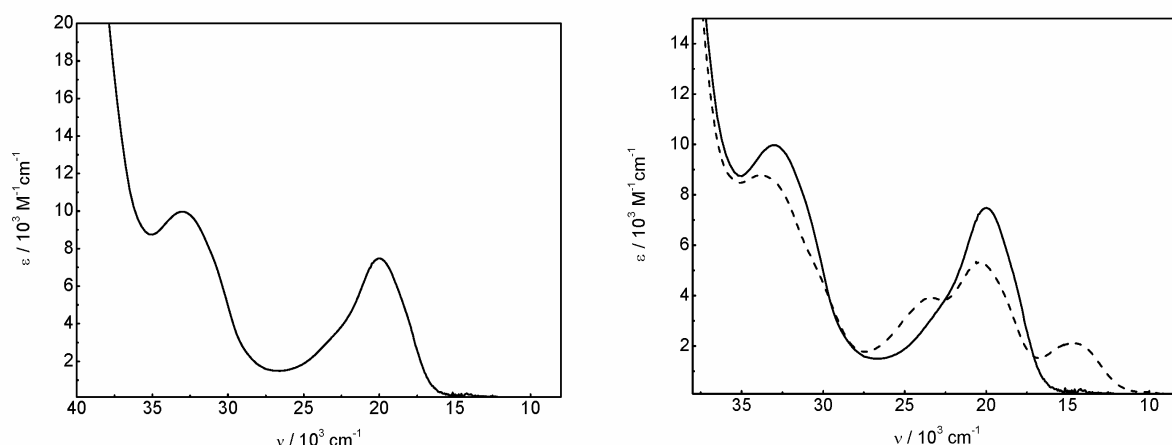


Figura 35. Izq.: Espectro electrónico en agua del producto de oxidación de **5**. Der.: Espectros electrónicos en agua de los productos de oxidación de **3** (---) y **5** (—).

Todos los compuestos conteniendo Fe presentan, además de la banda ya mencionada, un conjunto de bandas en la región del UV, cuyo patrón se asemeja mucho al observado en el espectro del hexacianoferrato (III).⁹⁹ Se asignan entonces como TCLM desde los cianuros al Fe al igual que en el monómero cianurado. El compuesto **3** oxidado, que contiene 4-metoxipiridina como sustituyente en el Ru central presenta además, una banda intensa en los $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda se observa en el compuesto **5** oxidado que tiene Cr y que posee al igual que el compuesto **3** oxidado, 4-metoxipiridina como sustituyente en el fragmento de Ru. Por lo tanto esta banda se asigna a una TCLM de la 4-MeOpy al Ru. La ausencia de esta banda en los compuestos **1** y **2** oxidados se debe a la menor capacidad π donora de la piridina y la 4-*tert*-butilpiridina en comparación con la 4-metoxipiridina (ver 1.2.2). La banda que se observa cerca de los $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ en el

compuesto **5** oxidado corresponde a una TC intraligando de la 4-metoxipiridina ya que el hexacianocromato no presenta TC intensas en esa región del espectro.⁹⁹

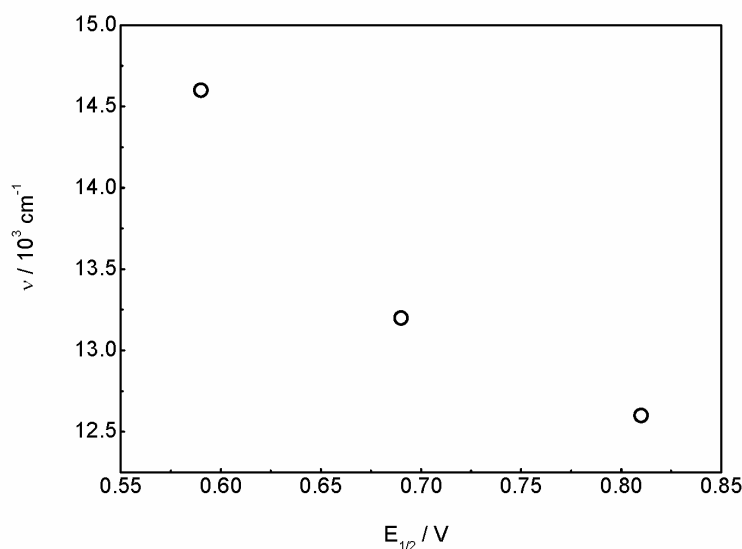


Figura 36. Dependencia de la energía de la TCLM, $\pi_{\text{CN}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru(III)}$ con el potencial redox Ru(III)/Ru(II) en agua.

¿Cuál es el origen de la banda de menor energía en el espectro de los compuestos **1-3** oxidados y ausente en el compuesto **5** oxidado? La respuesta se encuentra en el comportamiento de la energía de la misma al modificar el sustituyente sobre las piridinas coordinadas al Ru central y por lo tanto, modular el potencial redox para la cupla Ru(III)/Ru(II). Como se desprende de la figura 36, la energía de esta transición disminuye al aumentar el potencial redox y en consecuencia el Ru(III) debe ser el aceptor en este proceso de transferencia de carga que asignamos como una TCLM desde los cianuros puente al Ru(III). Esto se confirma al observar que la energía de esta transición es fuertemente dependiente del solvente. Si bien no se pudo obtener el espectro de las especies oxidadas en forma cuantitativa en solventes orgánicos, se observó la presencia de esta banda de TCLM desplazada hacia el rojo en solventes de menor capacidad aceptoras que el agua. Este corrimiento espectral es consistente con la asignación del cianuro puente como el donador, ya que una disminución en la capacidad aceptoras del solvente le confiere mayor densidad electrónica a los Fe y por consiguiente a los cianuros puente.

¿Por qué esta banda se encuentra ausente en el compuesto **5** oxidado que posee Cr en las posiciones terminales? Para responder a esta pregunta es necesario nuevamente, dar una interpretación orbitalaria a esta TCLM. Para ello se hace uso del diagrama de orbitales moleculares desarrollado anteriormente (ver 1.3.4.1.2). Si se admite que, en el caso de los compuestos con Fe, el electrón sale de los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) del Ru que componen el orbital molecular de simetría E, el mismo se transforma inmediatamente en el aceptor para la transferencia de carga. Los orbitales del donador, los cianuros puente, corresponden también a la representación irreducible E. Se puede ver entonces que el análisis de simetría es idéntico al realizado para la TCMM sólo que ahora hay un único orbital aceptor (o hueco) y dos orbitales donores, a la inversa de lo que ocurre con el análisis de la TCMM. Por lo tanto, la TCLM desde los cianuros puente hacia el Ru(III) se encuentra permitida por simetría y de hecho se observa una banda intensa en el espectro electrónico.

La ausencia de esta TCLM en el compuesto oxidado conteniendo Cr, probablemente se deba entonces a que el electrón no sale de los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) del Ru de simetría E sino que sale del orbital d_{xy} de simetría B_2 . Es decir, se invierte la energía de los orbitales d_π del Ru y ahora el HOMO corresponde al orbital de simetría B_2 . Los orbitales del donador, el cianuro puente, y del aceptor d_{xy} del Ru son ortogonales y por lo tanto la intensidad de la TCLM, aunque permitida por simetría, posee una intensidad despreciable.

Sin embargo, se observa la TCLM de la 4-metoxipiridina al Ru, que corresponde a la transición desde los orbitales de simetría B_2 de los ligandos hacia el Ru, ya que son los que tienen solapamiento no nulo con el orbital d_{xy} del mismo, pero que esta prohibida por simetría en el caso de los RuL_4Cl_2 , también de simetría D_4 (ver 1.2.2). La respuesta a esta aparente inconsistencia se encuentra en la diferente simetría que poseen el estado fundamental y el excitado para esta transición, con respecto a las que poseen para el caso de los RuL_4Cl_2 . La presencia de electrones desapareados en los orbitales d_π de los Cr son los responsables de esta diferencia. La configuración del estado fundamental es:

$2\{(b_2)^1 (e)^2\} d_\pi Cr \{(b_2)^1\} d_{xy} Ru$ que le confiere simetría A_1 mientras que la del estado excitado es: $\{(b_2)^1 (e)^2\} d_\pi Cr \{(b_2)^1 \pi \text{ 4-MeOpy}\}$ y expande como: $B_2 + B_1 + A_2 + A_1$, por lo tanto la transición $A_1 \rightarrow A_2$ está permitida por simetría ya que la componente z del momento dipolar es A_2 .

En el caso del compuesto **3** oxidado, que contiene Fe, la TCLM de la 4-MeOpy al Ru(III), que también se observa en el espectro electrónico, ocurre desde los orbitales de simetría E de los ligandos a los (d_{xz} , d_{yz}) de simetría E en el Ru. En este caso la simetría del

estado fundamental y del estado excitado coinciden y son ambas E. Por lo tanto, dado que la componente z del momento dipolar transforma según A_2 se obtiene que la integral del momento de transición que expande según, $E \times A_2 \times E$, contiene a la representación totalmente simétrica A_1 y por lo tanto la TCLM también se encuentra permitida en este caso.

Tabla 14. Datos espectroscópicos en agua de los productos de oxidación de los compuestos **1-3, 5**.

Compuesto	$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
1 ^{ox}	30.1 (4600)	} TC propias del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ TCLM $\pi \text{ CN} \rightarrow d_\pi \text{ Ru}$
	25.6 (3100)	
	23.8 (3000)	
	12.6 (3700)	
2 ^{ox}	33.7 (7100)	} TC propias del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ TCLM $\pi \text{ CN} \rightarrow d_\pi \text{ Ru}$
	30.1 (3900)	
	24.0 (4500)	
	13.2 (3100)	
3 ^{ox}	33.8 (8200)	} TC propias del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ TCLM $\pi \text{ MeOPy} \rightarrow d_\pi \text{ Ru}$ TCLM $\pi \text{ CN} \rightarrow d_\pi \text{ Ru}$
	30.6 (4800)	
	23.4 (3600)	
	20.4 (5000)	
	14.6 (1900)	
5 ^{ox}	33.1 (9900)	TCLL $\pi \rightarrow \pi^* \text{ MeOpy}$
	20.0 (7500)	TCLM $\pi \text{ MeOpy} \rightarrow d_\pi \text{ Ru}$

¿Cómo se explica la inversión en la energía de los orbitales d_π del Ru al pasar de Fe a Cr? Lo primero que se debe analizar son qué factores modulan la energía de estos orbitales. En el caso del orbital d_{xy} es claro que está únicamente modulada por la interacción de este con las CLAS de simetría B_2 compuestas por los orbitales π y π^* de los ligandos piridínicos.

Para el par degenerado de simetría E, que componen los orbitales d_{xz} y d_{yz} la energía está modulada por la interacción con las CLAS de simetría E de los orbitales π y π^* de los cianuros puente (que a su vez interactúan con los d_π de los Fe) y de los ligandos piridínicos en menor medida, debido al peor solapamiento de estos últimos. En consecuencia, la

presencia de piridinas con mayor capacidad donora que aceptoras, favorecerá al orbital d_{xy} del Ru para constituirse en el HOMO, mientras que una mayor capacidad donora de los cianuros puente hará prevalecer al par (d_{xz}, d_{yz}) . Debido a que la 4-metoxipiridina es medianamente donora y que el Cr es más aceptor π que el Fe y por consiguiente retira mayor densidad electrónica de los cianuros puente, es que se obtendría, para el caso del compuesto **5** oxidado, un HOMO compuesto por el orbital d_{xy} del Ru.

A modo de resumen, se presenta en la tabla 14 la información espectroscópica de las bandas más relevantes observadas en los espectros electrónicos para esta serie de compuestos de Ru(III).

Apéndice 1.

A 1.1 Procedimientos experimentales.

A continuación se detallan los procedimientos experimentales llevados a cabo en este capítulo.

Preparación de los compuestos estudiados en este capítulo.

Los compuestos: KCN, cloruro de tetrafenilfosonio (TFFCl), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, carbón activado, NaClO_4 , 4-metoxipiridina, 4-*tert*-butilpiridina, piridina, 2,2'-bipiridina, LiCl, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y 18-crown-6 son comerciales y fueron utilizados sin una purificación adicional.

Los compuestos *trans*- $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$,⁶⁵ $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁷⁷ *trans*- $\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})_2$,⁶⁸ *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁷⁹ fueron preparados siguiendo los procedimientos detallados en la literatura.

Los solventes de reacción utilizados fueron calidad p.a. y se usaron sin ninguna purificación adicional. El agua utilizada fue monodestilada.

Las aguas de hidratación se midieron mediante experimentos de termogravimetría sobre los sólidos obtenidos en un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu y resultaron consistentes con las determinaciones de C, H y N por análisis elemental realizadas en un equipo Carlo Erba 1108.

Los espectros de infrarojo fueron tomados en pastilla de KBr o en suspensiones de Nujol utilizando un FTIR Nicolet 510P.

Los espectros de RMN-¹H se midieron en un equipo de 500 MHz Bruker AM 500 y se utilizó el solvente como referencia interna. Los solventes deuterados utilizados fueron provistos por Sigma-Aldrich Co.

El tamiz molecular Sephadex LH-20 fue provisto por Pharmacia Amersham y Sigma-Aldrich Co.

***trans*-Ru(Py)₄Cl₂:** Este compuesto se prepara por un método algo diferente al reportado en literatura:

1g de *trans*- $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ se suspende en 25 ml de etanol absoluto. A esta suspensión se le agregan 6.5 g de piridina. La mezcla resultante se calienta a reflujo con agitación durante 3

horas. Durante este período la suspensión se va transformando en una solución naranja, la cual se va oscureciendo de forma paulatina, hacia el final aparece un sólido cristalino de color naranja. Finalizado el calentamiento se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra el producto. Se lava con 25 ml de etanol absoluto y luego con 10 ml de éter etílico. Se seca al vacío en desecador con sílicagel. Se obtienen 0.88 g del producto que corresponden a un rendimiento del 88%.

Tanto el espectro UV-vis, como la electroquímica, como el espectro de RMN-¹H son compatibles con los reportados en literatura para este compuesto.

***trans*-Ru(4-*tert*-Bupy)₄Cl₂**: este compuesto se prepara de manera análoga al *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ respetando la estequiometría entre los reactivos, excepto que se utiliza 4-*tert*-butilpiridina en lugar de piridina. En este caso el rendimiento es del 58%.

Análisis elemental de C, H y N para C₃₆H₅₂N₄Cl₂Ru. *Calculado*, C: 60.7; H: 7.3; N: 7.9; *Encontrado*: C: 60.0; H: 7.6; N: 7.9.

IR, en pastilla de KBr: 2964 cm⁻¹, pico muy intenso correspondiente al estiramiento C-H del grupo -C(CH₃)₃ de la *t*-Bupy; 829 cm⁻¹, pico muy intenso correspondiente a la flexión fuera del plano del C aromático unido al -C(CH₃)₃ de la *t*-Bupy.

Señales de RMN-¹H (ppm) en CDCl₃: 8.431 (d), protones orto de la *t*-Bupy; 7.058(d), protones meta de la *t*-Bupy; 1.325 (s), protones del -C(CH₃)₃ de la *t*-Bupy.

***trans*-Ru(4-MeOpy)₄Cl₂**: este compuesto se prepara de manera análoga al *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ respetando la estequiometría entre los reactivos, excepto que se utiliza 4-metoxipiridina en lugar de piridina. En este caso el rendimiento es del 92%.

Análisis elemental de C, H y N para C₂₄H₂₈N₄O₄Cl₂Ru. *Calculado*, C: 47.4; H: 4.6; N: 9.2; *Encontrado*: C: 47.3; H: 4.6; N: 8.7.

IR, pastilla de KBr: 1608 cm⁻¹, pico muy intenso correspondiente al estiramiento C-O entre el C aromático y el O del grupo -OCH₃.

Señales de RMN-¹H (ppm) en CDCl₃: 8.300 (d), protones orto de la MeOpy; 6.621(d), protones meta de la MeOpy; 3.820 (s), protones del -OCH₃ de la MeOpy.

K₃[Cr(CN)₆]: Este compuesto se preparó siguiendo la técnica descrita en el Schlessinger¹⁰⁰ con una pequeña modificación:

A una solución hirviendo de 16.5 g de KCN en 66 ml de agua se agrega, con agitación, una solución de 10 g de CrCl₃·6H₂O en 40 ml de agua. A la suspensión obtenida

se le agregan 0.441 g de carbón activado y se calienta a reflujo manteniendo la agitación durante 90 minutos. Durante este período se protege la reacción de la luz con papel de aluminio. Finalizado el calentamiento se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra con embudo Büchner y papel de filtro. A las aguas madres de color rojo intenso se le agregan aproximadamente 600 ml de metanol. Lentamente va apareciendo un sólido cristalino de color amarillo. Se deja reposar durante 1 hora y luego se filtra con placa fritada. El producto se lava con varias porciones de metanol (aprox. 300 ml en total) y se seca en desecador con sílicagel al vacío.

Se obtienen 8 g que corresponden a un rendimiento del 65%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_6 N_6 K_3 Cr$. *Calculado*, C: 22.1; H: 0.0; N: 25.8; *Encontrado*: C: 22.2; H: 0.2; N: 25.7.

IR, pastilla de KBr: 2130 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(μ-NC)Ru(Py)₄(CN-μ)Fe(CN)₅] · 2H₂O**: se preparan una solución de 0.3 g de *trans*-Ru(Py)₄(CN)₂ en 5 ml de metanol y una solución de 0.274 g de Na₂[Fe(CN)₅(NH₃)]·2H₂O en 5 ml de agua. Ambas soluciones se mezclan y se mantienen con agitación a temperatura ambiente por el lapso de 24 horas. Luego de este período se obtiene una solución verde azulada muy oscura. La misma se evapora a sequedad en un rotaevaporador y el residuo sólido obtenido se disuelve en mínima cantidad de agua y se filtra para remover insolubles poliméricos, tipo Azul de Prusia, que se forman. A la solución límpida obtenida se le agrega TFFCl sólido, con agitación, hasta la precipitación cuantitativa de un sólido azul claro. Este sólido se filtra por succión en placa fritada y se lava con abundante agua. Luego se seca al vacío en un desecador con sílicagel. Se obtienen 0.47 g de este crudo de reacción.

Este sólido aislado se disuelve en mínimo volumen de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluye con metanol. Se separan dos fracciones mayoritarias (el resto de las fracciones se descartan). La primera fracción se identifica como el producto deseado, mientras que la segunda se identifica como el compuesto dinuclear, *trans*-[TFF]₂[(NC)₅Fe(μ-NC)Ru(Py)₄CN]. Ambas fracciones se repurifican por el mismo procedimiento. Luego de evaporar la primera fracción hasta sequedad en rotaevaporador y

secar al vacío en desecador con sílicagel se obtienen 0.320 g del producto que corresponden a un rendimiento del 22%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{128}H_{104}N_{16}O_2P_4Fe_2Ru$. *Calculado*, C: 68.8; H: 4.7; N: 10.0; *Encontrado*, C: 69.0; H: 4.7; N: 10.0.

IR, pastilla de KBr: 2111 y 2088 cm^{-1} picos muy intensos característicos de los estiramientos C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₂[(NC)₅Fe(μ-NC)Ru(Py)₄CN] · 6H₂O**: como ya se describió en la síntesis anterior, este compuesto se obtiene como producto lateral de la misma.

Luego de la separación cromatográfica se obtienen 31 mg de este compuesto que corresponden a un rendimiento del 3%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{75}H_{72}N_{11}O_6P_2FeRu$. *Calculado*, C: 62.5; H: 5.0; N: 10.7. *Encontrado*, C: 62.7; H: 4.8; N: 10.0.

IR, pastilla de KBr: 2109 y 2063 cm^{-1} picos muy intensos característicos de los estiramientos C-N de los cianuros.

***cis*- [TFF]₄ [(NC)₅Fe(μ-CN)]₂ - Ru(bpy)₂] · 12H₂O**: se prepara una solución de 1.9 g de $K_3Fe(CN)_6$ en 50 ml de una mezcla agua:metanol, 1:1. A la misma se le agregan 0.15 g de *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂·2H₂O. La suspensión formada se calienta hasta reflujo con agitación. Se mantienen estas condiciones durante 2 horas. En este período la suspensión inicial se convierte en una solución roja oscura. Finalizado el calentamiento se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se agregan aproximadamente 100 ml de metanol. Esto provoca la inmediata precipitación de gran parte del exceso de $K_3Fe(CN)_6$ el cual se separa por filtración en placa fritada. A la solución, límpida, resultante se le reduce el volumen en un rotaevaporador hasta que sólo quedan unos pocos ml de agua. A esta solución se le agrega 1 g de TFFCl lo cual provoca la formación inmediata de un aceite rojo muy oscuro. Se lo deja reposando en un freezer de -18 °C durante toda la noche lo cual transforma el aceite en un sólido pegajoso. Se decanta la solución y se lava el sólido con una pequeña porción de agua fría. Luego se seca al vacío en desecador con sílicagel. Se obtiene un sólido rojo muy higroscópico.

Este sólido aislado se disuelve en mínimo volumen de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluye con metanol. El producto eluye en la tercera fracción, las demás

fracciones se descartan. Esta fracción separada se repurifica por el mismo procedimiento. Luego de evaporar a sequedad en rotaevaporador y secar en desecador al vacío con sílicagel se obtienen 0.1 g del producto (muy higroscópico) que corresponden a un rendimiento del 14%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{128}H_{120}N_{16}O_{12}P_4Fe_2Ru$. *Calculado*, C: 63.8; H: 5.0; N: 9.3. *Encontrado*, C: 63.6; H: 5.1; N: 9.4.

IR, pastilla de KBr: 2107 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(CN-μ)₂-Ru(Py)₄] · 9H₂O**: se disuelven 13 g de $K_3Fe(CN)_6$ en 50 ml de una mezcla de agua:metanol, 4:1. A esta solución se le agrega 1 g de *trans*- $Ru(Py)_4Cl_2$ formándose una suspensión de color naranja. La misma se calienta a reflujo, protegida de la luz y con agitación por un período de 4 horas durante el cual la suspensión inicial se va convirtiendo gradualmente en una solución verde intensa. Finalizado el calentamiento se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente y luego se la evapora hasta sequedad en un rotaevaporador. Este residuo se extrae con 100 ml de metanol dejando insoluble prácticamente la totalidad del $K_3Fe(CN)_6$ en exceso, que se remueve por filtración en placa fritada. A la solución límpida de color verde obtenida se la evapora a sequedad y se redissuelve el sólido verde obtenido en mínimo volumen de agua. A esta solución se le agregan 4 g de TFFCl y se la deja agitando durante 1 hora para completar la precipitación de un sólido color verde claro. El mismo se separa por filtración en placa fritada y se lo lava con abundante agua. Luego se seca al vacío en desecador con sílicagel.

Este sólido crudo se lo disuelve en mínimo volumen de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluye con metanol. El producto eluye como una fracción verde oscura detrás de otras fracciones minoritarias, las cuales se conservan. Esta fracción se repurifica por el mismo procedimiento. Luego de remover el solvente y secar al vacío en desecador con sílicagel se obtienen 3 g que corresponden a un rendimiento del 60%.

A partir de una solución metanólica a la cual se le difunden vapores de éter a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se obtienen monocristales adecuados para la determinación estructural por difracción de rayos X.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{128}H_{118}N_{16}O_9P_4Fe_2Ru$. *Calculado*, C: 65.1; H: 5.0; N: 9.5. *Encontrado*, C: 64.9; H: 4.8; N: 9.2.

IR, pastilla de KBr: 2107 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN- μ)}₂-Ru(4-*tert*-Bupy)]₄ · 7H₂O**: este compuesto se prepara de forma análoga a *trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN- μ)}₂-Ru(Py)]₄ · 9H₂O manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos excepto que en lugar de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ se utiliza *trans*-Ru(4-*tert*-Bupy)₄Cl₂. En este caso se obtiene un rendimiento del 40%.

A partir de una solución metanólica a la cual se le difunden vapores de éter a -20 °C se obtienen monocristales adecuados para la determinación estructural por difracción de rayos X.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₄₄H₁₄₆N₁₆O₇P₄Fe₂Ru. *Calculado*, C: 67.8; H: 5.7; N: 8.8. *Encontrado*, C: 67.8; H: 5.5; N: 8.7.

IR, pastilla de KBr: 2106 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN- μ)}₂-Ru(4-MeOpy)]₄ · 10H₂O**: este compuesto se prepara de forma análoga a *trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN- μ)}₂-Ru(Py)]₄ · 9H₂O manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos excepto que en lugar de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ se utiliza *trans*-Ru(4-MeOpy)₄Cl₂. En este caso se obtiene un rendimiento del 28%.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₂H₁₂₈N₁₆O₁₄P₄Fe₂Ru. *Calculado*, C: 63.4; H: 5.1; N: 9.0. *Encontrado*, C: 63.8; H: 5.1; N: 9.1.

IR, pastilla de KBr: 2108 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1612 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Cr(CN- μ)}₂-Ru(Py)]₄ · 8H₂O**: se disuelven 6 g de K₃Cr(CN)₆ en una mezcla de 90 ml de agua y 160 ml de metanol. A esta se le agregan 0.9 g de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂. La suspensión resultante se calienta a reflujo con agitación y protegida de la luz durante 4 horas. Durante este lapso, la suspensión se disuelve casi por completo y se torna de color rojo intenso. Finalizado el calentamiento se deja enfriar a temperatura ambiente y luego se evapora hasta sequedad en un rotaevaporador. El residuo sólido se extrae con metanol, quedando insolubilizado casi por completo el exceso de K₃Cr(CN)₆. Se filtra con placa fritada y la solución roja resultante se evapora a sequedad en rotaevaporador. Este

nuevo residuo sólido se disuelve en mínima cantidad de agua y se agregan a esta solución 4 g de TFFCl. Se deja agitando por una hora para completar la precipitación de un sólido muy voluminoso de color amarillo. Luego se filtra, se lava con abundante agua y se seca al vacío en desecador con sílicagel.

Este sólido crudo se lo disuelve en mínimo volumen de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluye con metanol. La tercera fracción de color naranja es el producto deseado. Se separa del resto de las fracciones y se repurifica por el mismo procedimiento. Luego de evaporar el solvente y secar al vacío en desecador con sílicagel se obtienen 1.7 g de un sólido naranja claro que corresponden a un rendimiento del 40%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{128}H_{116}N_{16}O_8P_4Cr_2Ru$. *Calculado*, C: 65.8; H: 5.0; N: 9.6. *Encontrado*, C: 65.9; H: 5.0; N: 10.1.

IR, pastilla de KBr: 2121 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Cr(CN-μ)₂-Ru(4-MeOpy)₄] · 4H₂O**: este compuesto se prepara de forma análoga al compuesto *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Cr(CN-μ)₂-Ru(Py)₄] · 8H₂O respetando la relación estequiométrica entre los reactivos, excepto que en lugar de *trans*-Ru(Py)₄Cl₂ se utiliza *trans*-Ru(4-MeOpy)₄Cl₂. En este caso se obtiene un rendimiento del 54%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{132}H_{116}N_{16}O_8P_4Cr_2Ru$. *Calculado*, C: 66.5; H: 4.9; N: 9.4. *Encontrado*, C: 66.6; H: 5.1; N: 9.3.

IR, pastilla de KBr: 2116 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1611 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Co(CN-μ)₂-Ru(4-MeOpy)₄] · 2H₂O**: se disuelven 11 g de K₃Co(CN)₆ en 140 ml de una mezcla agua:metanol, 1:1. Se agrega 1 g de *trans*-Ru(4-MeOpy)₄Cl₂. La suspensión resultante se calienta a reflujo en oscuridad y con agitación durante 6 horas. Al finalizar el calentamiento se obtiene una solución amarilla clara la cual, luego de dejar que alcance temperatura ambiente, se evapora a sequedad en rotaevaporador. El residuo sólido que se obtiene se extrae con metanol removiendo así, por filtración en placa fritada, el exceso de K₃Co(CN)₆. La solución límpida que se obtiene luego de este filtrado se evapora a sequedad en rotaevaporador. El residuo sólido se

redissuelve en mínimo volumen de agua y a esta solución resultante se le agregan 3 g de TFFCl. Se deja agitando durante una hora para completar la precipitación de un sólido amarillo muy pálido.

Este sólido crudo se lo disuelve en mínimo volumen de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluye con metanol. El producto eluye como la fracción mayoritaria luego de unas primeras fracciones minoritarias. Se separa esta fracción y se repurifica por el mismo mecanismo. Luego de remover el solvente y secar al vacío en desecador con sílicagel se obtienen 1.84 g del producto que corresponden a un rendimiento del 47%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{132}H_{112}N_{16}O_6P_4Co_2Ru$ *Calculado*, C: 67.1; H: 4.7; N: 9.5. *Encontrado*, C: 67.3; H: 4.5; N: 9.4.

IR, pastilla de KBr: 2119 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1611 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

Señales de RMN- 1H (ppm) en CD_3OD : 8.572 (d), $J=7.1$ Hz, H's orto de la MeOpy; 6.810 (d), $J=7.2$ Hz, H's meta de la MeOpy; 3.719 (s), H's de los metilos del (-OCH₃ de la MeOpy); entre 7.96 y 7.70 multipletes correspondientes a los H's de los tetrafenilfosfonio.

Preparación de las sales de Na⁺: excepto para el compuesto *cis*- [TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂ - Ru(bpy)₂] · 12H₂O que ya de por si es bastante soluble en agua, para el resto de los compuestos trinucleares de este capítulo aislados y caracterizados como sales de TFF⁺ se prepararon, sólo en solución, las sales de Na⁺ de la siguiente forma: se disuelve la sal de TFF⁺ en mínimo volumen de acetonitrilo y se agrega NaClO₄ sólido hasta total precipitación de la sal de Na⁺ del compuesto en cuestión. Luego se filtra y se lava primero con acetonitrilo y luego con diclorometano. El sólido que queda se redissuelve en agua y se filtra para obtener una solución límpida de la sal de Na⁺ en agua. Este procedimiento se puede hacer de forma cuantitativa a partir de la sal de TFF⁺, cuya composición está muy bien determinada.

Reducción de los compuestos *trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂ - Ru(Py)₄] · 9H₂O, *trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂ - Ru(4-*tert*-Bupy)₄] · 7H₂O y *trans*-

$[\text{TFF}]_4[\{(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(4\text{-MeOpy})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: la reducción por un electrón y por dos electrones de estos compuestos se lleva a cabo en soluciones de metanol anhidro utilizando ditionito de sodio como reductor en presencia del éter corona 18-crown-6 para facilitar su disolución. Todas las soluciones fueron preparadas y manipuladas dentro de una caja de guantes modelo MBraun Lab Master 130, la cual posee una atmósfera controlada de N_2 .

Se utilizaron soluciones madres de los compuestos de partida de concentración aproximada 10^{-3} M y se sometieron a distintos agregados de una solución 10^{-3} M de ditionito de sodio con suficiente 18-crown-6 para asegurar su completa disolución. La solución de ditionito se valoró utilizando el propio compuesto a reducir como patrón. La especie totalmente reducida se obtuvo agregando más de 2 equivalentes de reductor. El espectro de la especie reducida por un electrón se obtuvo a partir del tratamiento matemático, que se describe más adelante, de diferentes espectros obtenidos a partir del agregado de distintas cantidades de reductor respecto al compuesto de partida. Para confirmar la naturaleza reversible de la reducción se dejó reoxidar la especie totalmente reducida al aire y se midió el espectro recuperándose en su totalidad el compuesto de partida.

Oxidación electroquímica de los compuestos *trans*- $[\text{TFF}]_4[\{(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(\text{Py})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{TFF}]_4[\{(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(4\text{-tert-Bupy})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{TFF}]_4[\{(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(4\text{-MeOpy})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y *trans*- $[\text{TFF}]_4[\{(\text{NC})_5\text{Cr}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(4\text{-MeOpy})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: la oxidación de todos estos compuestos a los correspondientes compuestos de Ru(III), se llevó a cabo en solución acuosa a partir de las sales de sodio. Soluciones aproximadamente 0.1 mM, se electrolizaron a potencial constante y bajo agitación en una celda de tres compartimentos comunicados por placas fritadas. El electrodo de trabajo, una malla de platino de 2 mm^2 se colocó en el compartimento central, mientras que un alambre de platino en forma de espiral se colocó en uno de los compartimentos laterales como contraelectrodo. Finalmente en el tercer compartimento se colocó un electrodo de AgCl/Ag 3M KCl como electrodo de referencia. Como electrolito soporte se utilizó KNO_3 , 0.1M. La oxidación se llevó a cabo a un potencial 150 mV por encima del potencial de media onda para la cupla Ru(III)/Ru(II). La completitud de la misma se controló a partir de la carga circulante y por constancia del

espectro electrónico. La reversibilidad del proceso se comprobó por posterior reducción hasta recuperar más del 95% de la especie inicial.

Determinaciones cristalográficas por difracción de rayos X.

A continuación se describen los detalles de cómo se realizaron y determinaron las estructuras de rayos X de este capítulo. Tanto las medidas como la resolución se llevaron a cabo en el Instituto Max-Planck de Química Bioinorgánica, emplazado en Mülheim an der Ruhr en Alemania.

Dado que los cristales de color verde de los compuestos **1** y **2** se descomponen de inmediato si se los saca de las aguas madres, los mismos fueron cubiertos con perfluoropoliéter e inmediatamente montados en el difractómetro bajo corriente de N₂ a muy baja temperatura.

Los datos fueron colectados a 100 K utilizando un difractómetro Nonius Kappa CCD equipado con una fuente de rayos X rotante de Mo y un monocromador de grafito (Mo K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los parámetros de red definitivos se obtuvieron mediante un ajuste de cuadrados mínimos de un subconjunto conteniendo varios miles de reflexiones muy intensas.

La colección de datos se realizó tomando cuadros cada 1° en ω que cubrieron más de la mitad de la esfera de difracción. Se determinaron las caras de los cristales y los datos fueron corregidos por absorción utilizando la rutina Gaussian del paquete XPREP.¹⁰¹ El paquete de Siemens SHELXTL-PLUS¹⁰¹ se utilizó para la resolución de las estructuras. Para el refinamiento de las estructuras se utilizó el software SHELXL97.¹⁰² Las mismas fueron resueltas por métodos directos y posteriores técnicas de diferencias de Fourier.

La estructura del compuesto **1** se refinó dentro del grupo espacial C2 (n°5) y bajo esta condición el cristal presenta “twinning” racémico. Todos los átomos de la molécula aniónica y de los tetrafenilfosfonios que no son hidrógenos se refinaron anisotrópicamente, y los hidrógenos se ubicaron en posiciones calculadas y refinados como átomos móviles con parámetros de desplazamiento isotrópicos. Las moléculas de solvente se encontraron con desorden y muy poco definidas por lo tanto se refinaron isotrópicamente. La distancia C-O de las moléculas de metanol se restringió a un mismo valor utilizando el comando SADI implementado en el software SHELXL.

Las *tert*-butilpiridinas y las moléculas de solvente en el cristal del compuesto **2** se encuentran desordenadas. Dos posiciones separadas, con idéntico factor de ocupación fueron refinadas para los grupos *tert*-butilos de los ligandos piridínicos. Las distancias C-C se restringieron al mismo valor y los correspondientes átomos de C se refinaron isotrópicamente. Algunas de las moléculas de metanol se encuentran desordenadas y muy pobremente definidas, en consecuencia se refinaron isotrópicamente. Para el caso de una de las moléculas de metanol y una de las de agua, se encuentra que sus posiciones están mezcladas con lo cual se refinaron con igual factor de ocupación.

Medidas de espectroscopía electrónica.

Todos los espectros electrónicos fueron medidos, dependiendo del rango espectral, con un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP8453 para la región ultravioleta-visible y un pequeño rango del infrarojo cercano (200-1100nm) y con un espectrofotómetro de barrido de doble haz, Shimadzu UV3100, para extender la región del infrarojo cercano hasta los 2700 nm (200-2700 nm).

En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo y dependiendo de la ocasión se midió con un paso óptico de 1 cm o de 1 mm. Para aquellas medidas en las que fue imperioso mantener la atmósfera inerte, las soluciones fueron preparadas dentro de una caja de atmósfera inerte, cuyo modelo ya fue descrito anteriormente, rellena con nitrógeno y utilizando una cubeta provista de una tapa a rosca de cierre hermético.

Todos los solventes utilizados para las medidas espectrofotométricas son anhídros y provistos por Sigma-Aldrich Co. Los mismos fueron colocados dentro de la caja de atmósfera inerte antes de ser abiertos por primera vez.

Medidas electroquímicas.

Las medidas de voltametría cíclica y de voltametría de onda cuadrada fueron realizadas con un potencióstato PAR273A y utilizando una celda de tres electrodos, un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Como electrodo de trabajo se utilizó uno de carbono vítreo de área 9.4 mm², el contraelectrodo fue un alambre de platino y como electrodos de referencia se utilizaron un electrodo de AgCl/Ag en KCl 3M para las medidas en agua y un alambre de plata para las

medidas en solventes no acuosos. Para este último caso se utilizó una referencia interna junto con el alambre de plata la cual fue ferroceno o decametilferroceno dependiendo de la ventana de potencial disponible.

El agua utilizada fue en todos los casos monodestilada y los solventes fueron los mismos utilizados para las medidas espectrofotométricas.

Como electrolito soporte se utilizó KNO_3 para las medidas acuosas y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) para las medidas en solventes no acuosos. Ambos son de origen comercial y fueron utilizados sin una purificación adicional. En todos los casos la concentración de los mismos se ajustó a 0.1 M.

Típicamente se midieron soluciones de los compuestos a una concentración aproximada de 1mM. Para las medidas en agua se utilizó una celda abierta al aire, desoxigenándose la misma mediante burbujeo de nitrógeno. Las medidas en solventes no acuosos se realizaron en una celda de Schlenk, cargándose la misma dentro de la caja de atmósfera inerte. El posterior agregado de la referencia interna se realizó abriendo la celda en una línea de vacío bajo fuerte corriente de argón o nitrógeno.

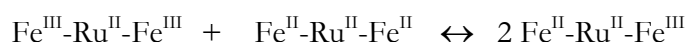
Excepto en las situaciones ya aclaradas en la sección de resultados, todas las medidas de voltametría cíclica se realizaron típicamente a una velocidad de barrido de 100 mV/s, mientras que las medidas de voltametría de onda cuadrada se realizaron típicamente con una altura de pulso de 25 mV y una frecuencia de 60 Hz.

Todos los potenciales informados se encuentran referenciados contra el electrodo de AgCl/Ag en KCl saturado.

A 1.2 Deconvolución del espectro de las especies de reducción de los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

El procedimiento experimental para estas reducciones ya se detalló en la sección A 1.1, aquí se explica el tratamiento matemático que permite obtener el espectro de la especie de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

La reacción de comproporción que da lugar a la especie de valencia mixta descrita por la ecuación:



posee una constante de equilibrio K_c que está vinculada con los potenciales de media onda para los dos procesos de reducción consecutivos $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ por la siguiente expresión:

$$K_c = e^{\frac{F\Delta E}{RT}}$$

y donde ΔE corresponde a la diferencia entre los potenciales de media onda para los procesos de reducción sobre los Fe ya mencionados y que se obtiene de las medidas electroquímicas.

Para una solución de concentración C_0 y volumen V_0 del compuesto inicial sin reducir y un agregado de un volumen V de una solución de concentración C del reductor, el cual se comporta como un reductor de un electrón, son válidas las siguientes relaciones:

$$[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}] + [\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}] + [\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{II}}] = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}] + 2[\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{II}}] = \frac{CV}{V + V_0}$$

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}]^2}{[\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{II}}][\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}]}$$

Por lo tanto para cada agregado distinto de V ml del reductor se puede resolver este sistema de ecuaciones y obtener la concentración para cada una de las especies. Conociendo el espectro de dos de ellas, en este caso el de la especie inicial $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ y el de la especie totalmente reducida, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ y utilizando la especiación antes resuelta se obtiene el espectro de la especie de valencia mixta, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

Los espectros reportados para esta especie corresponden al promedio del espectro obtenido de diferentes agregados de reductor. La coincidencia de los mismos estuvo por encima del 95% en todos los casos.

A 1.3 Cálculos de estructura electrónica.

Todos los cálculos de estructura electrónica realizados en este capítulo se desarrollaron mediante la teoría de DFT utilizando el paquete comercial Gaussian 03¹⁰³ el cual posee una implementación de la misma.

En todos los casos se utilizó el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ, que incluye un potencial efectivo para los átomos pesados. Se utilizaron geometrías que surgen de las medidas de difracción de rayos X, excepto para el cálculo de los ligandos piridínicos cuyas geometrías fueron optimizadas. Se utilizaron los criterios de convergencia de 10^{-6} en unidades atómicas, tanto para la energía como para la matriz de densidad. Para la visualización de los orbitales moleculares se utilizaron los paquetes GaussView 3.0 y Molekel 4.3.¹⁰⁴

Para el cálculo de las composiciones de los orbitales moleculares de los diferentes fragmentos, se utilizó un programa ad-hoc desarrollado con el paquete MatLab 7.0 R14¹⁰⁵ y que implica un cambio de base para la matriz de los coeficientes de los OM expresados en términos de las funciones de base para los átomos por separado, que transforma la misma a una nueva matriz para los OM donde los coeficientes están expresados en términos de los orbitales moleculares de los diferentes fragmentos.

Capítulo 2:
Compuestos trinucleares con
4-dimetilaminopiridina,
una piridina π donora.

2.1 Introducción.

La incorporación de la 4-dimetilaminopiridina a la serie de piridinas sustituidas coordinadas al Ru central, provoca una drástica reducción del potencial redox Ru(III)/Ru(II) en el fragmento monomérico conteniendo dicho metal, debido a la elevada basicidad de la misma. En consecuencia, la diferencia de energía entre los sitios metálicos terminales y el Ru en los compuestos trinucleares disminuye en forma considerable y se observa mayor acoplamiento electrónico entre los mismos. A su vez, este nuevo fragmento permite la preparación de los compuestos conteniendo Ru(III), que se aíslan al estado sólido, a diferencia de lo que ocurre con los compuestos del capítulo anterior. Este nuevo ligando permite la preparación de compuestos trinucleares mixtos los cuales también se estudian en detalle.

Se presenta la síntesis del precursor de Ru conteniendo este ligando, el cual se diferencia de los ya estudiados en el capítulo anterior en su composición y reactividad. Luego se desarrolla el estudio de los compuestos trinucleares en sus diferentes estados de oxidación.

2.2 [Ru(DMApy)₆]²⁺, un precursor de rutenio inesperado.

2.2.1 Síntesis y caracterización estructural.

La reacción del compuesto *trans*-Ru(dmsO)₄Cl₂ con diferentes piridinas *parasustituidas* ha sido descrita en el capítulo anterior. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción con 4-dimetilaminopiridina (DMApy) (fig.1) el producto que se obtiene no es una de las ya descritas *trans* tetrapiridinas de rutenio, sino el compuesto conteniendo seis de estos ligandos.

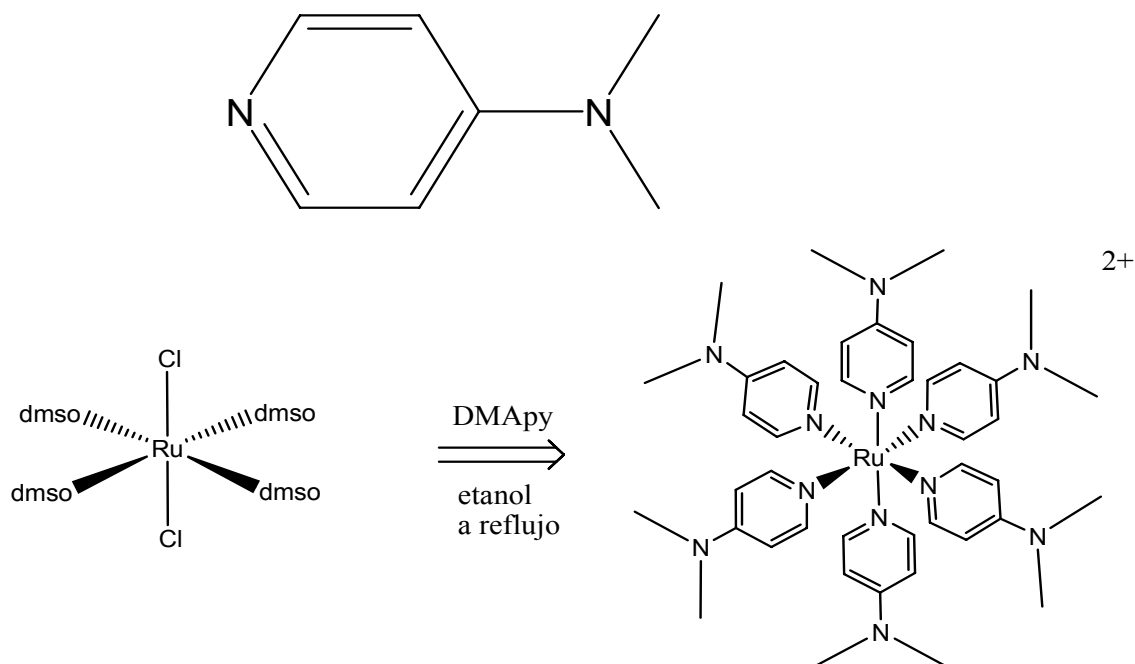


Figura 1. Esquema de síntesis de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.

Este resultado inesperado se puede interpretar en términos de la gran basicidad de la DMApy, en comparación con el resto de las piridinas estudiadas, que es mayor que la del amoníaco (tabla 1). Este incremento en la basicidad promueve un aumento de la densidad electrónica del rutenio central favoreciendo la labilización de los cloruros axiales. Asimismo, este fragmento precursor de rutenio es mucho más lábil frente a la sustitución que los *trans*- RuL_4Cl_2 .

Tabla 1. pKa de los diferentes ligandos piridínicos y su comparación con el amoníaco ^a.

ligando	pKa
piridina	5.14
4- <i>tert</i> -butilpiridina	5.99
4-metoxipiridina	6.62
amoníaco	9.25
4-dimetilaminopiridina	9.70

^a Referencia ¹⁰⁶.

La estructura molecular de este compuesto catiónico, determinada por cristalografía de rayos X sobre un monocristal del mismo como sal de cloruro, se muestra en la figura 2, mientras que en la tabla 2 se reúnen los datos cristalográficos, y en la tabla 3 las distancias y ángulos de enlace encontrados para este compuesto.

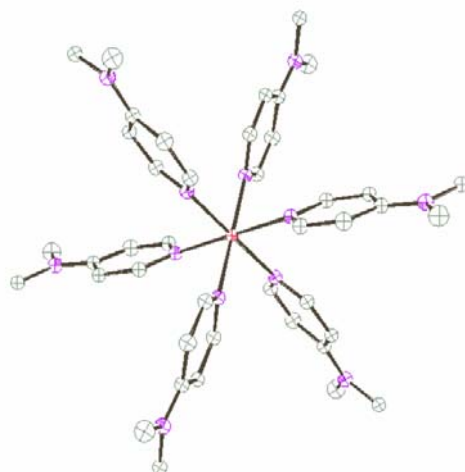


Figura 2. Estructura de rayos X de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$ representada mediante un diagrama de ORTEP con elipsoides de probabilidad del 50%.

Tabla 2. Datos cristalográficos para [Ru(DMApy)₆]Cl₂.

	1
fórmula empírica	C ₅₄ H ₉₆ N ₁₂ Cl ₂ O ₆ Ru
peso molecular	1181.35
T (K)	100 (2)
longitud de onda (Å)	0.71073
simetría de la celda	trigonal
grupo espacial	R-3
parámetros de celda	
a (Å)	16.3730
b (Å)	16.3730
c (Å)	20.3110
β (grados)	120.00
volumen (Å ³)	4715.40 (19)
Z	3
densidad _{calc} (Mg/m ³)	1.229
coef.abs. (mm ⁻¹)	0.385
índices finales (R1)	0.0352
$I > 2\sigma(I)$ (wR2)	0.1012
Indices (R1)	0.0370
todos los datos (wR2)	0.1032

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace de [Ru(DMApy)₆]Cl₂.

Distancias / Å	Ángulos / grados
<i>Ru-N</i>	<i>N-Ru-N</i>
2.131	95.73
2.131	95.73
2.131	95.73
2.131	95.73
2.131	84.27
2.131	84.27
	84.27
	84.27

El rutenio se encuentra en un ambiente estrictamente octaédrico, siendo todas las distancias Ru-N iguales y de 2.131 Å. Esta distancia, comparada con la distancia promedio Ru-N observada en el compuesto $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$ de 2.12 Å,⁷⁵ muestra que la estructura cristalina apenas refleja la marcada diferencia en la estructura electrónica de ambos ligandos.

Si bien las DMApy adoptan la típica conformación de “aspas de ventilador” observada en las tetrapiridinas y también en la hexapiridina de rutenio, las “aspas” no se encuentran alternadas en su orientación sino que están de a pares coplanares. Esto ya se había observado en el compuesto trinuclear del capítulo 1 conteniendo *tert*-butilpiridinas. El ángulo dihedral responsable de esta configuración en este caso es de 30°. Asimismo, es muy marcado el ángulo que adopta el plano del anillo aromático respecto al eje que pasa por los N de dos DMApy opuestas y que contiene al Ru. El mismo, equivalente para los seis ligandos, es de 169 °, en contraste con el ángulo promedio de 176 ° observado en el $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$. La alta simetría de este catión dentro de la estructura cristalina, lo hace pertenecer rigurosamente, al grupo puntual de simetría S_6 , el cual incluye un centro de inversión y un eje C_3 .

2.2.2 Propiedades electroquímicas y espectroscópicas.

2.2.2.1 Electroquímica.

La respuesta electroquímica del compuesto $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{2+}$ presenta una onda correspondiente a la cupla Ru(III)/Ru(II) (fig.3). El potencial redox en acetonitrilo de 0.480 V, asociado a este proceso, es marcadamente inferior al del compuesto $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$, 1.096 V,⁷⁵ y permite extraer el parámetro de Lever, $E_L = 0.11$, correspondiente a la DMApy, el cual sigue la tendencia monótona como las otras piridinas, disminuyendo con la basicidad de la misma.

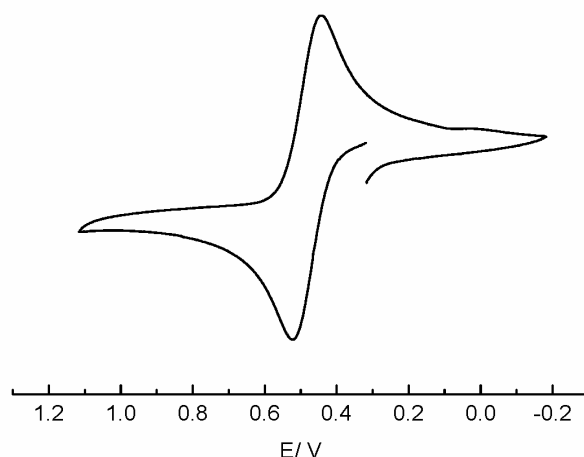


Figura 3. Voltametría cíclica en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.

La comparación con el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ el cual posee sólo interacciones sigma se halla dificultada debido a la fuerte interacción específica que posee el amoníaco con el solvente lo que lo transforma en un ligando diferente en cada solvente.¹⁰⁷

2.2.2.2 Propiedades espectroscópicas.

El espectro infrarrojo de este compuesto posee esencialmente vibraciones correspondientes a las DMApy coordinadas. Una de ellas es muy característica y se encuentra alrededor de los 1620 cm^{-1} . Corresponde al estiramiento del enlace entre el C aromático y el N del grupo sustituyente de la piridina. Este pico es muy intenso y diagnóstico de la presencia de este ligando (fig. 4).

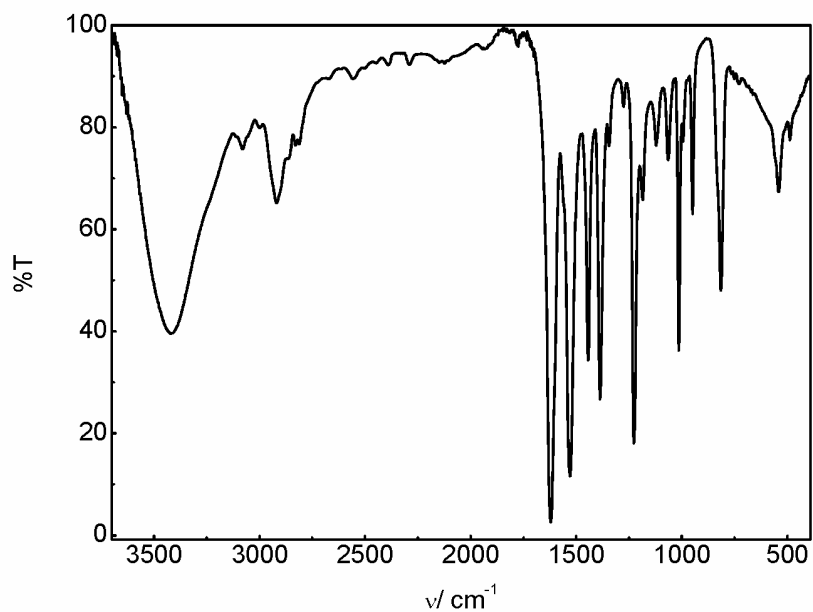


Figura 4. Espectro infrarrojo en pastilla de KBr de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.

El espectro electrónico está dominado por bandas de transferencia de carga en la zona del ultravioleta (fig.5).

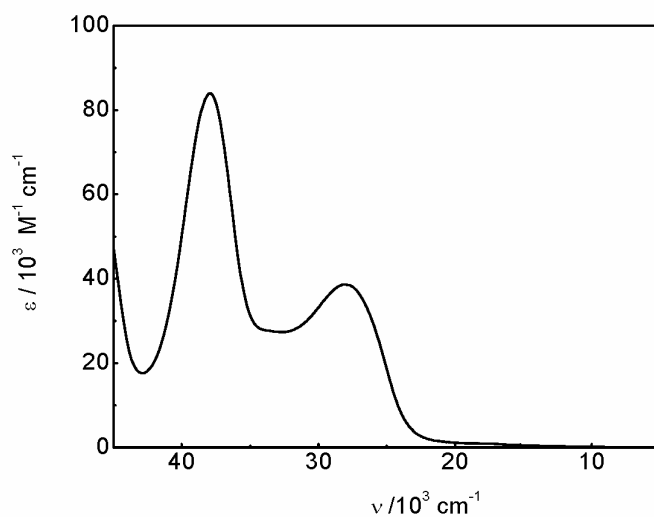


Figura 5. Espectro electrónico en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.

La banda de menor energía corresponde a la TCML desde los orbitales d_{π} del Ru a los π^* de las DMApy, mientras que las bandas de mayor energía corresponden a transiciones π - π^* de las DMApy (tabla 4).

Tabla 4. Datos espectroscópicos de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$ y $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$ en acetonitrilo.

	λ/ nm	$\nu (\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}) / 10^3 \text{cm}^{-1}$	asignación
$[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{2+}$	357	27.9 (38800)	$d\pi_{\text{Ru}} - \pi^*_{\text{DMApy}}$
	297	33.7 (27700)	$d\pi_{\text{Ru}} - \pi^*_{\text{DMApy}}$
	264	37.9 (84000)	$\pi - \pi^*_{\text{DMApy}}$
$[\text{Ru}(\text{Py})_6]^{2+}$ ^a	341	29.3 (22800)	$d\pi_{\text{Ru}} - \pi^*_{\text{Py}}$
	272	36.8 (5700)	$\pi - \pi^*_{\text{Py}}$
	243	41.2 (22800)	$\pi - \pi^*_{\text{Py}}$

^a Referencia ⁷⁵

El corrimiento a menor energía de la TCML y de la transferencia de carga π - π^* de las DMApy, en comparación con la observada en el $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$, refleja la mayor capacidad π donora de este ligando. Esta observación, se contrapone con lo esperado según el análisis realizado en el capítulo 1 para los compuestos de fórmula RuL_4Cl_2 , donde la espectroscopía fue interpretada a partir del comportamiento del orbital π^* en los ligandos. En este caso, el orbital π donador del ligando se encuentra muy por encima en energía de sus similares en las otras piridinas, controlando la energía del HOMO en esta molécula. Esto se interpreta observando que el HOMO de este ligando, a diferencia de las otras piridinas estudiadas, es de simetría π (fig. 6).

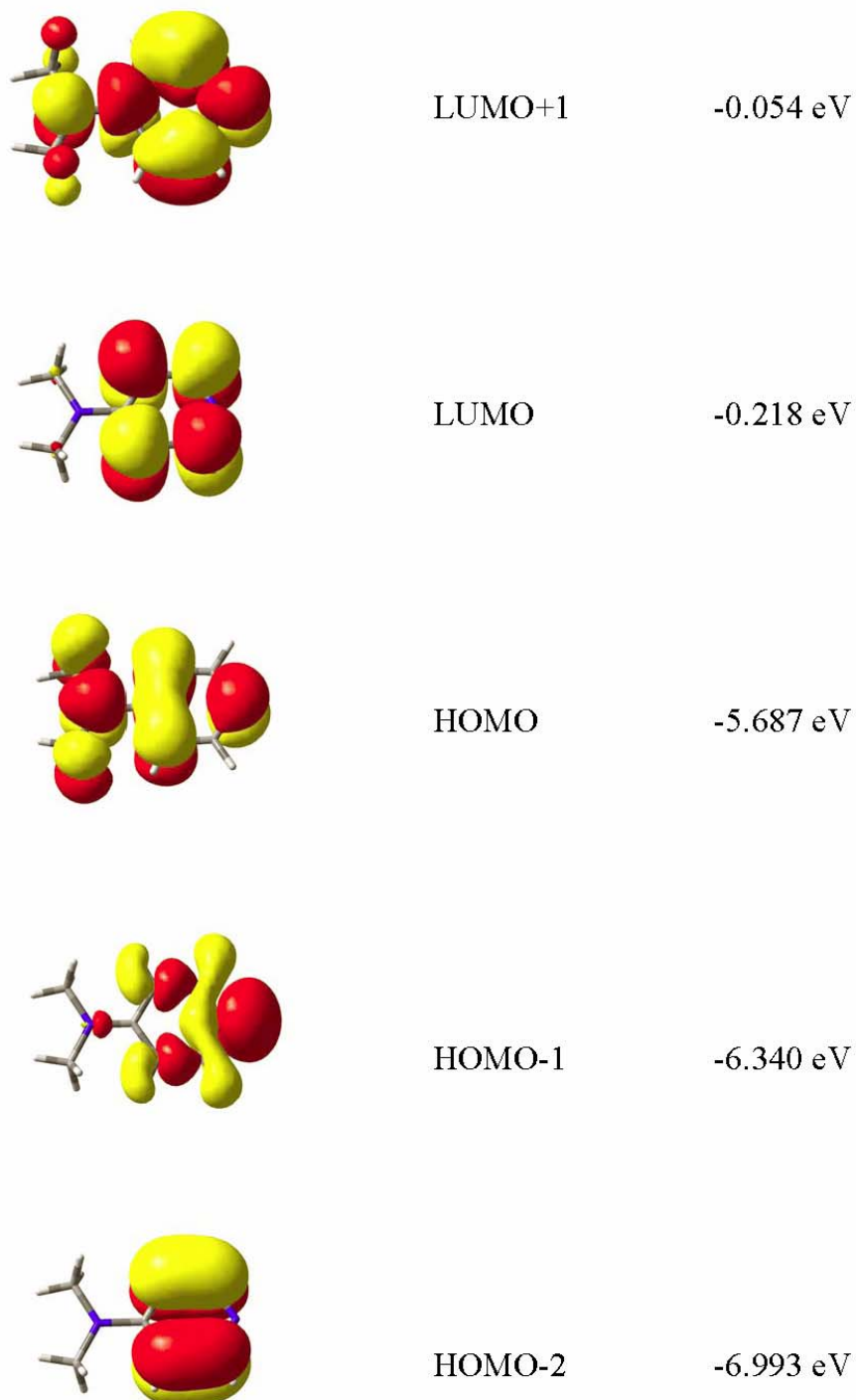


Figura 6. Orbitales de frontera de la 4-dimetilaminopiridina obtenidos por cálculo de DFT (B3LYP/LanL2DZ).

Para interpretar el espectro electrónico del compuesto $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$ se hará uso de herramientas de simetría y de cálculos de estructura electrónica basados en DFT.

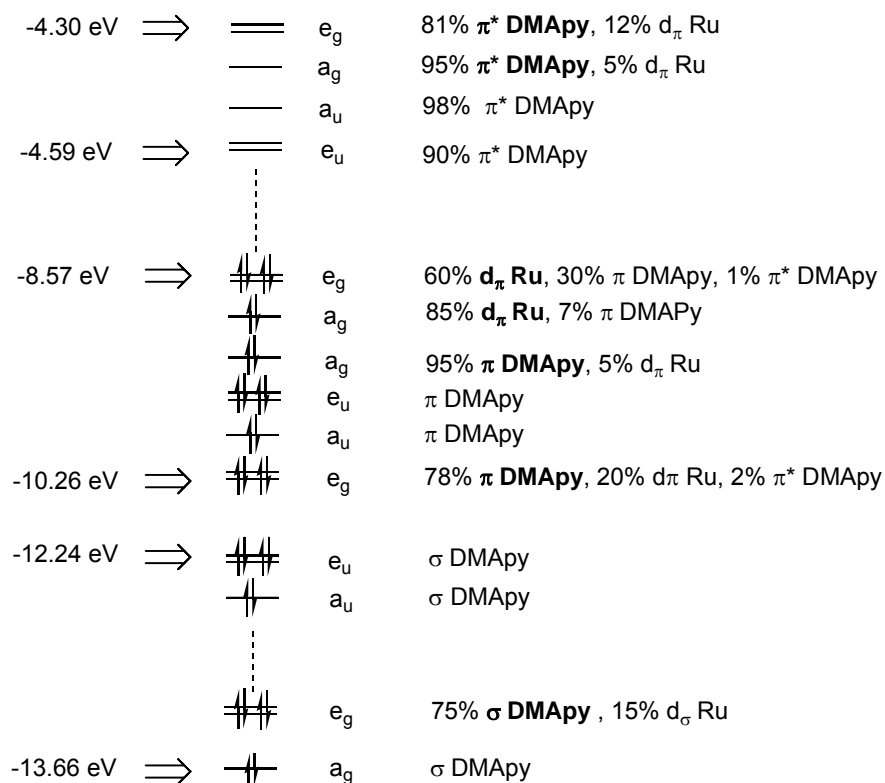
La estructura de rayos X de este compuesto lo coloca bajo el grupo puntual de simetría S_6 . Utilizando como base para la construcción de orbitales adaptados por simetría de los ligandos, el HOMO y el LUMO+1 de la DMApy como orbitales de simetría π , y el HOMO-1, como orbital de simetría σ , se obtiene la misma representación reducible, tanto para la base σ como para la base π . Por reducción de la misma, se llega a que ambos conjuntos de orbitales expanden según las representaciones irreducibles del grupo S_6 :

$$\Gamma_{\pi,\sigma} = A_g + E_u + E_g + A_u$$

Los orbitales d del rutenio central expanden según las siguientes representaciones irreducibles:

d_{z^2}	A_g
$(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$	E_g
(d_{xz}, d_{yz})	E_g

Dado que en este caso, en comparación con los *trans*- RuL_4Cl_2 , es más difícil visualizar los orbitales adaptados por simetría, en particular los representantes del grupo π , no se presentan como sí se hizo en el primer capítulo. A partir del cálculo de DFT, sobre la geometría de rayos X y en base al análisis de simetría se obtiene el siguiente diagrama de OM, donde nuevamente se han incluido sólo los orbitales de relevancia espectroscópica y electroquímica:



Para que la transición electrónica tenga intensidad no nula, es requisito indispensable que la integral del momento de transición sea distinta de cero. En este caso, al existir un centro de inversión las transiciones $g \rightarrow g$ y las $u \rightarrow u$ se encuentran prohibidas. Por lo tanto sólo hay que evaluar el producto directo entre las transiciones desde el estado fundamental A_g a los posibles estados excitados de simetría u provenientes de la excitación de un orbital d_π del Ru a un π^* de los ligandos. Las posibilidades son:

$$A_g \rightarrow E_u (e_g \rightarrow a_u)$$

$$A_u (e_g \rightarrow e_u)$$

$$E_u (e_g \rightarrow e_u)$$

$$A_u (a_g \rightarrow a_u)$$

$$E_u (a_g \rightarrow e_u)$$

Todas ellas se encuentran permitidas por simetría. Dado que no se observa un patrón de muchas bandas concluimos que la banda observada corresponde a la convolución de las transiciones arriba descritas. Observando la composición del HOMO, se comprende porqué la TCML está desplazada a menores energías respecto al $\text{Ru}(\text{Py})_6^{2+}$. La energía del mismo está fuertemente controlada por la interacción con los orbitales π donores de las DMApy, los cuales están muy por encima en energía respecto a la piridina. En definitiva, la 4-dimetilaminopiridina funciona principalmente como un ligando π donador. Esto es consistente con la fuerte disminución del potencial de reducción de este compuesto y con el corrimiento al rojo de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando en comparación con su similar conteniendo piridinas.

2.2.3 La oxidación a $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{3+}$. Espectroscopía electrónica.

Dos factores sustanciales convierten a este fragmento en un precursor de mayor versatilidad que las anteriores tetrapiridinas de rutenio: la posibilidad concreta de aislar y caracterizar el estado de oxidación Ru(III) como un sólido y la reactividad en etapas frente a la sustitución, hecho que se analizará en detalle más adelante.

La oxidación del compuesto $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{2+}$ en un solvente no acuoso, en este caso acetonitrilo, mediante una sal de Ce (IV), permite aislar en estado sólido el compuesto oxidado, $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{3+}$, ya sea como perclorato o como sal de hexafluorofosfato. Tanto el análisis elemental como la idéntica respuesta electroquímica respecto al compuesto reducido confirman la naturaleza del mismo. Este compuesto posee una profunda coloración azul. El origen de la misma radica en la presencia de un conjunto de bandas en la región visible del espectro. Las mismas corresponden a transferencias de carga de los ligandos al metal (TCLM) evidenciando el comportamiento de la DMApy como un ligando π donador. Este no es el primer ejemplo donde se observa este comportamiento de la DMApy como ligando, el mismo ya había sido observado en estudios espectroscópicos para los compuestos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{DMApy})]^{-2}$ ^{108,109} y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMApy})]^{3+}$ ¹⁰⁹.

El espectro electrónico presenta dos grupos de bandas de transferencia de carga de ligando a metal, TCLM. Las bandas de mayor energía se encuentran parcialmente oscurecidas por las intensas transferencias de carga intra-ligando mientras que las de menor energía están bien definidas (fig.7).

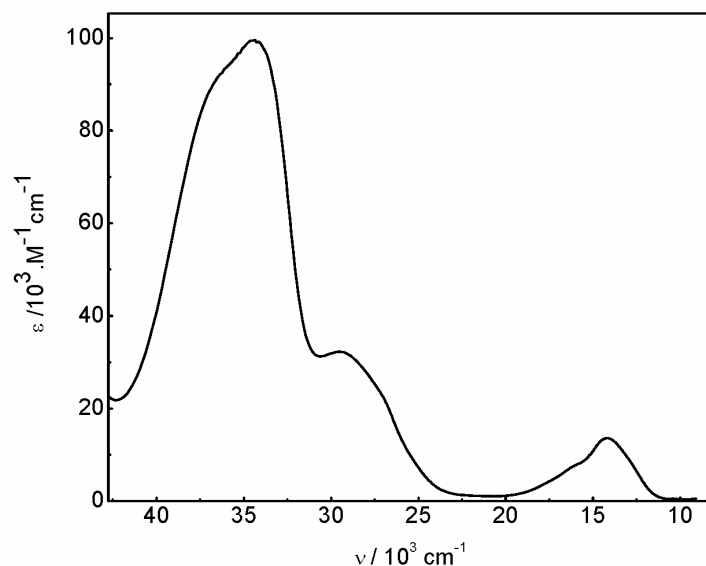
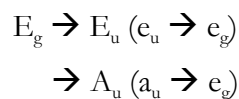
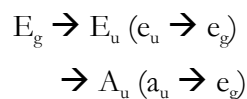


Figura 7. Espectro electrónico en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{3+}$.

Para la asignación de estas bandas experimentales, se hará uso del mismo diagrama de orbitales moleculares construido para el compuesto reducido, admitiendo que se genera un orbital semilleno en el HOMO debido a la oxidación por un electrón y despreciando cualquier efecto de relajación. Esto presupone que no existe un cambio drástico en la estructura molecular y se preserva el grupo puntual de simetría. Dentro de estas consideraciones, las transiciones permitidas por simetría que corresponden a promociones desde orbitales π de las DMApy al par degenerado e_g son las siguientes:



Estas transiciones corresponden al conjunto de bandas de menor energía. Dada la diferencia de energía entre estas bandas de TCLM y las que se encuentran a mayor energía, de aproximadamente $15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, se asignan estas últimas a transiciones de TCLM desde los orbitales σ de los ligandos al hueco en el orbital e_g centrado principalmente en el Ru.



La asignación resultante se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Datos espectroscópicos en acetonitrilo de $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{3+}$.

	λ / nm	$\nu / 10^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	asignación
$\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{+3}$	704	14.2 (13600)	$e_u (\pi_{\text{DMApy}}) \rightarrow e_g (d_{\text{Ru}})$
	621 ^a	16.1 (7600)	$a_u (\pi_{\text{DMApy}}) \rightarrow e_g (d_{\text{Ru}})$
	370	27.1 (22700)	$a_u, e_u (\sigma_{\text{DMApy}}) \rightarrow e_g (d_{\text{Ru}})$
	340 ^a	29.4 (32200)	
	291	34.3 (99600)	$\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow \pi^*_{\text{DMApy}}$
	272	36.6 (91000)	

^a hombro.

2.3 Compuestos trinucleares: se extiende la familia.

2.3.1 Estrategia sintética.

La equivalencia química de las seis DMApy coordinadas al rutenio lleva a pensar que no es un precursor adecuado para la síntesis de *trans* derivados como sí lo es la familia *trans*- RuL_4Cl_2 . Sin embargo, la reacción de $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{2+}$ en etanol absoluto con diversos hexacianometalatos, todos ellos de carga -3, con un control adecuado de la estequiometría, permite la obtención con alto rendimiento de compuestos trinucleares puenteados por cianuro que adoptan exclusivamente la configuración *trans*. De esta forma, este fragmento monomérico de rutenio se comporta igual que los *trans* dicloros de las otras

piridinas y posee algunas ventajas: tiempos de reacción más cortos, rendimientos superiores y como se analizará más adelante, la posibilidad de sustitución en etapas que abre un abanico de estrategias sintéticas para oligómeros superiores heteronucleares.

A partir de esta ruta sintética se han preparado los compuestos trinucleares de fórmula general, $trans-[(NC)_5M(CN-\mu)Ru(DMApy)_4(\mu-NC)M(CN)_5]^{4-}$, utilizando como metales terminales, M : Fe, Cr y Co. En la figura 8 se muestra el esquema de preparación de los mismos.

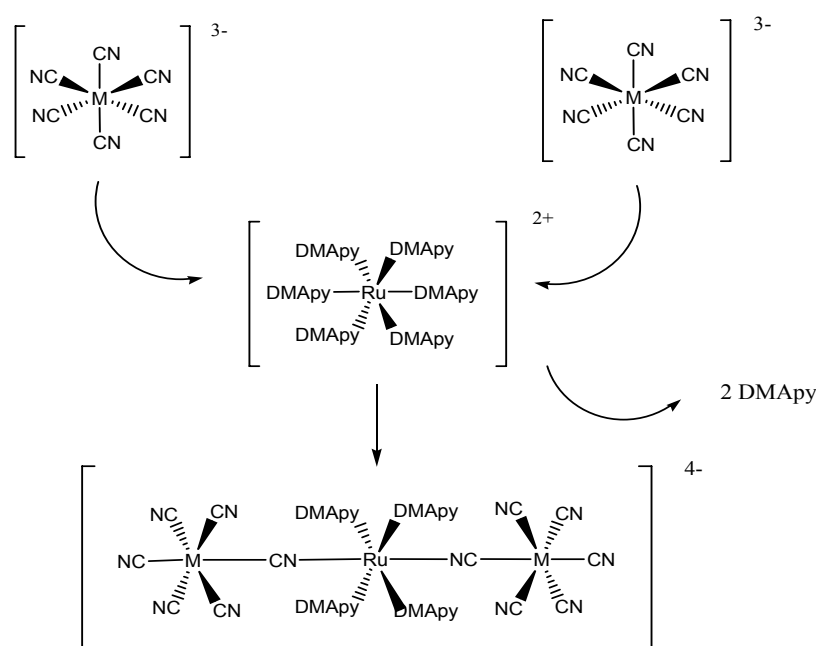


Figura 8. Esquema de síntesis de los compuestos trinucleares simétricos.

La condición necesaria para obtener como único producto de la reacción estos trímeros, es mantener un exceso de hexacyanometalato respecto al precursor de rutenio. Si bien es suficiente una relación de 2:1 respectivamente, una mayor proporción de hexacyanometalato garantiza mejores rendimientos. El aspecto clave de esta reacción es la insolubilidad del producto en el medio de reacción lo que evita su posterior reacción con fragmentos monoméricos de rutenio para dar lugar a la formación de oligómeros superiores. Esto no ocurre con las síntesis a partir de RuL_4Cl_2 .

¿Pero qué ocurre si la relación de ambos reactivos es equimolar? Para el caso de la preparación de los compuestos trinucleares del primer capítulo esto conduce indefectiblemente a mezclas de oligómeros difíciles de separar como ya se dictará en el último capítulo de esta tesis.

Sin embargo, esta no es la situación para el $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$. En este caso la reacción procede en etapas y si bien no se ha profundizado en la purificación del probable compuesto dinuclear que antecede a la formación del correspondiente compuesto trinuclear, se tienen evidencias que este compuesto dinuclear es factible de ser aislado en forma pura.

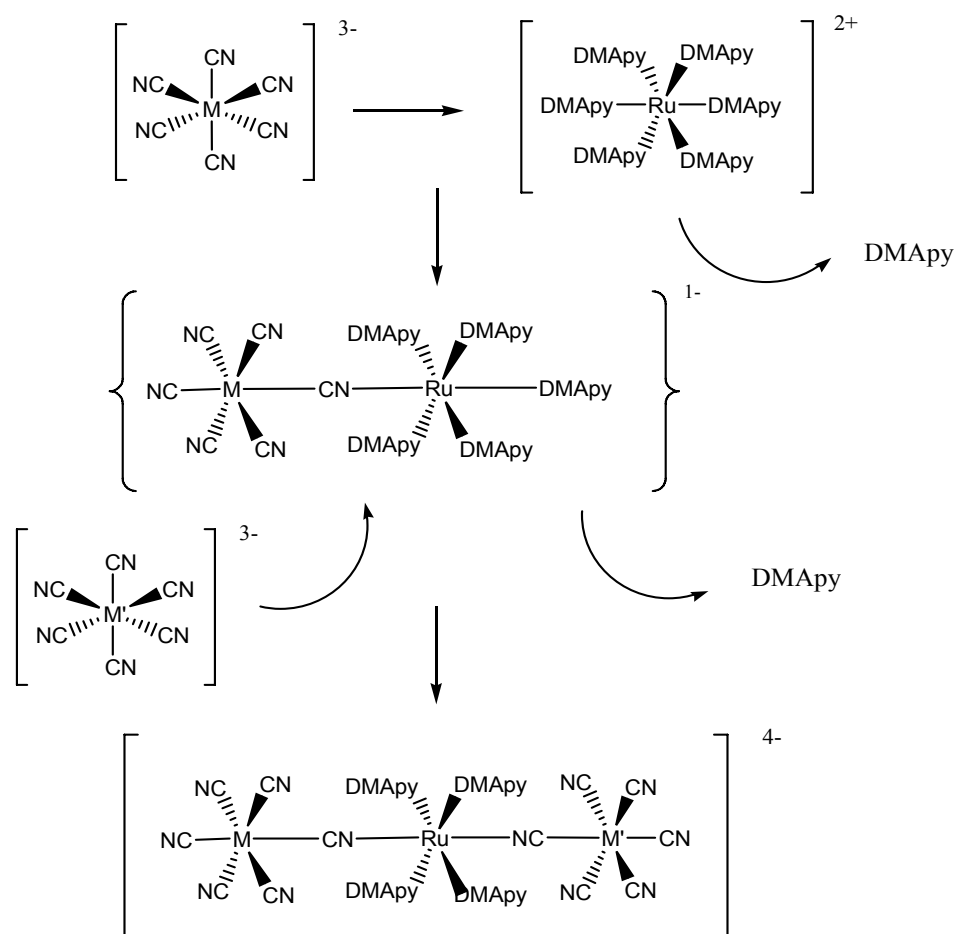


Figura 9. Esquema de síntesis de los compuestos trinucleares asimétricos.

Utilizando tiempos cortos de reacción con una relación estequiométrica de los reactivos, se aísla un producto que por posterior reacción con exceso del mismo hexacianometalato, o de uno diferente, da como producto el compuesto trinuclear, nuevamente de geometría *trans*. La figura 9 muestra el esquema para esta nueva vía sintética.

En la tabla 6 se resumen los compuestos trinucleares preparados a partir del fragmento $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$.

Tabla 6. Familia de compuestos $\text{trans}-[(\text{NC})_5\text{-M}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu\text{-NC})\text{M}'(\text{CN})_5]^{4+}$

Compuesto	M	M'
1	Fe	Fe
2	Cr	Cr
3	Co	Co
4	Fe	Co
5	Cr	Co
6	Fe	Cr

2.3.2 Caracterización estructural.

La configuración *trans* de estos compuestos es evidente al analizar la estructura determinada por cristalografía de rayos X sobre un monocristal del compuesto **1** como sal de tetrafenilfosfonio (TFF). Lamentablemente no fue posible determinar la estructura para los otros compuestos conteniendo Cr y Co, pese a la aparente cristalinidad de sus sales de tetrafenilfosfonio. No obstante, es razonable suponer que mantienen la geometría lineal dado que provienen exactamente de la misma estrategia sintética y al cabo todos ellos son hexacianometalatos de carga -3, geoméricamente muy similares. Como se observa en la figura 10, la estructura cristalina del compuesto **1** involucra un gran número de moléculas de solvente (agua y metanol en este caso) al igual que las estructuras de los compuestos emparentados del capítulo 1.

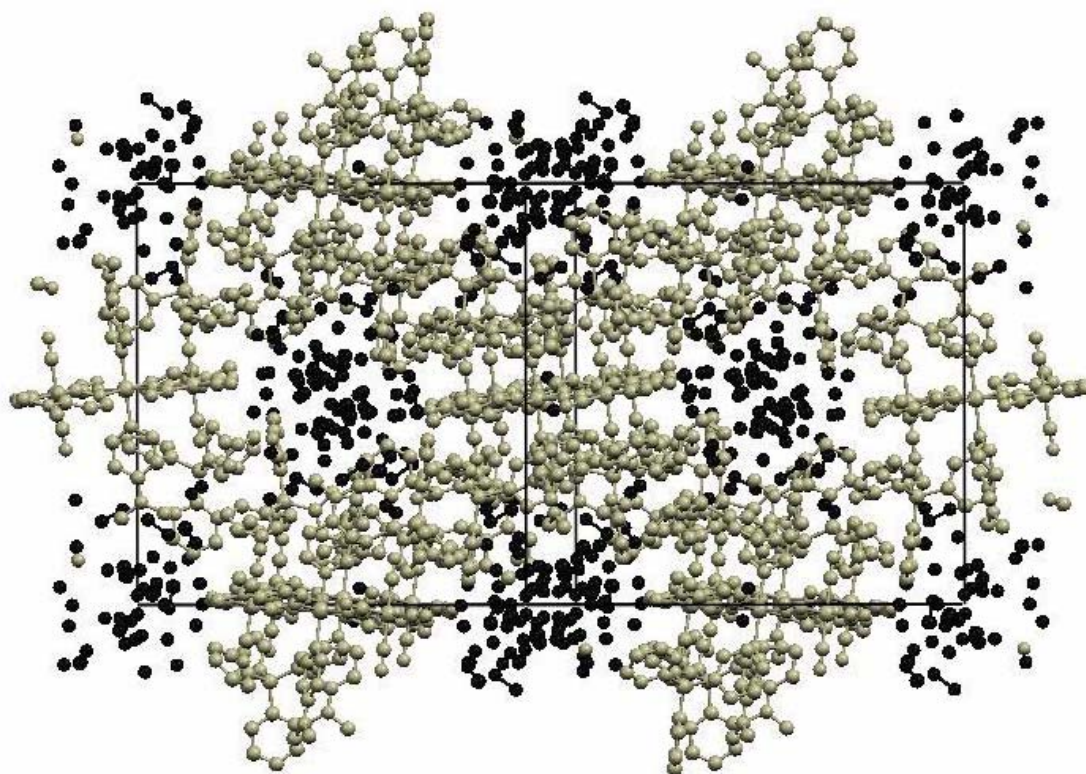


Figura 10. Disposición de las moléculas de solvente en el empaquetamiento cristalino del compuesto **1**.

Como se puede observar, no todas las moléculas de agua y metanol se encuentran unidas por medio de puentes de hidrógeno a los cianuros, sino que algunas se encuentran ocupando los espacios libres entre los cationes tetrafenilfosfonio y los trímeros aniónicos de forma similar a lo que ocurría con los compuestos estudiados en el primer capítulo. La equivalencia de todas las moléculas de trímero dentro de la celda unidad determina un riguroso alineamiento de las mismas formando planos de trímeros paralelos entre sí y rotados en un pequeño ángulo entre ellos (fig. 11). No obstante, las moléculas de trímero permanecen bien aisladas entre si a través de capas de TFF^+ y moléculas de solvente, siendo la distancia entre Ru de 20.6 Å.

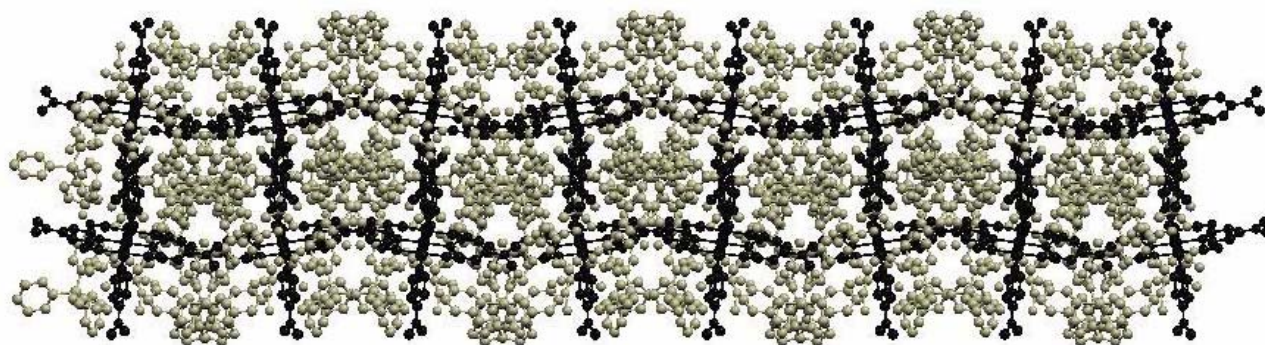


Figura 11. Disposición de las moléculas del compuesto **1** en el empaquetamiento cristalino.

Las distancias y ángulos de enlace más importantes se listan en la tabla 7, mientras que los parámetros de red y la información cristalográfica aparecen en la tabla 8.

Tabla 7. Datos cristalográficos del compuesto **1**.

fórmula empírica	$C_{140} H_{188} N_{20} O_{30} P_4 Fe_2 Ru$
peso molecular	2967.75
T (K)	293(3)
longitud de onda (Å)	0.71073
simetría de la celda	monoclínica
grupo espacial	$P2_{1/c}$
parámetros de celda	
a (Å)	23.978
b (Å)	23.110
c (Å)	34.904
β (grados)	125.79
volumen (Å ³)	15688.3
Z	4
densidad _{calc.} (g/cm ³)	1.256
coef.abs. (mm ⁻¹)	0.391
índices finales (R1)	0.0818
$I > 2\sigma(I)$ (wR2)	0.2289
índices (R1)	0.2155
todos los datos (wR2)	0.2880

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace del compuesto **1**.

Distancias / Å	Ángulos / grados
<i>Ru-Fe</i>	<i>N_{DMApy}-Ru- N_{DMApy}</i>
5.089 5.075	87.81
<i>Ru-N_{DMApy}</i>	91.57
2.123	88.20
2.095	92.44
2.108	<i>N_{CN}-Ru-N_{DMApy}</i>
2.091	89.93 90.48
<i>Ru-N_{CN}</i>	88.73 90.85
2.016	90.83 89.25
2.016	89.99 89.93
<i>Fe-C_{ecuatoriales}</i>	<i>Ru-N-C_{CNpuente}</i>
1.937 1.954	177.83 179.53
1.966 1.949	<i>Fe-C-N_{CNpuente}</i>
1.983 1.947	177.39 177.22
1.938 1.943	<i>C-Fe-C_{CNecuatoriales}</i>
<i>Fe-C_{axiales}</i>	89.30 88.94
1.942 1.952	92.54 89.77
<i>Fe-C_{puentes}</i>	90.10 91.92
1.927 1.904	88.04 89.34
<i>C-N_{cianuros ecuatoriales}</i>	<i>C-Fe-C_{CNaxial-CNecuatoriales}</i>
1.150 1.137	88.70 89.70
1.151 1.156	92.39 89.62
1.158 1.155	90.77 86.85
1.146 1.147	90.69 90.24
<i>C-N_{axiales}</i>	<i>C-Fe-C_{CNpuente-CNecuatoriales}</i>
1.145 1.139	88.98 89.70
<i>C-N_{puentes}</i>	89.95 89.62
1.147 1.157	91.47 86.85
	87.15 90.24
	<i>Fe-Ru-Fe</i>
	178.35

La configuración *trans* de esta molécula es clara (fig. 12), siendo el ángulo Fe-C-N de 177 ° y el ángulo C-N-Ru de 179 °, mientras que el ángulo Fe-Ru-Fe es de 178 °.

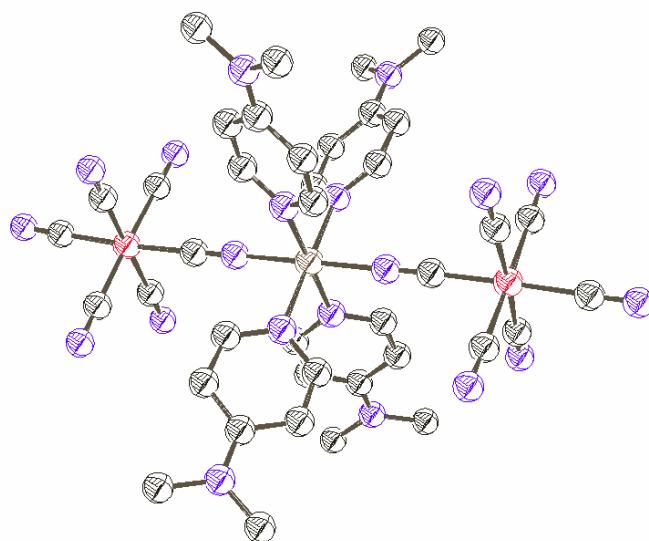


Figura 12. Estructura de rayos X del compuesto **1** representada mediante un diagrama de ORTEP con elipsoides de probabilidad del 50%.

Las DMApy, adoptan la configuración de “aspas de ventilador”, alternadas en su orientación, a diferencia de lo que se observa en el precursor monomérico, $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$. Este ángulo dihedro promedio es de 28° , muy comparable con el valor observado en el monómero de rutenio. El Ru central se encuentra en un ambiente octaédrico comprimido axialmente, al igual que los homólogos analizados en el primer capítulo, con una distancia $\text{Ru-N}_{\text{DMApy}}$ promedio de 2.104 \AA , algo menor a la distancia que existe en el $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$, y una distancia promedio de 2.016 \AA para el enlace Ru-NC . Esta última, es prácticamente idéntica a las encontradas para los compuestos trinucleares del capítulo 1 que contienen piridina y *tert*-butilpiridina. De igual manera, el entorno de los hierros es octaédrico, con distancias promedio para los enlaces C-N de 1.15 \AA , y los enlaces Fe-C de 1.92 \AA , similares a las observadas en los análogos ya citados y analizados en el capítulo 1.

Estas observaciones, junto con la configuración eclipsada de las esferas de coordinación de los tres centros metálicos, también observada para los anteriores compuestos trinucleares (fig.12-cap.1), ponen de manifiesto la rigidez de estos sistemas alrededor del núcleo básico Fe-CN-Ru-NC-Fe , en el cual la distancia Ru-Fe se mantiene rigurosamente en los 5.1 \AA dejando los hierros terminales a prácticamente 1 nm de distancia. Todas estas similitudes se reflejan en la interpretación de la estructura electrónica

y las propiedades espectroscópicas que de ella se derivan, como ya se anticipó y que en el capítulo 3 se ubicará en un marco único que abarque a toda la familia de estos compuestos.

Si bien la obtención de esta estructura cristalina permite ser concluyentes respecto a la geometría de estos compuestos, la preparación del compuesto diamagnético conteniendo iones Co(III), **3**, permite utilizar la resonancia magnética nuclear como herramienta de caracterización estructural. La figura 13 muestra el RMN- ^1H para la sal de sodio del compuesto **3** en D_2O .

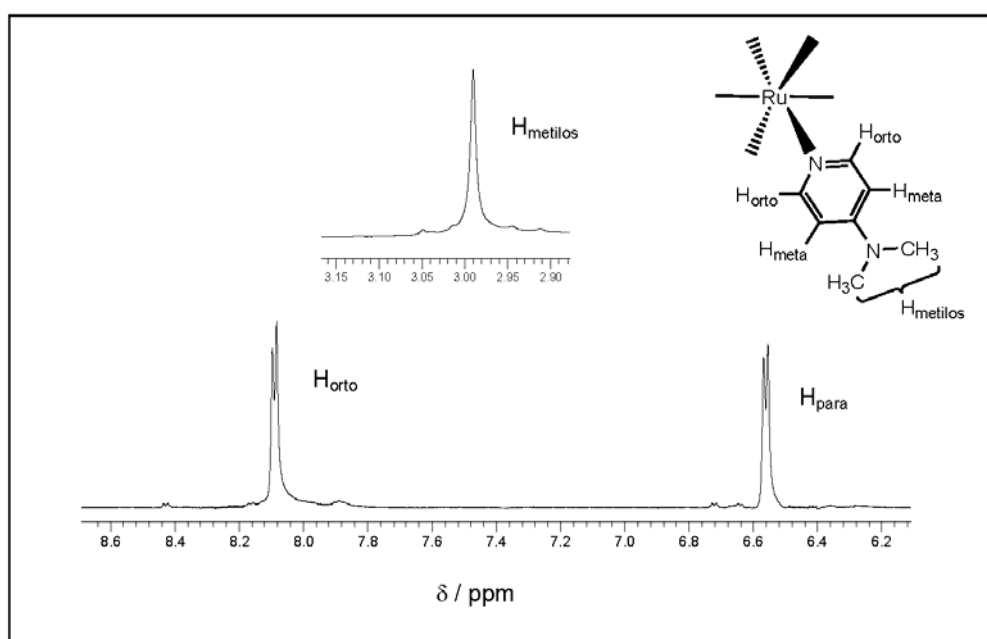


Figura 13. Espectro de RMN- ^1H , 500 MHz, en D_2O del compuesto **3**.

Se observa un único tipo de DMApy, representada por el patrón de dos dobletes en la región aromática del espectro correspondiente a los hidrógenos orto y meta de la DMApy y un singulete en la región de bajas ppm correspondiente a los metilos del grupo sustituyente dimetilamino que se encuentra en la posición *para* del anillo. La presencia de un único tipo de DMApy sólo es compatible con una configuración *trans* de la molécula, ya que un arreglo *cis* llevaría a la presencia de dos grupos de DMApy químicamente no equivalentes. Esto confirma que la geometría lineal de estas moléculas trinucleares se conserva también en solución al igual que sus parientes del primer capítulo.

2.3.3 Propiedades electroquímicas.

El comportamiento electroquímico de los compuestos listados en la tabla 6 (fig.14) es equivalente al de los compuestos del capítulo 1. Se observa la presencia de una onda reversible de oxidación que corresponde al proceso Ru(III)/Ru(II) con una separación de pico que va desde 69 hasta 102 mV dependiendo del compuesto. Excepto el compuesto **1** que contiene en ambas posiciones terminales Fe, todos presentan procesos de reducción químicamente irreversibles a potenciales de reducción negativos. El origen de las mismas se debe a los procesos de reducción sobre el Cr(III) y el Co(III) como ya se analizó en el primer capítulo. Todos los compuestos que contienen Fe presentan ondas reversibles para el proceso Fe(III)/Fe(II) que se discutirán más adelante.

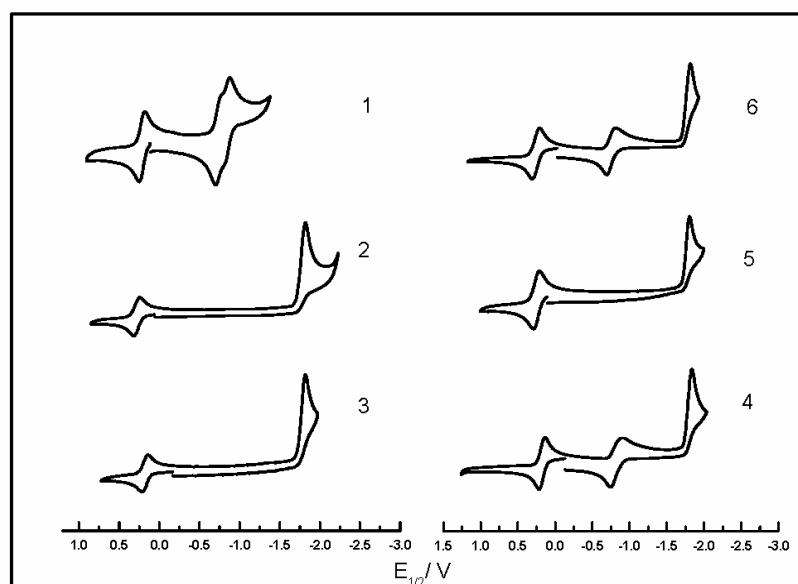


Figura 14. Voltametría cíclica en acetonitrilo de los compuestos **1-6**.

La tabla 9 resume los potenciales de media onda para el proceso Ru(III) \rightarrow Ru(II) en todos los compuestos de la tabla 6.

Tabla 9. Potenciales redox Ru(III)/Ru(II) en acetonitrilo de los compuestos **1-6**.

Compuesto	$E_{1/2}$ / V (ΔE_{pico} / mV)
1	0.211 (75)
2	0.277 (82)
3	0.179 (69)
4	0.176 (86)
5	0.229 (84)
6	0.249 (101)

Teniendo en cuenta que en todos estos compuestos el Ru se encuentra en estado de oxidación formal +2 coordinado a cuatro DMApy en las posiciones ecuatoriales y a dos hexacianometalatos en las posiciones axiales de carga total -3, se pueden analizar los valores listados en la tabla 9 en términos de la naturaleza del metal de la primera serie de transición contenido en el fragmento cianurado.

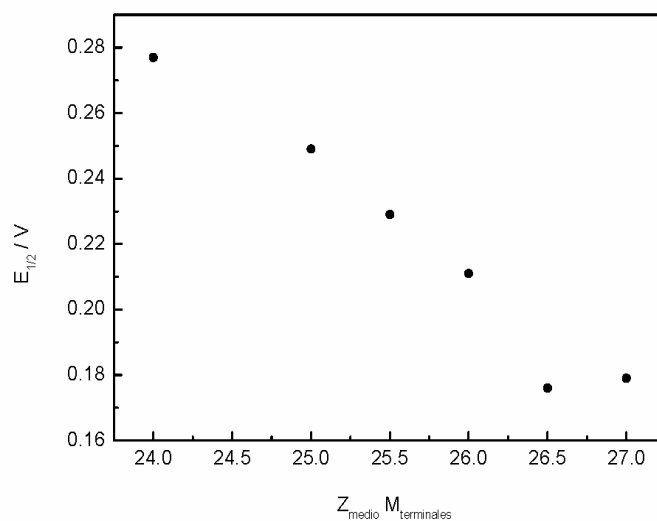


Figura 15. Correlación del $E_{1/2}$ de la cupla Ru(III)/Ru(II) de los compuestos **1-6** con el Z medio de los metales terminales.

Se observa que en todos los casos el potencial de reducción es marcadamente menor al del monómero precursor, $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$. Esto se debe a la elevada carga negativa de estos aniones trinucleares. Un análisis más minucioso revela una tendencia suave que correlaciona con la posición que estos metales ocupan en la tabla periódica (fig. 15). La tendencia muestra que el fragmento hexacianocobaltato es el más donador de densidad electrónica mientras que el hexacianocromato se encuentra en el otro extremo. Esto es un reflejo de la capacidad donora/aceptora de los orbitales d_π principalmente regida por la repulsión de los mismos con los orbitales d_π del Ru(II) a través de los π del cianuro puente.

Los potenciales de reducción, tanto del Cr como del Co, pertenecientes a procesos irreversibles se muestran (tabla 10) insensibles al resto de los metales que conforman el compuesto trinuclear y similares a los de los hexacianometalatos libres (ver capítulo 1).

Tabla 10. Potencial de reducción del pico catódico irreversible para el proceso M(III)/M(II) de los compuestos **1-6** en acetonitrilo.

Compuesto	$E_{1/2} / \text{V}$
1	no corresponde
2	-1.839
3	-1.808
4	-1.843
5	-1.820
6	-1.826

En cuanto a los compuestos que contienen Fe, se encuentra que el potencial redox que corresponde al proceso reversible Fe(III)/Fe(II), no difiere sustancialmente cuando cambia la identidad del otro metal terminal (tabla 11).

Tabla 11. Potencial de reducción de media onda para el proceso Fe(III)/Fe(II) de los compuestos **1-6** en acetonitrilo.

Compuesto	$E_{1/2}/V$ ($\Delta E_{\text{pico}}/mV$)
1	-0.73 (70)
	-0.84 (70)
4	-0.82 (125)
6	-0.76 (120)

El efecto del solvente sigue los mismos lineamientos ya discutidos en el capítulo 1, disminuyendo al disminuir la capacidad aceptora del solvente (tabla 12).

Tabla 12. Potenciales redox para los compuestos trinucleares que contienen Fe en acetonitrilo y metanol.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2} \text{Ru}^{\text{III/II}} / V$ ($\Delta E_p / mV$)	$E_{1/2} \text{Fe}^{\text{III/II}} / V$ ($\Delta E_p / mV$)	
1	metanol	0.20 (80)	-0.21 (85)	-0.56 (90)
	acetonitrilo	0.21 (75)	-0.73 (70)	-0.84 (70)
4	metanol	0.19 (90)	-0.34 (90)	
	acetonitrilo	0.17 (70)	-0.82 (125)	
6	metanol	0.22 (70)	-0.33 (90)	
	acetonitrilo	0.25 (100)	-0.76 (120)	

El aumento en la estabilidad del compuesto de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ respecto a los otros miembros de esta familia no es sorprendente si se tiene en cuenta la marcada disminución del potencial redox del rutenio central, como se discutió en el

capítulo 1. Al igual que los otros miembros de esta familia de compuestos $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$, la estabilidad del compuesto de valencia mixta se encuentra modulada por el solvente (figura 16). En particular, el valor de ΔE° que se obtiene en metanol de 350 mV y que corresponde a un valor de K_c de 8×10^5 , resulta elevado si se tiene en cuenta las dimensiones del puente diamagnético que media la interacción entre los Fe terminales.

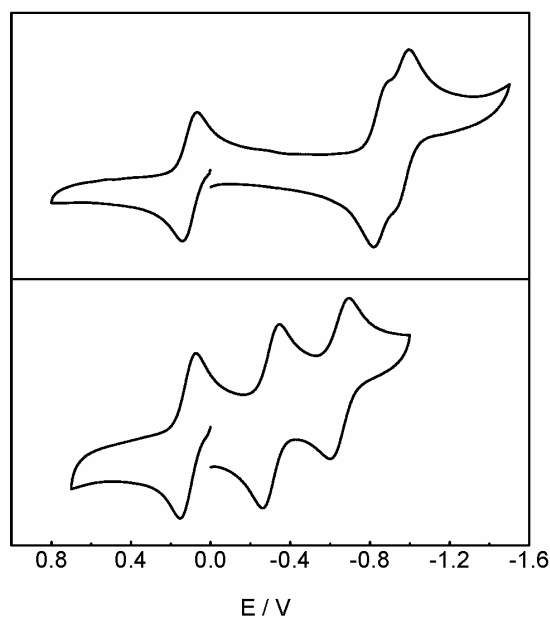


Figura 16. Voltametría cíclica del compuesto **1** en acetonitrilo (arriba) y metanol (abajo).

2.3.4 Espectroscopía electrónica.

Estos compuestos trinucleares presentan una espectroscopía electrónica similar a la observada para los compuestos presentados en el primer capítulo, dominada esencialmente por transferencias de carga entre los centros metálicos. Todos ellos presentan bandas intensas de transferencia de carga del Ru central a las DMApy como ya se había observado en el precursor monomérico $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$. El compuesto **3** es el único que no presenta en su espectro electrónico TCMM como ya se observó para el análogo con 4-metoxipiridina.

2.3.4.1 Compuestos con Co.

Como se muestra en la figura 17, el espectro del compuesto **3**, presenta sólo transiciones en la región del UV-visible al igual que su símil conteniendo 4-metoxipiridina como ligandos ecuatoriales coordinados al Ru (ver capítulo 1).

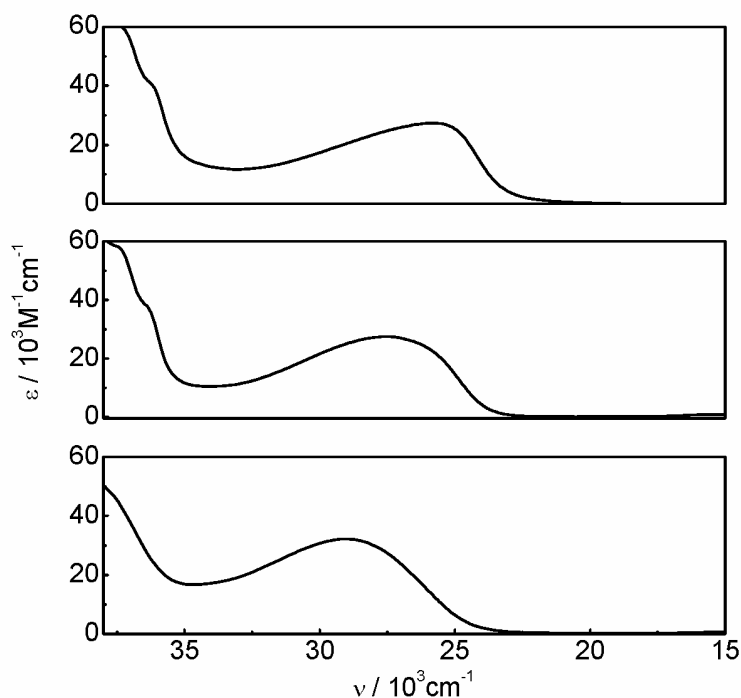


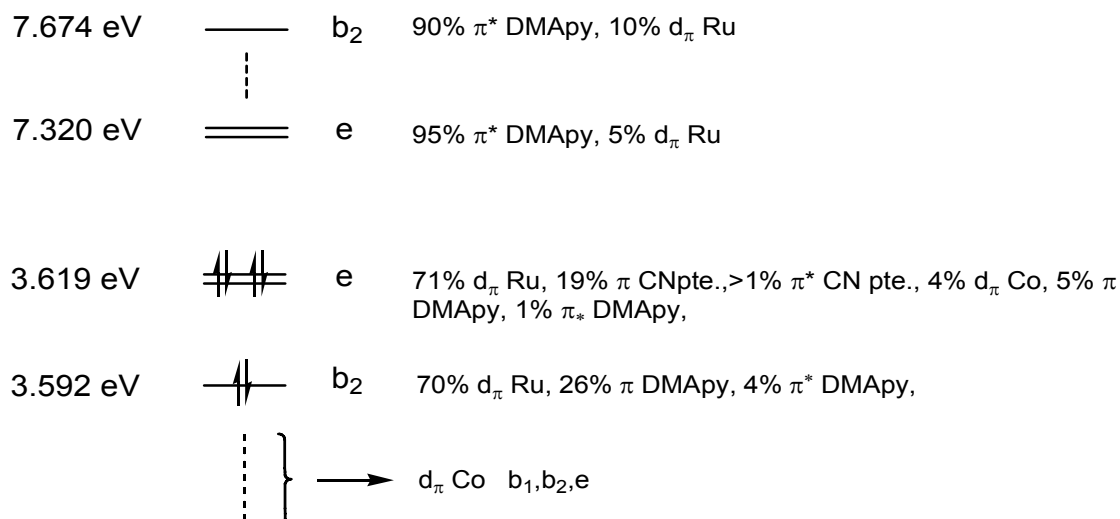
Figura 17. Espectros electrónicos del compuesto **3** en agua (abajo), acetonitrilo (centro) y N,N-dimetilacetamida (arriba).

Estas transiciones corresponden a transferencias de carga de metal a ligando y transferencias de carga intraligando (las que se encuentran a mayor energía). En la tabla 13 se reúne la información espectroscópica en los diferentes solventes. Al igual que se observó para el compuesto Co-Ru-Co del capítulo 1 la energía de la TCML se ve modulada por el solvente, en los mismos términos allí descriptos.

Tabla 13. Datos espectroscópicos en diferentes solventes del compuesto **3**.

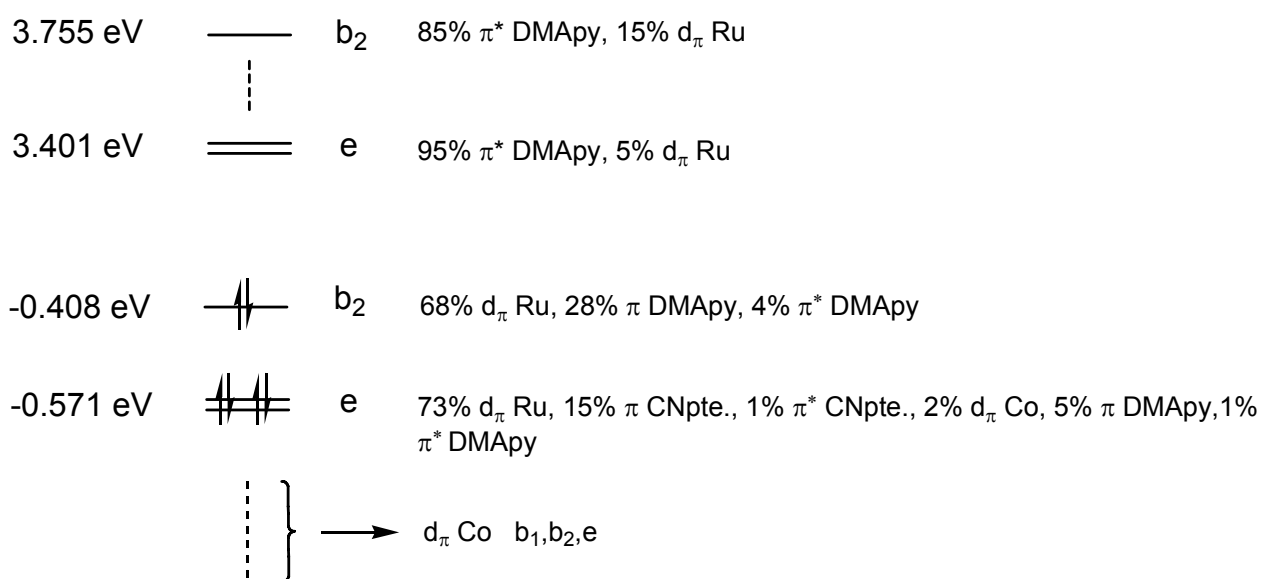
solvente	$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) TCML
agua	29.1 (32200)
metanol	28.5 (30700)
acetonitrilo	27.5 (27500)
dimetilacetamida	25.8 (28500)

Resulta útil determinar cual es la composición del HOMO en estos compuestos conteniendo el fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$. Para ello, dado que el compuesto con Co es de capa cerrada, lo cual simplifica la interpretación de la estructura electrónica, se realizó un cálculo de DFT. A partir del mismo se deriva el siguiente diagrama de OM, en el cual están sólo incluidos los orbitales de frontera más relevantes:



Este diagrama de orbitales moleculares se obtiene a partir de un cálculo en el vacío, es decir en ausencia de solvente. Esto hace que los cianuros, al no interactuar con el mismo, se encuentren maximizando su capacidad π donora y minimizando su capacidad π

aceptora. Como ya se justificará más adelante con evidencias experimentales, el diagrama de OM arriba expuesto puede no representar correctamente la estructura electrónica de estos compuestos trinucleares inmersos en un solvente con capacidad aceptora distinta de cero. Para dar cuenta del efecto del solvente sobre la misma, se llevó a cabo un cálculo de DFT, pero en presencia de cargas positivas puntuales próximas a los cianuros (ver apéndice 2). El diagrama que se obtiene en este caso se muestra a continuación:



Se observa que, en presencia de cargas positivas capaces de retirar densidad electrónica de los cianuros, se modifica la naturaleza del HOMO, siendo ahora el orbital de simetría B_2 , cuyo componente mayoritario es el orbital d_{xy} del Ru. De esta manera queda por encima en energía de los orbitales de simetría E compuestos mayoritariamente por el otro par de orbitales d_π del Ru (fig.18).

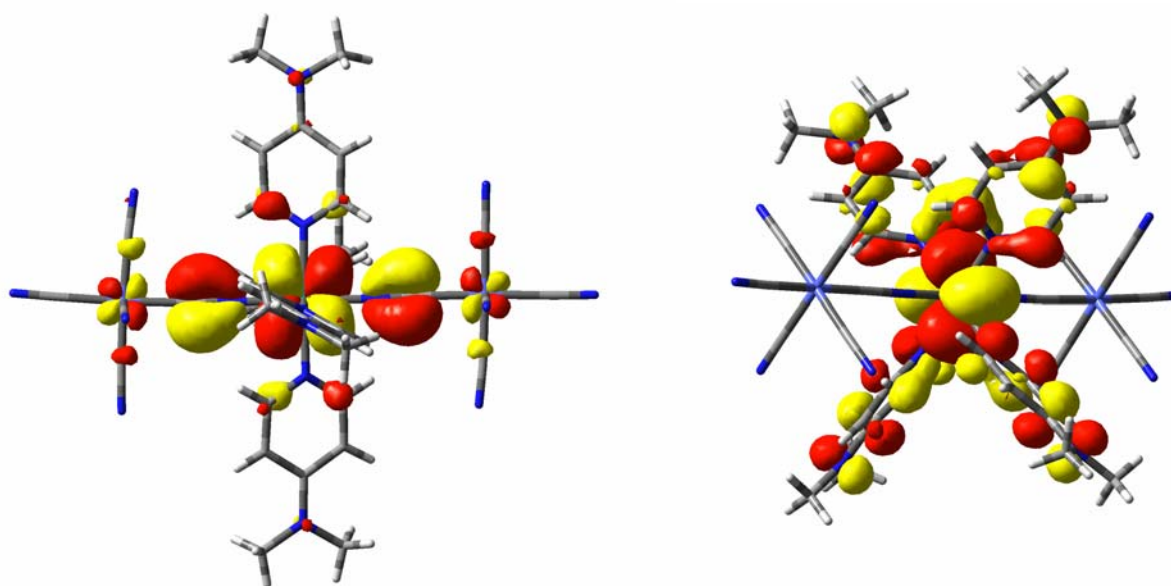


Figura 18. Orbitales de frontera localizados en el Ru de simetría E (izq.) y de simetría B_2 (der.) del compuesto **3**.

Esta inversión de la energía de los orbitales de frontera, se debe a la menor repulsión que sufren los orbitales d_π del Ru de simetría E con los π de los cianuros puente debido al aumento de la capacidad π aceptora del Co en presencia de las cargas. Esto se ve reflejado en la composición de los orbitales e en presencia de cargas, donde se observa una menor contribución de los orbitales π de los cianuros puente y de los orbitales d_π de los Co.

Si bien es cierto que no se puede vincular de forma unívoca la magnitud de las cargas puntuales y el número aceptor del solvente, sí se puede mostrar cualitativamente cuál es el efecto que provoca sobre los orbitales de frontera la presencia de un medio capaz de aceptar densidad electrónica proveniente de los cianuros. Se verá más adelante que la espectroscopía de estos compuestos oxidados por un electrón permite corroborar cual es la descripción correcta.

2.3.4.2 Compuestos con Cr.

La espectroscopía electrónica del compuesto **2**, conteniendo Cr en los sitios terminales del compuesto trinuclear con el motivo {Ru(DMApy)₄} como fragmento central, se interpreta de idéntica forma que los otros miembros de esta familia de compuestos ya estudiados en el capítulo 1, los cuales poseen los fragmentos {Ru(Py)₄} y {Ru(MeOpy)₄} como unidad central.

El espectro electrónico del compuesto **2** presenta las mismas características que los otros miembros de la familia Cr^{III}-Ru^{II}-Cr^{III}. Se observa una banda correspondiente a la TCML que involucra al Ru y las DMApy, y a menor energía una banda que corresponde a la TCMM entre el Ru central y los Cr terminales (fig.19). El comportamiento de estas bandas en los diferentes solventes es idéntico al de los otros Cr^{III}-Ru^{II}-Cr^{III}. La tabla 14 reúne la información espectroscópica del compuesto **2** junto con la del compuesto **5**, Cr^{III}-Ru^{II}-Co^{III} que se analizará más adelante.

Tabla 14. Datos espectroscópicos en diferentes solventes para los compuestos **2** y **5**.

Compuesto	solvente	TCML	TCMM
		$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
2	agua	29.8 (39000)	18.6 (11600)
	metanol	29.0 (35000)	20.4 (10500)
	acetonitrilo	28.3 (31800)	23.5 (9500) ^a
	dimetilacetamida	26.2 (33300)	b
5	agua	29.6 (32400)	18.6 (5800)
	metanol	28.8 (32600)	20.4 (5900)
	acetonitrilo	28.0 (34000)	23.0 (6300) ^a
	dimetilacetamida	26.2 (35600)	b

^a aparece como un hombro de la TCML.

^b la banda de TCMM se encuentra totalmente sumergida bajo la TCML.

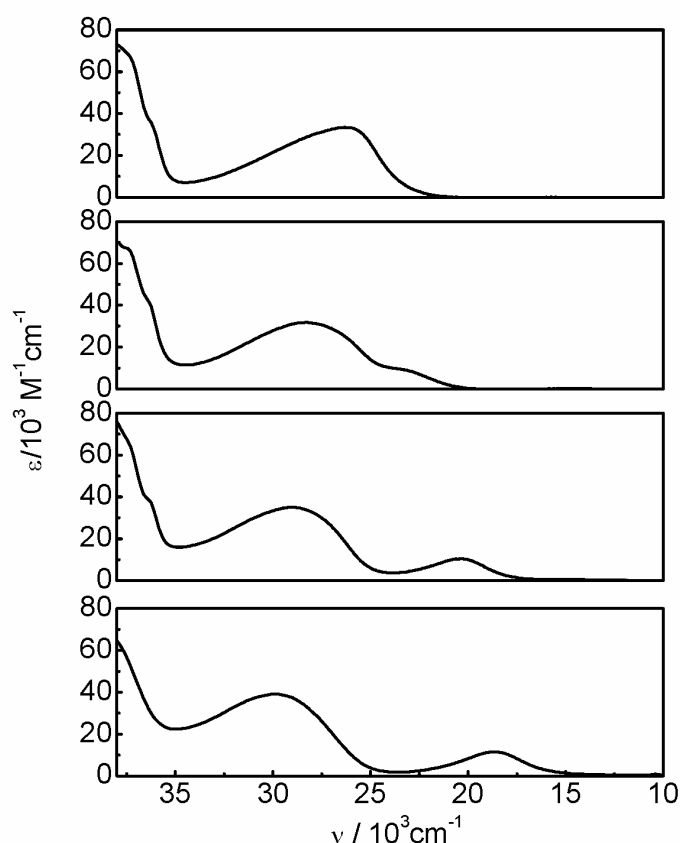


Figura 19. Espectro electrónico del compuesto **2** en diferentes solventes. De abajo hacia arriba: agua, metanol, acetonitrilo y N,N-dimetilacetamida.

El momento de transición de la TCMM, del Ru^{II} a los Cr^{III} , aumenta con respecto a los otros dos compuestos de estructura $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}\}$ que contienen $\{\text{Ru}(\text{Py})_4\}$ y $\{\text{Ru}(\text{MeOpy})_4\}$ y sigue la correlación ya analizada en el capítulo 1 (fig. 20). El corrimiento al rojo de la TCMM y en el mencionado aumento de la intensidad de la misma se debe al aumento de la energía del donador, el par degenerado de simetría E compuesto por los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) del Ru, debido a la naturaleza π donadora de las DMApy coordinadas al mismo.

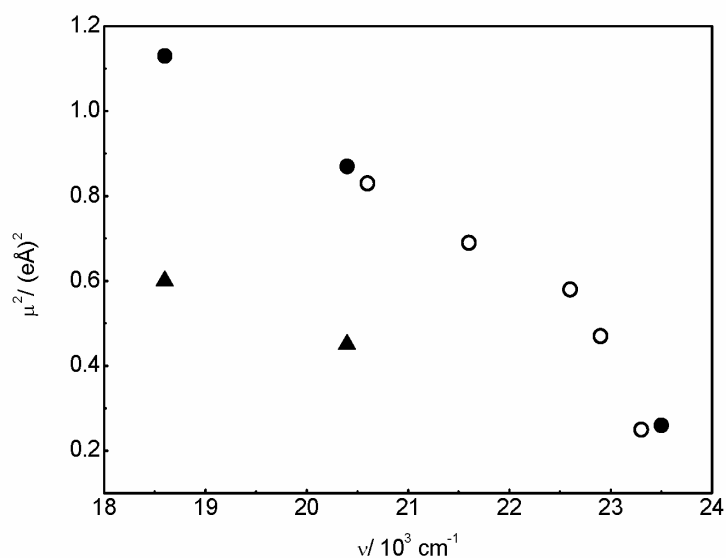


Figura 20. Correlación entre la energía de la TCM, $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ y el momento de transición al cuadrado. (●), compuesto **2**, (○), compuestos del capítulo 1 y (▲) compuesto **5**.

El espectro electrónico del compuesto **5**, en el cual se ha reemplazado uno de los Cr terminales por un Co, presenta el mismo patrón de bandas que su homólogo $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ (fig.21 y tabla 14).

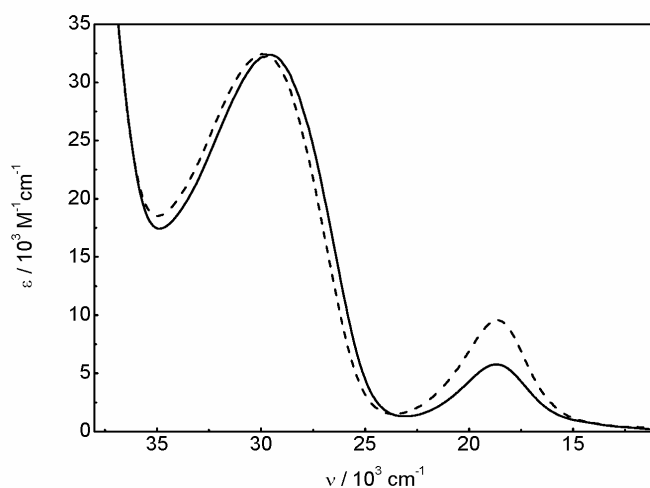
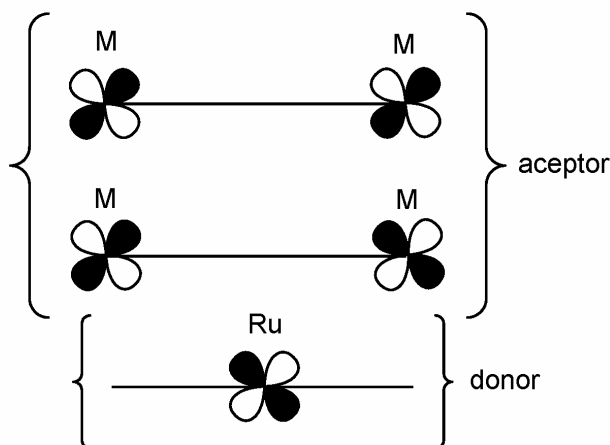


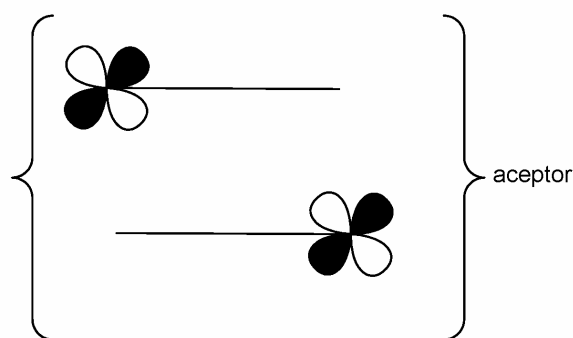
Figura 21. Espectro electrónico en metanol de los compuestos **2**, (---) y **5**, (—).

Se observa que la TCML se encuentra ligeramente desplazada hacia menor energía debido a la menor capacidad π aceptora del Co y en consecuencia al aumento en la energía de los d_{π} del Ru. Esto no afecta la energía de la TCMM que es prácticamente la misma que se observa para el $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$. La intensidad de la TCMM es esencialmente la mitad que la del compuesto con dos Cr, como se desprende de la correlación de los momentos de transición (fig.20). Esto confirma que la incorporación del Co en lugar de uno de los Cr, tiene sólo el efecto de eliminar un sitio aceptor conservando idéntico perfil para la TCMM entre el Ru y el Cr.

Para interpretar esta observación, hay que recordar la identidad de los OM involucrados en este proceso de transferencia de carga $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$. Los mismos, bajo el grupo puntual de simetría D_4 , son los siguientes:



Todos ellos son de simetría E, por lo tanto se pueden tomar combinaciones lineales de los mismos y generar otro conjunto de orbitales de la misma simetría. Sumando y restando los orbitales del aceptor se obtiene el siguiente conjunto de nuevos orbitales, ahora localizados cada uno de ellos en uno de los metales terminales:



¿Qué ocurre en el caso donde uno de los metales terminales es el Co(III), cuyos orbitales de simetría E están completos y por lo tanto no disponibles para funcionar de aceptores? En este caso, considerando que el grupo puntual deja de ser D_4 para ser C_4 y que esto no modifica la simetría de los orbitales involucrados en la TCMM, el Co y el otro metal terminal, en este caso Cr, representan una CLAS por sí mismos y ya no están vinculados por simetría. Por lo tanto, se obtienen tres orbitales de simetría E por interacción a través de los orbitales de simetría π de los cianuros puente, donde la contribución predominante en cada uno de ellos corresponde a cada uno de los tres metales, Co, Cr y Ru. Esto da lugar a un único par de orbitales donor-aceptor, el donor centrado en el Ru y el aceptor centrado en el Cr. Esta situación es idéntica a la establecida anteriormente para el caso del compuesto simétrico $M^{III}-Ru^{II}-M^{III}$ con la diferencia que no existe otro par idéntico porque el otro metal terminal ahora es Co(III). Si la contribución del Co en el orbital donor no es significativa, entonces es de esperar que la TCMM sea idéntica a la que se observa en el compuesto simétrico a menos de un factor 2 que representa la ausencia de un sitio aceptor. La escasa diferencia observada en la energía de la TCML confirma que efectivamente, el orbital del donor no se modifica sustancialmente al reemplazar uno de los Cr por Co. El cálculo de DFT realizado para el compuesto $Co^{III}-Ru^{II}-Co^{III}$ corrobora esta observación al obtenerse muy poca contribución del Co sobre los orbitales centrados en el Ru.

2.4 El compuesto Fe-Ru-Fe: el último miembro de la serie.

La preparación del compuesto con el motivo $\{Ru(DMApy)_4\}$ como fragmento central del sistema $Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}$ pone fin a esta familia de compuestos, de los que se preparó la serie completa y que también incluye a los que contienen piridina, 4-*tert*-

butilpiridina y 4-metoxipiridina como ligandos ecuatoriales coordinados al Ru. La razón por la cual se ha preparado la serie completa para el caso de los compuestos con Fe, se debe a que son los únicos en los que se pueden analizar todos los posibles estados de oxidación y así obtener un estudio completo de la espectroscopía de los mismos y de la interacción entre sus centros metálicos.

2.4.1 Espectroscopía electrónica.

El espectro electrónico del compuesto **1**, al igual que ocurre con la serie de compuestos $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$, posee las mismas características que el resto de los miembros de la serie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

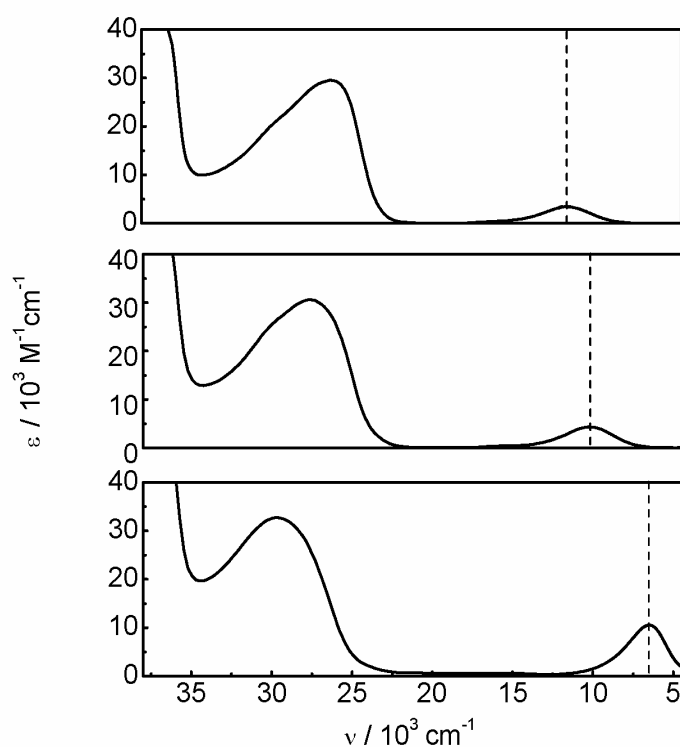


Figura 22. Espectros electrónicos del compuesto **1** en diferentes solventes. De abajo hacia arriba: metanol, acetonitrilo y N, N-dimetilacetamida.

Sin embargo, esta constancia en los rasgos del espectro electrónico, encuentra un límite para el caso del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$, al aumentar el carácter aceptor del solvente. Este límite se encuentra entre los números aceptores que corresponden al metanol y al agua. No obstante, se deja para el final del capítulo el estudio de esta discontinuidad que se observa en la espectroscopía electrónica de esta serie de compuestos.

En la figura 22 se observa la presencia de las bandas de TCML y de TCMM del compuesto **1**, así como su comportamiento en los diferentes solventes. La información espectroscópica para el compuesto **1** y para el compuesto **4**, en el cual se ha reemplazado un Fe por un Co se presenta en la tabla 15.

Tabla 15. Datos espectroscópicos en diferentes solventes de los compuestos **1** y **4**.

Compuesto	solvente	TCML	TCMM
		$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\nu / 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1	metanol	29.8 (32400)	6.5 (10200)
	acetonitrilo	27.6 (31900)	10.2 (4400)
	dimetilacetamida	26.2 (29500)	11.6 (3500)
4	metanol	29.1 (32800)	6.4 (5700)
	acetonitrilo	27.6 (32200)	10.3 (2000)
	dimetilacetamida	26.0 (30200)	11.6 (1500)

Nuevamente el incremento en la basicidad de la piridina coordinada al Ru provoca una disminución en la diferencia de energía entre el donador y el aceptor desplazando la TCMM a menores energías y aumentando el momento de transición de la misma. En la figura 23 se muestran, para la serie completa de compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ ambas correlaciones.

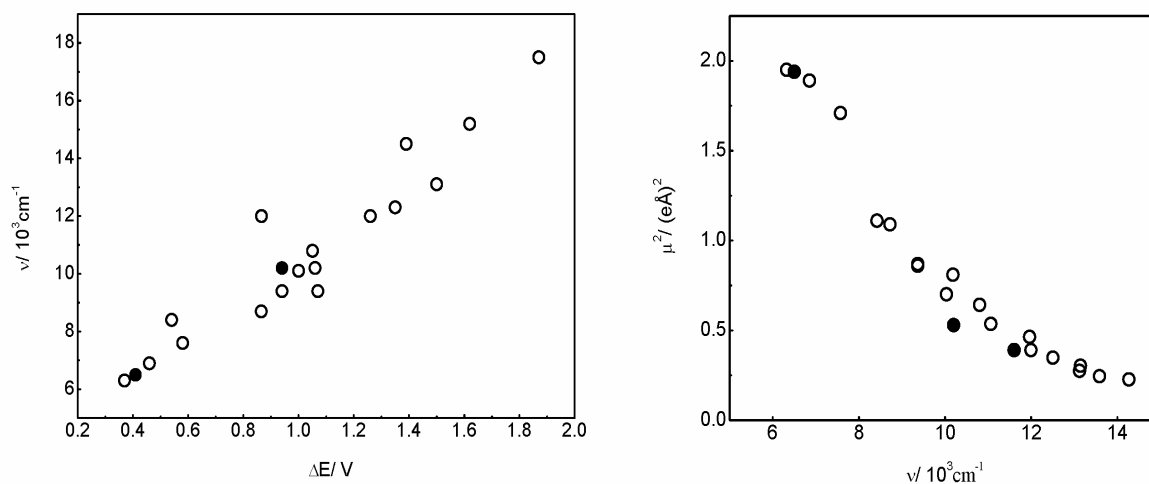


Figura 23. Correlación entre, la energía de la TCMM $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ y: Izq., la diferencia de E° entre donador y aceptor; Der., el momento de transición al cuadrado. (O), compuestos del capítulo 1, (●), compuesto 1.

Al reemplazar uno de los Fe por Co, se observa el mismo efecto ya analizado para los compuestos con Cr, manteniéndose el perfil de la TCMM observado en el compuesto simétrico con la única diferencia que la intensidad integrada de la misma cae a la mitad (fig. 24).

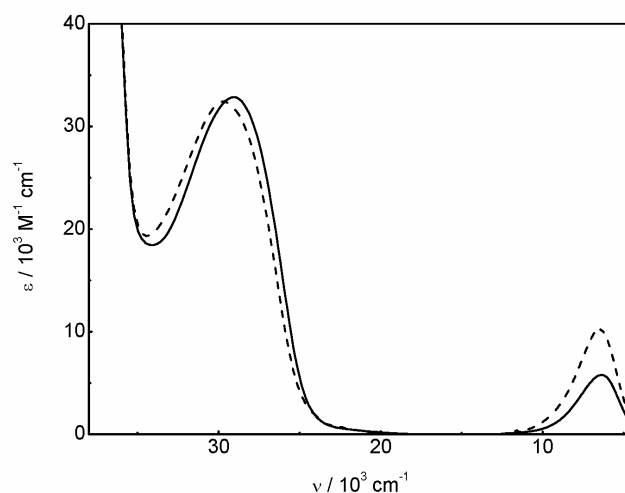


Figura 24. Espectros electrónicos en metanol del compuesto 1 (---) y del compuesto 4 (—).

2.5 El compuesto Fe^{III}-Ru^{II}-Cr^{III}.

La espectroscopía electrónica que se observa para el compuesto **6**, que contiene como metales terminales Fe y Cr, presenta la característica TCML correspondiente al fragmento de Ru central. Pero ahora, a diferencia de los anteriores compuestos estudiados, se observan dos bandas correspondientes a las TCMM Ru(II) \rightarrow Fe(III) y Ru(II) \rightarrow Cr(III). Las mismas se encuentran en la región del espectro donde se observan estas transiciones en los compuestos simétricos correspondientes (fig. 25). La información experimental se presenta en la tabla 16.

Tabla 16. Datos espectroscópicos en diferentes solventes del compuesto **6**.

solvente	ν TCML 10^3 cm^{-1} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ν TCMM Ru ^{II} \rightarrow Cr ^{III} 10^3 cm^{-1} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ν TCMM Ru ^{II} \rightarrow Fe ^{III} 10^3 cm^{-1} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
metanol	29.2 (32600)	20.6 (5600)	6.9 (4400)
acetonitrilo	27.9 (31800)	22.9 (5700) ^a	10.8 (1700)
dimetilacetamida	26.3 (30700) ^b	b	12.1 (1300)

^a hombro sobre la TCML.

^b sumergida bajo la TCML.

El comportamiento de la TCML es similar al que se estudió en los compuestos simétricos. La interpretación de las TCMM es análoga al realizado en el caso donde se incorpora Co^{III}. La diferencia es que en este caso uno de los orbitales de simetría E ahora está compuesto por un d_{π} del Cr^{III} capaz de funcionar como aceptor.

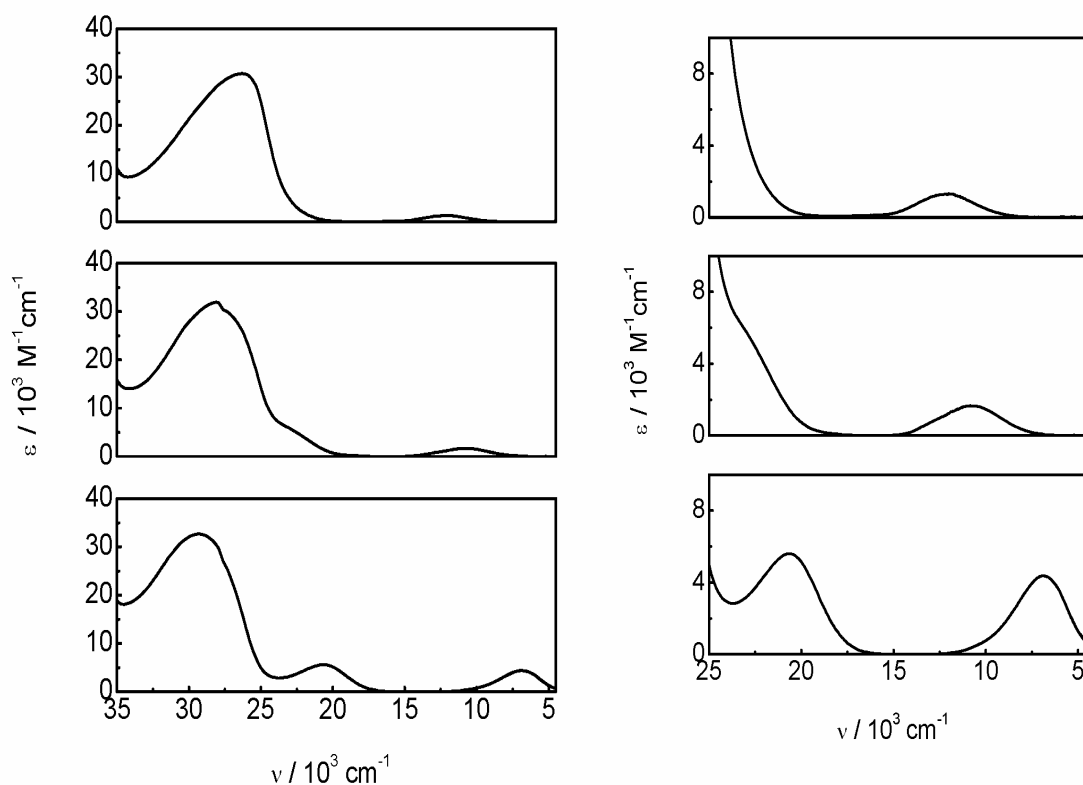


Figura 25. Espectros electrónicos del compuesto **6** en diferentes solventes. De abajo hacia arriba: metanol, acetonitrilo y N, N-dimetilacetamida. A la derecha se muestra una ampliación de las bandas de TCMM.

Esto da origen a una nueva banda en relación al caso donde sólo esta presente la banda de TCMM del Ru al Fe. Las energías de estas dos bandas de TCMM son comparables a las que se encuentran en los compuestos conteniendo el metal en cuestión (Cr o Fe) y Co. La superposición de esta TCMM con la TCML limita este análisis sólo al caso del espectro en metanol.

Asimismo, se puede observar que el efecto del solvente sobre la energía de la TCMM (fig.26) de Ru a Fe es rigurosamente el mismo, independientemente de la naturaleza del otro metal terminal, siendo sólo dependiente del número de cianuros expuestos al solvente.

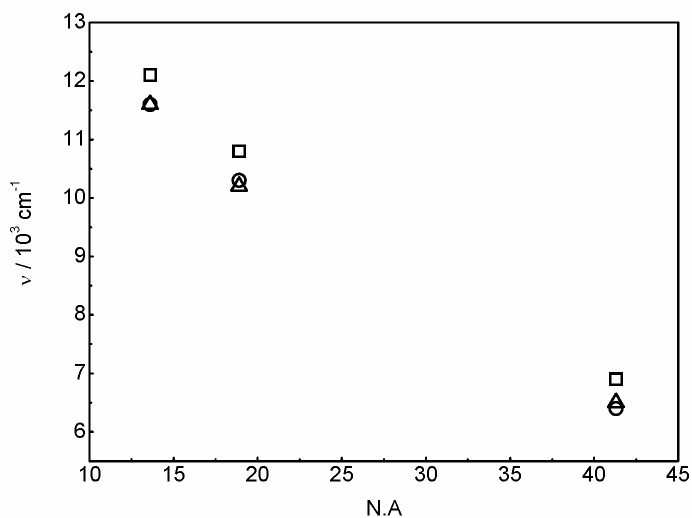


Figura 26. Dependencia de la energía de la TCM, $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ con el número aceptor del solvente para los compuestos **1**, (Δ), **4**, (\circ) y **6** (\square).

2.6 Los compuestos $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{III}}$.

2.6.1 Síntesis y caracterización estructural.

La gran disminución del potencial de reducción para la cupla $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$ en la familia de compuestos de este capítulo respecto a los compuestos del capítulo 1, permite la oxidación de los mismos y lo que es más importante, su caracterización en estado sólido. La estrategia sintética consiste sencillamente en la rápida oxidación en solución metanólica de las sales de tetrafenilfosfonio utilizando $\text{Ce}(\text{IV})$ y su posterior precipitación por agregado de agua como se muestra en el siguiente esquema:



Ce(IV) / metanol



Todos los compuestos listados en la tabla 6 fueron oxidados y aislados en estado sólido. Sin embargo sólo se pudieron caracterizar estructuralmente por difracción de rayos X sobre monocristales de las sales de tetrafenilfosfonio, los productos de oxidación de **1** y **4**, que se denominarán **1^{ox}** y **4^{ox}**, y que corresponden al compuesto simétrico conteniendo Fe y al que contiene Fe y Co respectivamente. Si bien se obtuvieron materiales cristalinos para la mayoría de estos compuestos oxidados, sólo los mencionados fueron de calidad suficiente para las medidas de difracción. En el caso del compuesto **4^{ox}** fue imposible discriminar las posiciones del Co y el Fe, resultando esta molécula muy similar al compuesto **1^{ox}**. Las distancias y ángulos de enlace más importantes para estos compuestos se listan en la tabla 17, mientras que los datos cristalográficos se detallan en la tabla 18.

Tabla 17. Distancias y ángulos de enlace de los compuestos 1^{ox} y 4^{ox} .

1^{ox}		4^{ox}	
Distancias / Å	Ángulos / grados	Distancias / Å	Ángulos / grados
Ru-Fe	N_{DMApy}-Ru-	Ru-Fe/Co	N_{DMApy}-Ru- N_{DMApy}
5.075 5.087	N_{DMApy}	5.093 5.109	87.74
Ru-N_{DMApy}	87.48	Ru-N_{DMApy}	89.18
2.054	89.16	2.053	90.48
2.059	89.89	2.055	92.61
2.073	93.48	2.077	N_{CN}-Ru-N_{DMApy}
2.087	N_{CN}-Ru-N_{DMApy}	2.079	89.03 89.77
Ru-N_{CN}	90.68 89.05	Ru-N_{CN}	90.42 90.78
2.011	90.12 90.14	2.026	89.93 90.03
2.012	89.11 89.90	2.021	90.75 89.29
Fe-C_{ecuatoriales}	90.35 90.63	Fe/Co-C_{ecuatoriales}	Ru-N-C_{CNpuente}
1.924 1.945	Ru-N-C_{CNpuente}	1.928 1.938	176.17 177.36
1.937 1.945	175.66 176.19	1.943 1.917	Fe/Co-C-N_{CNpuente}
1.948 1.946	Fe-C-N_{CNpuente}	1.940 1.957	177.53 177.74
1.956 1.950	176.38 177.27	1.941 1.965	C-Fe/Co-C_{CNecuatoriales}
Fe-C_{axiales}	C-Fe-C_{CNecuatoriales}	Fe/Co-C_{axiales}	87.71 90.88
1.944 1.949	95.76 88.99	1.960 1.943	94.68 88.73
Fe-C_{puentes}	88.16 90.21	Fe/Co-C_{puentes}	86.69 90.56
1.930 1.926	90.29 88.57	1.945 1.928	90.79 89.74
C-N_{cianuros ecuatoriales}	85.65 92.15	C-N_{cianuros ecuatoriales}	C-Fe/Co-C_{CNax-CNec}
1.146 1.146	C-Fe-C_{CNax-CNec}	1.145 1.149	90.50 88.27
1.153 1.144	92.01 93.54	1.132 1.145	92.32 93.03
1.162 1.155	90.98 87.48	1.148 1.154	90.80 89.13
1.171 1.178	91.15 94.97	1.164 1.150	91.68 94.77
C-N_{axiales}	91.53 89.96	C-N_{axiales}	C-Fe/Co-C_{CNpuente-CNec}
1.147 1.130	C-Fe-C_{CNpuente-CNec}	1.152 1.151	90.96 88.58
C-N_{puentes}	86.28 90.32	C-N_{puentes}	86.31 90.21
1.148 1.141	90.91 88.77	1.140 1.146	87.39 88.44
	90.15 87.61		90.19 87.68
	87.30 87.51		Fe/Co-Ru-Fe/Co
	Fe-Ru-Fe		176.23
	175.56		

Tabla 18. Datos cristalográficos para los compuestos 1^{ox} y 4^{ox} .

	1^{ox}	4^{ox}
fórmula empírica	$C_{113}H_{138}Fe_2N_{20}O_{18}P_3Ru$	$C_{115}H_{148}FeCoN_{20}O_{21}P_3Ru$
peso molecular	2370.11	2455.30
T (K)	100(2)	100(2)
longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
simetría de la celda	monoclínica	monoclínica
grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/n$
parámetros de celda		
a (Å)	19.8261(8)	19.8261(8)
b (Å)	22.8460(9)	22.8460(9)
c (Å)	28.3222(10)	28.3222(10)
β (grados)	97.357(3)	97.357(3)
volumen (Å ³)	12722.8(8)	12722.8(8)
Z	4	4
densidad _{calc} (g/cm ³)	1.237	1.274
coef.abs. (mm ⁻¹)	0.447	0.450
índices finales (R1)	0.0925	0.1023
$I > 2\sigma(I)$ (wR2)	0.2529	0.2533
Índices (R1)	0.2233	0.2436
todos los datos (wR2)	0.3248	0.3696

Ambas estructuras comparten idénticos parámetros de red y las distancias intramoleculares son indistinguibles dentro del error de la determinación. Esto corrobora lo observado para los espectros electrónicos en los compuestos reducidos, donde la sustitución de uno de los Fe por Co no modificaba las características del mismo. A partir de esta observación se refuerza la hipótesis de la isoestructuralidad de toda esta familia de compuestos trinucleares independientemente de la naturaleza de los metales terminales y del tipo de piridina coordinada al Ru central.

La comparación de las distancias de enlace del compuesto 1^{ox} con su símil reducido, **1**, revelan un detalle importante: la mayoría de las mismas se mantienen esencialmente iguales salvo las distancias $N_{DMApy}-Ru$, que son menores en el compuesto 1^{ox} , con un valor promedio de 2.068 Å en comparación al valor de 2.104 Å observado en el compuesto **1**. Esto se puede interpretar considerando la existencia de interacción π considerable entre la 4-dimetilaminopiridina, a través de su orbital π lleno, y el Ru(III) con su orbital d_{π} aceptor, ausente en el compuesto reducido. La geometría molecular de estos compuestos oxidados

se mantiene prácticamente idéntica a la que se observa en el compuesto reducido, destacándose nuevamente la configuración eclipsada de las esferas de coordinación ecuatoriales de los tres centros metálicos (fig. 27).

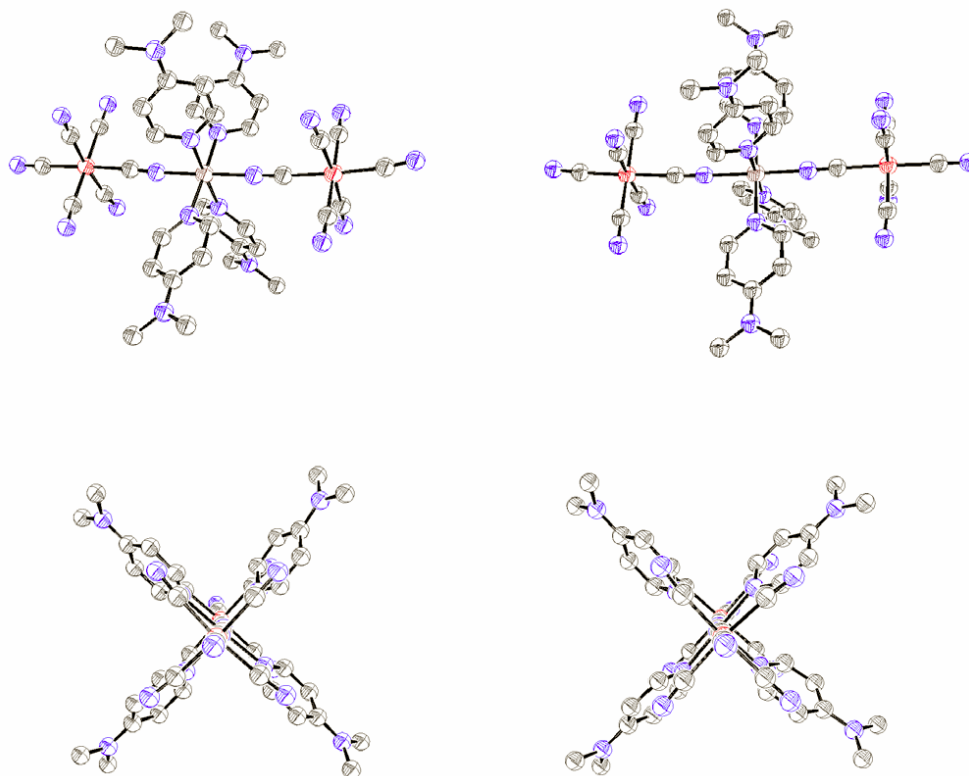


Figura 27. Arriba: Estructuras cristalinas de los compuestos 1^{ox} y 4^{ox} representadas mediante diagramas de ORTEP con elipsoides de probabilidad del 50%. Abajo: vista a través del eje principal de rotación ilustrando la configuración eclipsada.

Respecto al empaquetamiento de estas moléculas en el sólido, el mismo no se aparta de lo observado hasta el momento. Ambas estructuras poseen una gran cantidad de moléculas de solvente, 17 H_2O . 1 CH_3OH en el caso del compuesto 1^{ox} y 18 H_2O . 3 CH_3OH en el caso del compuesto 2^{ox} . Las mismas en su gran mayoría, al igual que lo observado en las estructuras analizadas hasta el momento, tienen el rol de ocupar los espacios libres que dejan los planos de moléculas y contraiones tal como se puede observar en la figura 28.

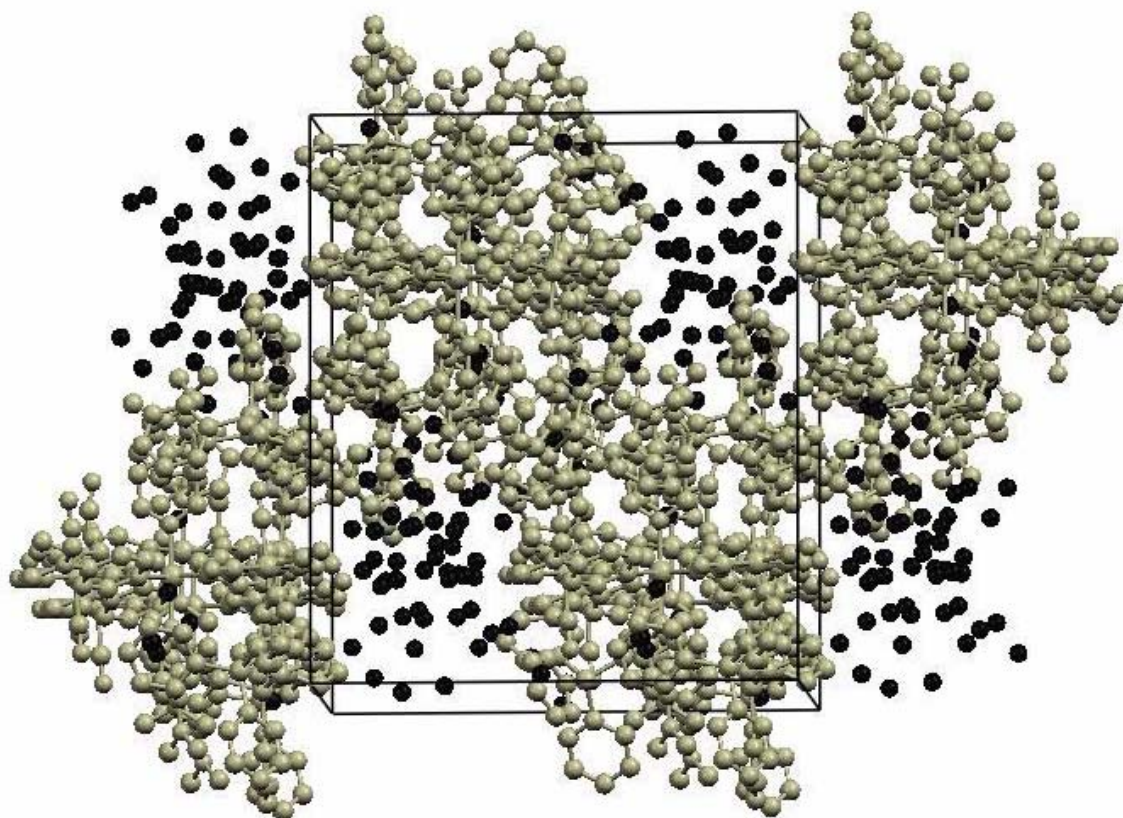


Figura 28. Disposición de las moléculas de solvente en el empaquetamiento cristalino del compuesto 1^{ox} .

Respecto a la disposición de las moléculas y los cationes de tetrafenilfosfonio, los mismos se ubican en capas alternadas quedando las moléculas trinucleares perfectamente aisladas entre sí, con distancias entre Ru de 13.08 y 14.25 Å (fig. 29).

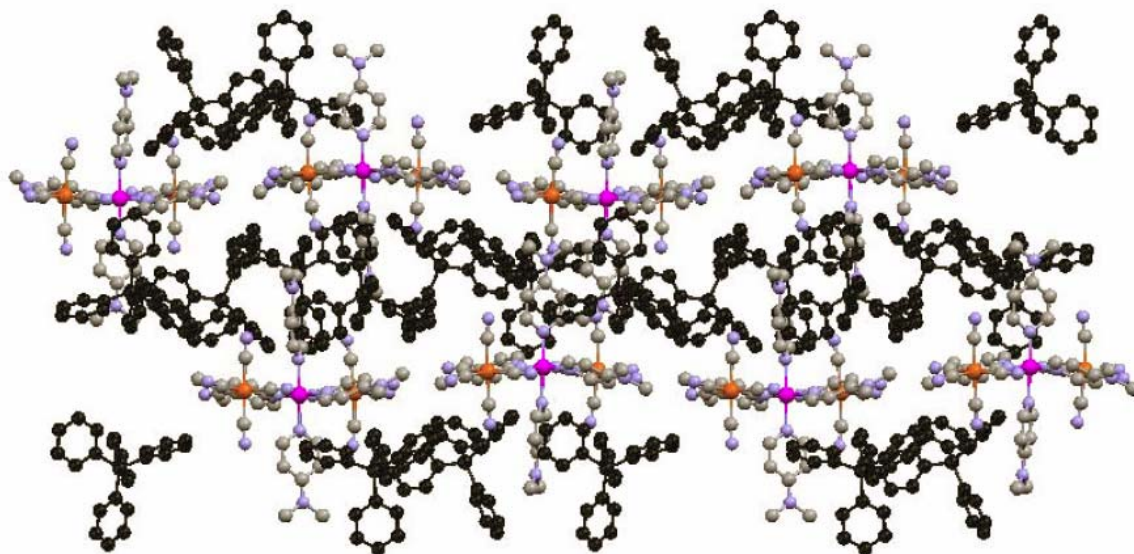


Figura 29. Disposición de las moléculas trinucleares en el empaquetamiento cristalino del compuesto 1^{ox} .

2.6.2 Espectroscopía electrónica.

La espectroscopía electrónica de esta serie de compuestos de Ru(III) está dominada por transiciones de transferencia de carga de naturaleza ligando a metal. Como ya se observó en el caso del compuesto $[Ru(DMApy)_6]^{3+}$, la presencia de los ligandos 4-dimetilaminopiridina da origen a bandas muy intensas que corresponden a la TCLM desde los orbitales π de este ligando al orbital aceptor d_{π} en el Ru(III). No obstante, como se hizo notar en el capítulo 1, es posible encontrar en el espectro electrónico de estos compuestos de Ru(III) una banda que corresponde a la TCLM desde los cianuros puente al Ru. La presencia de esta banda está sujeta a la naturaleza del orbital aceptor del Ru central. Como ya se analizó en detalle en el primer capítulo, en estos compuestos de simetría D_4 (o C_4 en el caso de los compuestos asimétricos), esta transición sólo se observa en el caso que el sitio vacante en el Ru corresponda a los orbitales de simetría E, es decir al par (d_{xz}, d_{yz}) . Dado que en esta serie de compuestos, los ligandos piridínicos unidos al Ru central, DMApy, son marcadamente π donores, es de esperar que el orbital d_{xy} de simetría B_2 y ortogonal al par degenerado (d_{xz}, d_{yz}) en el metal central, se encuentre más desestabilizado.

El sitio vacante en el Ru(III) corresponderá a los orbitales e o al orbital b_2 , dependiendo de la capacidad π aceptora de los metales terminales, la cual puede ser modulada por el solvente. Ya se analizó, con ayuda de cálculos de estructura electrónica basados en DFT y para el caso del compuesto de capa cerrada, $Co^{III}-Ru^{II}-Co^{III}$, cual es el efecto que provoca el solvente en la estructura electrónica y puntualmente en la energía relativa de los orbitales d_π del Ru.

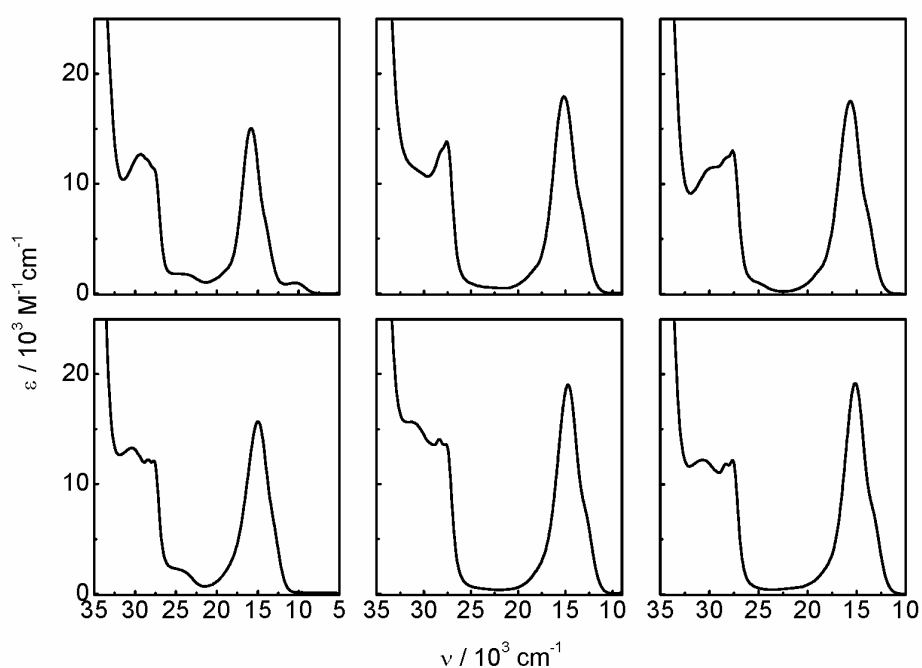


Figura 30. Espectros electrónicos en metanol (abajo) y N, N-dimetilacetamida (arriba) de los compuestos 1^{ox} (izq.), 2^{ox} (centro) y 3^{ox} (der.).

Tabla 19. Datos espectroscópicos en diferentes solventes para los compuestos 1^{ox} - 3^{ox} .

Compuesto	Solvente	$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Asignación
1^{ox}	agua	12.1 (6300) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		14.2 (14000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		24.0 (1800)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$
	metanol	13.2 (7100) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.0 (15700)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		24.1 (2100)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$
	acetonitrilo	13.6 (6600) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.6 (15300)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		23.8 (1700)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$
	dimetilacetamida	10.4 (1000)	TCLM $\pi_{\text{CNpte}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		14.0 (6500) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.8 (15000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
23.9 (1800)		TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	
2^{ox}	agua	12.2 (7800) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		14.1 (18000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
	metanol	12.9 (7600) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		14.7 (19000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
	acetonitrilo	13.0 (7800) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		14.9 (19300)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
	dimetilacetamida	13.3 (7600) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.1 (18000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
3^{ox}	agua	12.6 (7800) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		14.5 (17500)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
	metanol	13.3 (7800) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.1 (19200)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
	acetonitrilo	13.6 (7600) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.4 (18300)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
	dimetilacetamida	13.8 (7600) a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$
		15.6 (17500)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru}$

^a Hombro sobre la TC de mayor energía.

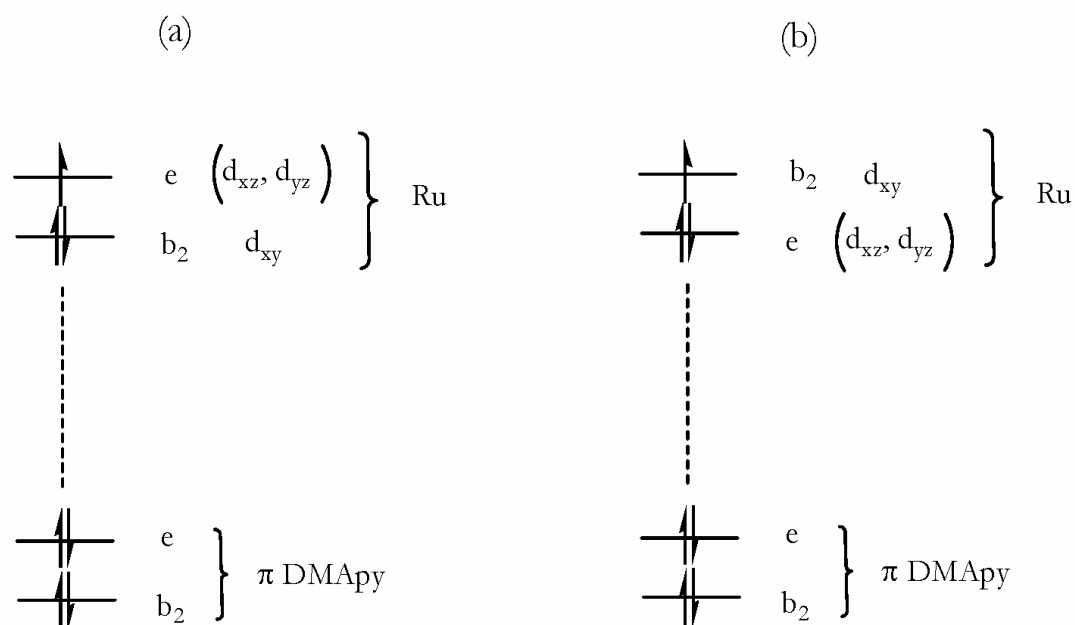
Como puede apreciarse en la tabla 19 y en la figura 30, todos estos espectros presentan una banda muy intensa, con un hombro a menor energía en la región de los 15 x

10^3 cm^{-1} . La misma corresponde al proceso de TCLM desde los orbitales π de las DMApy al orbital semilleno d_π del Ru(III).

Asimismo todos ellos presentan una banda, superpuesta con otras bandas de TC, en la región de los $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y que podría corresponder al proceso de TCLM desde los orbitales π de las DMApy, pero conformados por el HOMO-2 (fig. 6) de este ligando, al orbital semilleno d_π del Ru(III). Todos estos espectros presentan, independientemente del solvente y del metal terminal, un par de bandas muy estrechas y rigurosamente a la misma energía, $27.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y $28.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, asignadas como TC intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ de las DMApy. Puede notarse también que sólo en el caso del compuesto 1^{ox} y en un solvente de poca capacidad aceptora como la N, N-dimetilacetamida se observa una banda en $10.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ que asignamos como TCLM de los orbitales π de los cianuros puente al orbital semilleno d_π del Ru(III).

Por lo expuesto anteriormente, la presencia de esta banda en este espectro indica que el orbital d_π semilleno del Ru corresponde al par degenerado de simetría E, (d_{xz} , d_{yz}), mientras que para el resto de los espectros el mismo correspondería al orbital de simetría B_2 , que es el d_{xy} del Ru. No obstante, no parece correcta esta aseveración para el caso del compuesto 3^{ox} , el cual posee Co como metal terminal y por lo tanto estabiliza menos los orbitales de simetría E en comparación con los compuestos que poseen Fe y Cr. La ausencia de la banda de TC $\pi_{\text{CN}} \rightarrow d_\pi \text{ Ru(III)}$ en el espectro del compuesto 3^{ox} no es sencilla de interpretar. Es posible que la misma se encuentra a una energía elevada quedando sumergida debajo de las intensas TC intraligando (fig.30).

Independientemente de la naturaleza del orbital d_π semilleno en el Ru central, la TCLM correspondiente al proceso $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_\pi \text{ Ru}$, se encuentra permitida por simetría. La tabla 20 resume el análisis de simetría para esta transición en las dos posibles configuraciones del fragmento de Ru(III), (a) o (b):

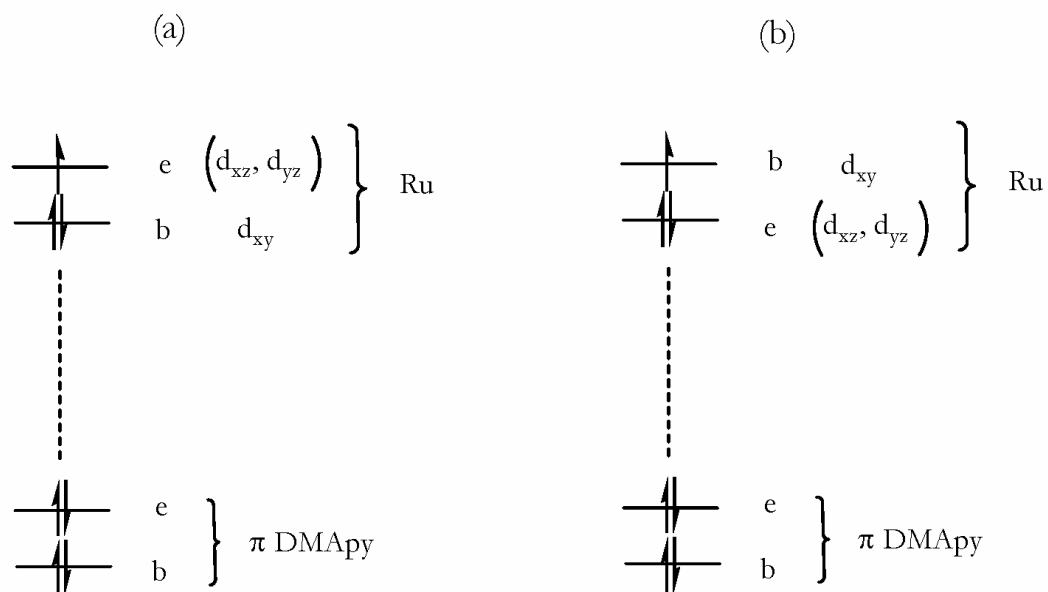


Las dos bandas que se observan, superpuestas en energía, corresponden a las transiciones desde el orbital b_2 y desde el orbital e , siendo la más intensa de ellas la que pertenece a la misma simetría que el orbital d_{π} semilleno en el Ru, por ser la de mayor superposición espacial con el mismo. El único caso en el que debiera observarse una única transición, involucra al compuesto 3^{ox} en la configuración (b) (ver tabla 20). Dado que en todos los solventes utilizados se observan dos bandas, se descarta esta posibilidad, siendo la configuración (a) la del compuesto 3^{ox} , con el orbital de simetría E semilleno. Esto está de acuerdo con la naturaleza π donora del $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$.

Tabla 20. Análisis de simetría para la TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d\pi$ Ru(III) de los compuestos $1^{\text{ox}}-3^{\text{ox}}$.

Compuesto		Estado fundamental configuración {simetría}	Estado excitado configuración {simetría}	Producto directo $\Gamma(\Psi_1) \times \Gamma(\Psi_2)$ {simetría}
1^{ox}	a	$e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Ru})$ {E}	$e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Fe}) e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Fe}) b_2^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂ }	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ E
	b	$e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Fe}) b_2^1(\text{Ru})$ {A ₁ }	$e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Fe}) e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Fe}) b_2^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂ }	E $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
2^{ox}	a	$2[e^2(\text{Cr}) b_2^1(\text{Cr})] e^1(\text{Ru})$ {E}	$2[e^2(\text{Cr}) b_2^1(\text{Cr})] e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $2[e^2(\text{Cr}) b_2^1(\text{Cr})] b_2^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂ }	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ E
	b	$2[e^2(\text{Cr}) b_2^1(\text{Cr})] b_2^1(\text{Ru})$ {A ₁ }	$2[e^2(\text{Cr}) b_2^1(\text{Cr})] e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $2[e^2(\text{Cr}) b_2^1(\text{Cr})] b_2^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂ }	E $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
3^{ox}	a	$e^1(\text{Ru})$ {E}	$e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $b_2^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {B ₂ }	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ E
	b	$b_2^1(\text{Ru})$ {B ₂ }	$e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $b_2^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {B ₂ }	E A ₁

¿Qué se observa en el caso de los compuestos asimétricos? Dado que en este caso la simetría puntual es C_4 , las etiquetas de simetría son otras, no obstante no se modifica la descripción de las posibles configuraciones del Ru(III):



Podría esperarse, *a priori*, que la sustitución de Co por uno de los Fe o Cr en los compuestos 1^{ox} y 2^{ox} favorezca la configuración (a) para el estado fundamental, que corresponde al par degenerado de simetría E semilleno en el Ru. Por otra parte, el reemplazo de uno de los Fe por Cr en el compuesto 1^{ox} , debiera favorecer la otra configuración posible en el Ru, con el orbital de simetría B semilleno. Sin embargo, esto no ocurre, ya que los espectros electrónicos de estas sustancias mantienen el patrón de bandas observadas para los compuestos simétricos como se desprende de la figura 31 y de la tabla 22.

Tabla 21. Análisis de simetría para la TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d\pi$ Ru(III) de los compuestos 4^{ox} - 6^{ox} .

Compuesto		Estado fundamental configuración {simetría}	Estado excitado configuración {simetría}	Producto directo $\Gamma(\Psi_p) \times \Gamma(\Psi_d)$ {simetría}
4^{ox}	a	$e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Ru})$ {A}	$e^1(\text{Fe}) e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {2A+2B} $e^1(\text{Fe}) b^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E}	A+B E
	b	$e^1(\text{Fe}) b^1(\text{Ru})$ {E}	$e^1(\text{Fe}) e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {2A+2B} $e^1(\text{Fe}) b^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E}	E A+B
5^{ox}	a	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Ru})$ {E}	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] b^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A+B}	A+B E
	b	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] b^1(\text{Ru})$ {A}	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E} $[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] b^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A+B}	E A+B
6^{ox}	a	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Fe}) e^1(\text{Ru})$ {A}	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Fe}) e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A+B} $[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Fe}) b^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E}	A+B E
	b	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Fe}) b^1(\text{Ru})$ {E}	$[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Fe}) e^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {A+B} $[e^1(\text{Cr}) e^1(\text{Cr}) b^1(\text{Cr})] e^1(\text{Fe}) b^1(\pi_{\text{DMApy}})$ {E}	E A+B

Tabla 22. Datos espectroscópicos en diferentes solventes de los compuestos 4^{ox} - 6^{ox} .

Compuesto	Solvente	$\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación	
4^{ox}	metanol	13.2 (7600) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.0 (17800)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		24.3 (1500)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	
	acetonitrilo	13.7 (6600) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.5 (15600)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		23.8 (1200)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	
	dimetilacetamida	10.5 (650)	TCLM $\pi_{\text{CNpte}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		13.9 (7100) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.7 (16700)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
			24.6 (1900)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$
	5^{ox}	metanol	13.0 (7600) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$
			14.9 (19700)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$
acetonitrilo		13.3 (7900) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.1 (19100)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
dimetilacetamida		13.4 (7600) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.3 (19000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
6^{ox}	metanol	12.8 (6500) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		14.8 (17000)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		23.7 (1900)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	
	acetonitrilo	13.2 (6600) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.2 (16600)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		23.9 (1600)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	
	dimetilacetamida	10.2 (300)	TCLM $\pi_{\text{CNpte}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		13.5 (7500) ^a	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		15.4 (18200)	TCLM $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{ Ru}$	
		23.6 (1600)	TCLM intra $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$	

^a Hombro sobre la TC de mayor energía.

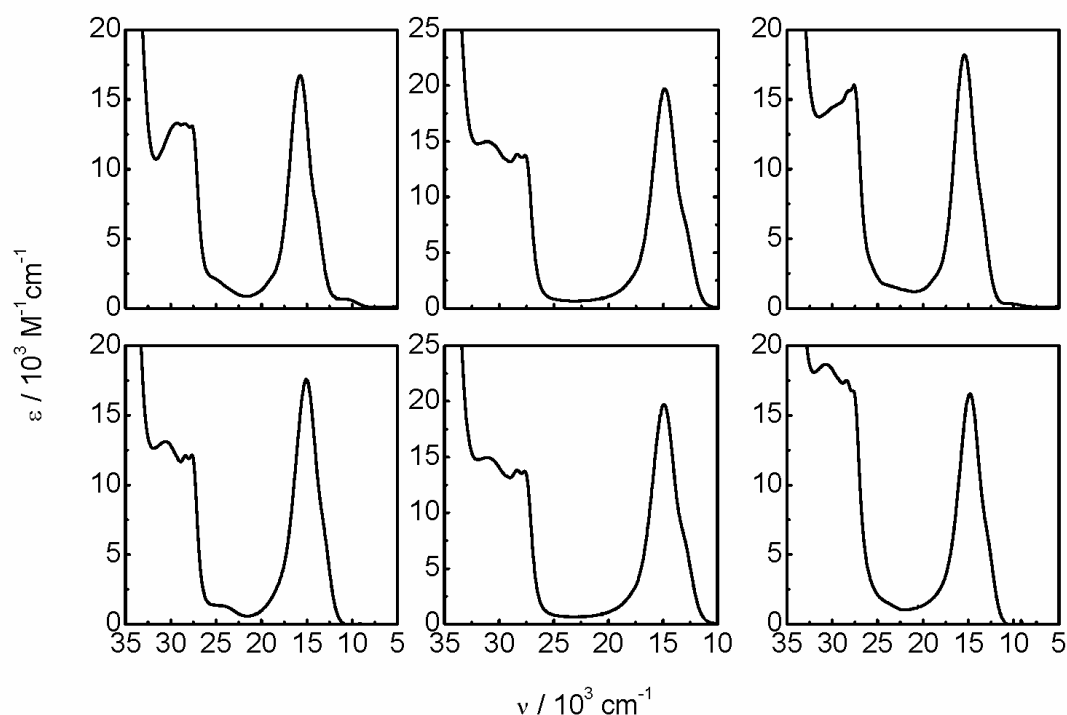


Figura 31. Espectros electrónicos en metanol (abajo) y N, N-dimetilacetamida (arriba) de los compuestos 4^{ox} (izq.), 5^{ox} (centro) y 6^{ox} (der.)

Es importante destacar que, si bien el espectro del compuesto 6^{ox} , Cr-Ru-Fe, en N, N-dimetilacetamida, presenta la banda correspondiente a la TCLM, $\pi_{CN} \rightarrow d_{\pi}Ru$, esta posee una intensidad muy baja en comparación con la misma banda presente en el compuesto 4^{ox} , Co-Ru-Fe, teniendo en cuenta la relación de intensidad esperable para la presencia de un solo cromóforo, respecto a la intensidad de la banda en el compuesto 1^{ox} , Fe-Ru-Fe. Esto puede deberse a la pérdida de la simetría estricta C_4 y en consecuencia la existencia de mezcla de los orbitales de simetría B (d_{xy}) y E (d_{xz}, d_{yz}) que se encuentran próximos en energía. A raíz de esto, la intensidad de la TCLM, $\pi_{CN} \rightarrow d_{\pi}Ru(III)$ posee una intensidad pequeña pero no nula.

2.7 Estructura electrónica del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en agua.

2.7.1 Espectroscopía de los compuestos Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr en agua.

2.7.1.1 Fe-Ru-Co.

Como ya se había aclarado, la electroquímica y la espectroscopía de los compuestos que poseen el motivo $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\}$ en agua fueron omitidas en las secciones anteriores. Existen razones importantes para analizar por separado el comportamiento de estos sistemas en agua. No obstante, dado que los estudios todavía se encuentran en desarrollo, se mostrarán algunos resultados preliminares.

Cuando se prepara la sal de Na^+ del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$, cuya coloración original como sal de TFF^+ es amarilla, se obtiene un sólido de color azul profundo. El espectro electrónico de esta sustancia medido en agua, difiere sustancialmente del observado en solventes de menor número acepto (fig. 32).

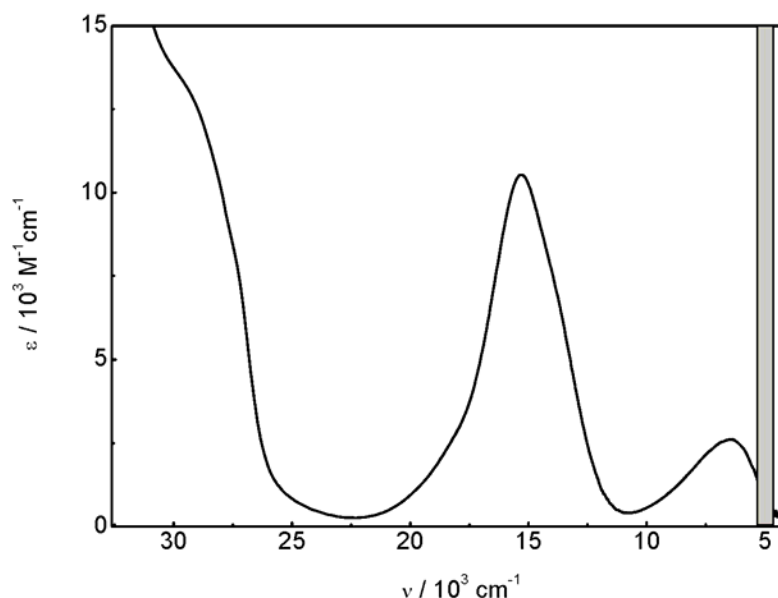
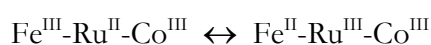


Figura 32. Espectro electrónico en agua de la sal de Na^+ del compuesto 4.

La presencia de la intensa banda en $15.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, muy similar a la banda de TCLM que se observa en los compuestos de Ru(III) estudiados en la sección anterior, sugiere fuertemente la presencia del fragmento de Ru(III) en este compuesto, indicando que el isómero estable es el $\{\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}\}$. Sin embargo, la presencia simultánea de una banda en $6.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, de características compatibles a las de las bandas de TCMM observadas en los compuestos de Ru(II) sugiere la presencia de su isómero, $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}\}$. A raíz de estas observaciones, la principal hipótesis que surge es la isomerización electrónica de este compuesto y la coexistencia de ambas especies en solución:



La absorptividad molar observada para la banda de TCLM, $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi} \text{Ru(III)}$ indica la existencia de aproximadamente un 60% del isómero $\{\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}\}$. La banda a $6.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la TCMM en el isómero $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}\}$ superpuesta con la TCMM $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ de su isómero electrónico.

El espectro infrarrojo de la sal de Na^+ , presenta un pico muy intenso en 2050 cm^{-1} , característico del estiramiento C-N de los cianuros coordinados a un centro de Fe(II). Además se observa un pico menos intenso en 2128 cm^{-1} compatible con la frecuencia esperada para este estiramiento pero ahora, de los cianuros coordinados al centro de Co(III) (fig. 33).¹¹⁰

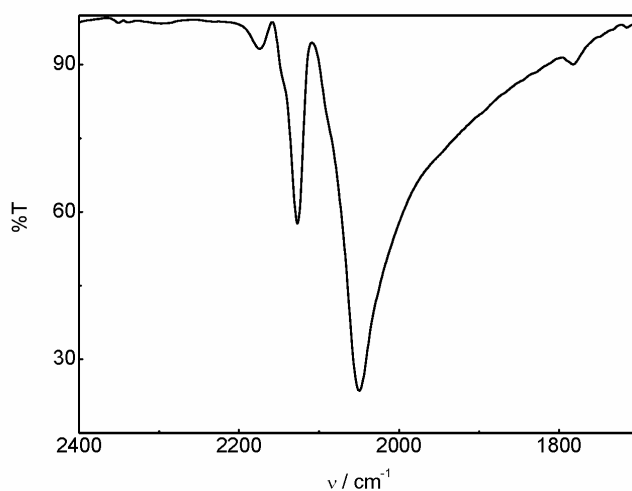


Figura 33. Espectro infrarrojo en pastilla de KBr de la sal de Na^+ del compuesto 4.

Para ampliar la caracterización del sólido, se midió el espectro Mössbauer del mismo, así como el de la sal de TFF⁺. Estas medidas permiten obtener información acerca del estado de oxidación, de la configuración electrónica y de la simetría en torno al centro de Fe.¹¹¹ Los mismos, juntos con los ajustes correspondientes se muestran en la figura 34.

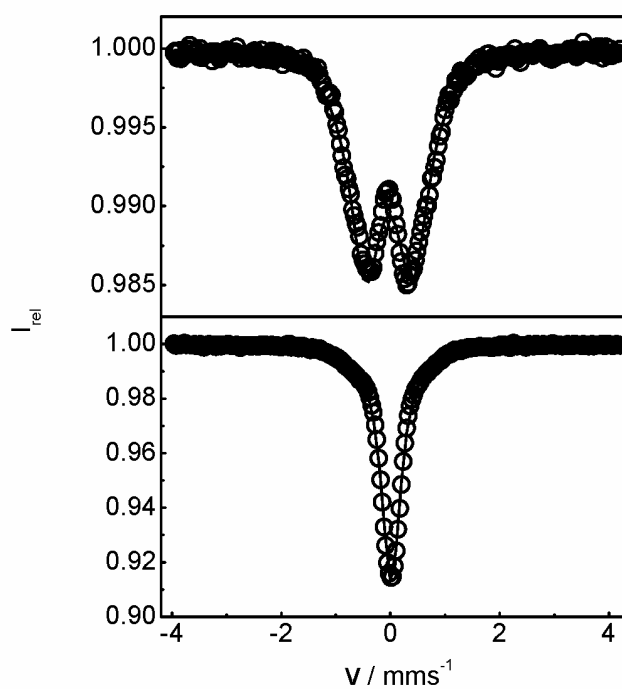


Figura 34. Espectros de Mössbauer de la sal de Na⁺ (abajo) y la sal de TFF⁺ (arriba) del compuesto **4** medidos a 80K. Curva experimental (O), curva simulada (—).

Como resultado se obtuvieron los parámetros que se describen en la tabla 23.

Tabla 23. Parámetros correspondientes a los ajustes de las curvas experimentales de Mössbauer del compuesto **4**.

compuesto	δ / mms^{-1}	ΔE_Q / mms^{-1}
Fe-Ru-Co sal Na^+	0.012	0.034
Fe-Ru-Co sal TFF^+	-0.026	0.87

Los valores de desplazamiento isomérico, δ , no son muy informativos y se encuentran dentro de los límites habituales para sitios de Fe(II) con $S=0$ y Fe(III) con $S=1/2$.¹¹¹ La información más importante se encuentra en los valores del desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q . Para la sal de Na^+ , el valor que se observa es muy pequeño y por ello el espectro se ve como una única señal. Esto es compatible con la presencia de un centro de Fe(II) con $S=0$.¹¹¹ En el caso de la sal de TFF^+ , el valor de ΔE_Q es apreciablemente mayor y en consecuencia la señal aparece como un doblete. Esto se puede atribuir a la configuración d^5 de bajo spin la cual pierde la simetría esférica, o bien a la distorsión axial presente en el fragmento cianurado. Dado que en el caso de la sal de Na^+ también debería observarse este último efecto, el desdoblamiento cuadrupolar observado en la sal de TFF^+ , se atribuye a la configuración d^5 y por lo tanto a la presencia de un Fe(III) de bajo spin.¹¹¹

De este modo concluimos que la sal de Na^+ posee Fe(II) mientras que la sal de TFF^+ posee Fe(III), con lo que los distintos cationes modifican la naturaleza del isómero electrónico presente en la sal.

2.7.1.1 Fe-Ru-Cr.

Los resultados obtenidos para el compuesto Fe-Ru-Co, motivaron el estudio del compuesto análogo pero reemplazando el Co por el Cr. Al igual que el compuesto de Co, la sal de Na^+ de este compuesto posee una coloración azul intensa. El espectro electrónico en agua se muestra en la figura 35.

El mismo presenta características muy similares a las del espectro electrónico del compuesto Fe-Ru-Co. Se observa la banda de TCLM, $\pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi}\text{Ru}$, en $15.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y

la banda de TCMM en $6.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Ambas energías, así como las absortividades molares son prácticamente las mismas que para el compuesto de Co. Sin embargo, para este compuesto Fe-Ru-Cr, se observa una banda adicional, que aparece como un hombro a mayor energía sobre la TCLM, en $18.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda corresponde a la TCMM, $d_{\pi}\text{Ru(II)} \rightarrow d_{\pi}\text{Cr(III)}$ en el isómero $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$.

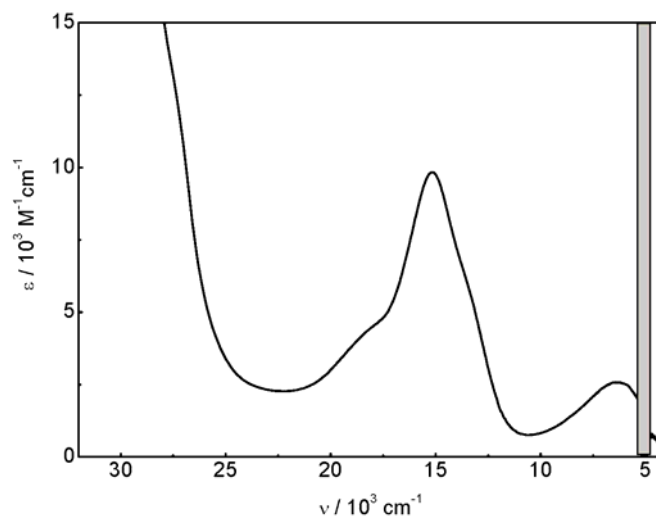
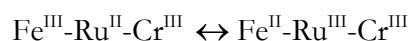


Figura 35. Espectro electrónico en agua de la sal de Na^+ del compuesto 6.

De hecho, esta banda se observa a $18.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ en agua, en el compuesto simétrico de Cr. Es decir que, en este caso, existe una evidencia espectroscópica muy fuerte de la presencia simultánea de los estados de oxidación Ru(II) y Ru(III), que indican una situación de equilibrio entre los dos isómeros electrónicos:



Nuevamente la caracterización del sólido como sal de Na^+ , muestra la presencia única del isómero de Fe(II). El espectro de infrarojo presenta picos correspondientes al

estiramiento C-N de los cianuros con frecuencias características de Fe(II) en 2048 y 2020 cm^{-1} (fig. 36).

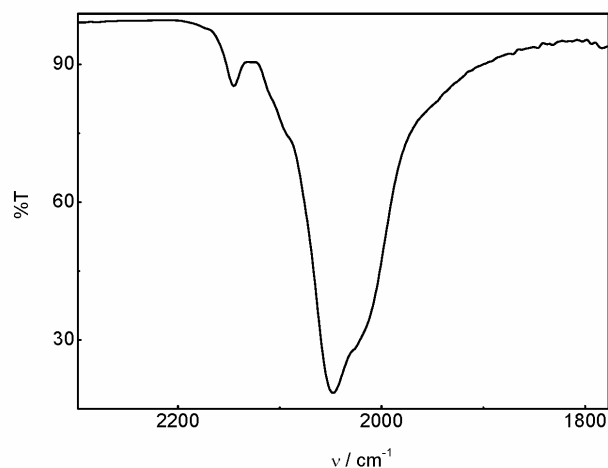


Figura 36. Espectro infrarrojo en pastilla de KBr de la sal de Na^+ del compuesto **6**.

Por su parte, los espectros de Mössbauer, también sustentan la única existencia del isómero de Fe(II). Los mismos, junto con sus respectivos ajustes se presentan en la figura 37. Los parámetros obtenidos que se detallan en la tabla 24 son comparables a los que se observan para el compuesto de Fe-Ru-Co y permiten concluir que la sal de Na^+ corresponde al isómero $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$.

Tabla 24. Parámetros correspondientes a los ajustes de las curvas experimentales de Mössbauer del compuesto **6**.

compuesto	δ / mms^{-1}	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mms}^{-1}$
Fe-Ru-Cr sal Na^+	0.0085	0.11
Fe-Ru-Cr sal TFF^+	-0.034	1.03

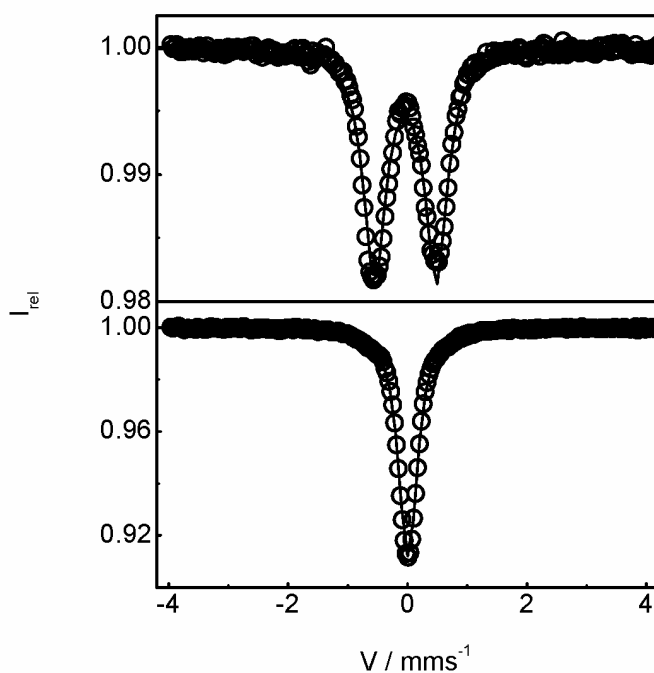


Figura 37. Espectros de Mössbauer de la sal de Na^+ (abajo) y la sal de TFF^+ (arriba) del compuesto **6** medidos a 80K. Curva experimental (O), curva simulada (—).

2.7.2 Electroquímica en agua de los compuestos Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr.

Las medidas electroquímicas de los compuestos Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr en agua presentan dos ondas de un electrón (fig. 38). A raíz de lo observado en los espectros electrónicos de estos compuestos en agua, la asignación no es directa.

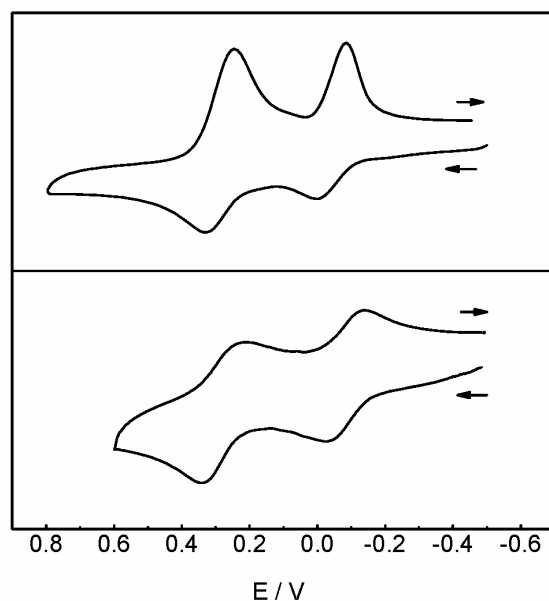
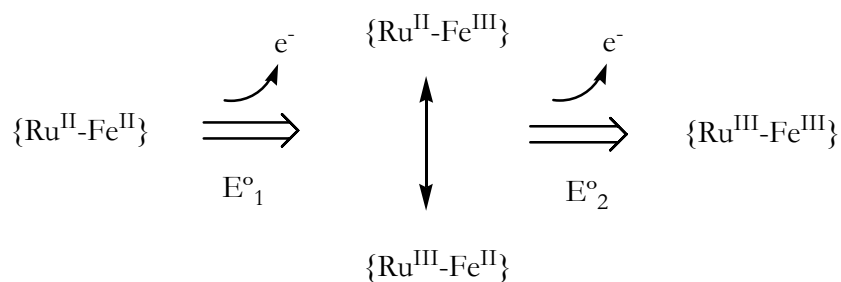


Figura 38. Voltametría cíclica en agua de la sal de Na^+ de los compuestos **4** (abajo) y **6** (arriba). Velocidad de barrido: 500 mV/s.

La dependencia del potencial redox asociado a la cupla Fe(III)/Fe(II) con el solvente permite determinar que la primera oxidación ocurre sobre el Fe, dado que el E° de ésta medido en agua se incorpora satisfactoriamente en la correlación y la pendiente que se obtiene de 20 mV/NA se corresponde muy bien con la que se observa en otros compuestos con el fragmento $\{\text{M}(\text{CN})_5\}^{85,112}$. (fig. 39)

A partir de lo observado en los espectros electrónicos en agua, es posible que exista una mezcla en equilibrio entre los dos isómeros electrónicos. El isómero $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{III}}$ es el responsable de la presencia de la banda de TCLM, mientras que el isómero $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$ es el responsable de la presencia de la banda de TCMM que se encuentra en los $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y de la banda de TCMM en $18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para el caso donde M es Cr(III). Si esta interpretación es correcta, entonces los potenciales redox observados corresponden a los procesos:



De los valores de absorptividad molar de estas bandas se puede estimar una mezcla aproximadamente equimolar que corresponde a una $K \sim 1$.

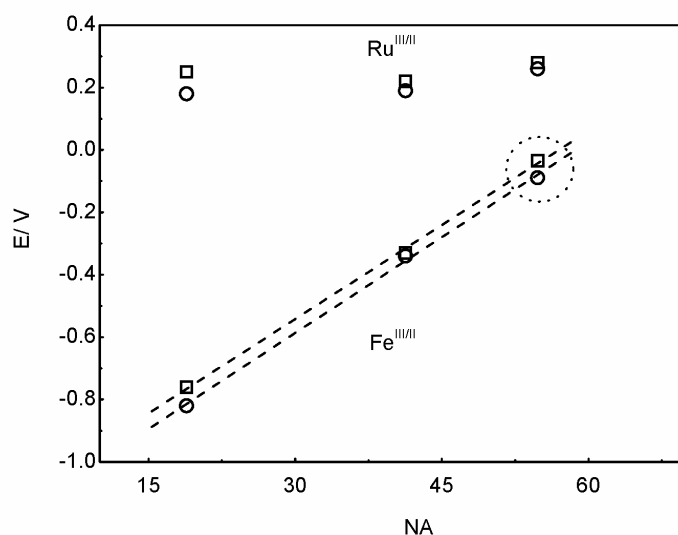


Figura 39. Dependencia de los potenciales redox de los compuestos **4** (O) y **6** (□) con el número aceptor del solvente. Las líneas punteadas corresponden a la recta que mejor ajusta los valores experimentales. Los datos correspondientes al agua son los resaltados en el círculo punteado.

Quedan algunos aspectos controversiales que ameritan un estudio más extendido de este sistema en agua. Uno de ellos, es la elevada energía a la que se observa la TCMM, $Ru(II) \rightarrow Fe(III)$, ya que a partir de la correlación de la misma con la capacidad aceptora

del solvente es de esperar que se encuentre en $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ en lugar de $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Dado que esto no ocurre, es indudable que existe una discontinuidad en la progresión monótona que se observa en esta serie de compuestos respecto a su estructura electrónica y a la naturaleza de la TCMM al modificar el solvente y/o los sustituyentes en las piridinas.

2.7.3 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.

2.7.3.1 Espectroscopía.

Una vez analizados los compuestos que contienen al par $\{\text{Fe-Ru}(\text{DMApy})_4\}$, se presenta en esta sección la espectroscopía en agua del compuesto trinuclear simétrico de Fe.

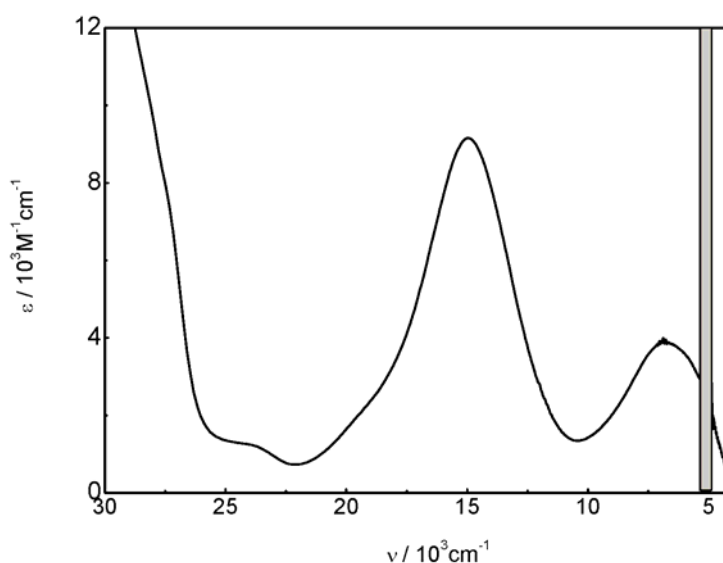


Figura 40. Espectro electrónico en agua de la sal de Na^+ del compuesto **1**.

El espectro electrónico del mismo en agua, medido a partir de la sal de Na^+ , la cual también posee coloración azul, se muestra en la figura 40.

Al igual que en los compuestos de la sección anterior, se observan características compatibles con la presencia del Ru(III) y también con la presencia del Ru(II). La banda

más intensa en $15.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la TCLM desde las DMApy al Ru(III), mientras que la banda en $6.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la TCMM que involucra probablemente al Ru(II) y al Fe(III). Esta última banda, además de encontrarse algo desplazada a mayor energía respecto a lo que se observa en los compuestos de la sección previa, exhibe un perfil algo diferente que sugiere la presencia de un hombro a menor energía. Asimismo, se observa claramente una pequeña banda en $24.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a TC propias del fragmento $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$.⁹⁹

A partir de estas observaciones es probable que en agua se encuentren en equilibrio los isómeros electrónicos:



La caracterización de la sal de Na^+ de este compuesto en estado sólido, al igual que en el caso de los compuestos de la sección anterior, sugiere la presencia de un único isómero.

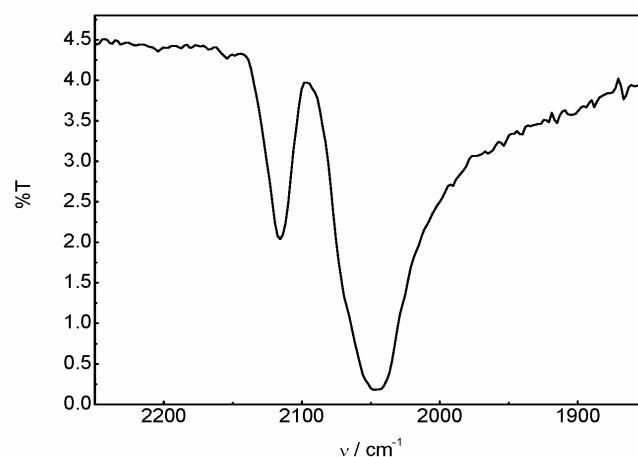


Figura 41. Espectro infrarrojo en pastilla de KBr de la sal de Na^+ del compuesto 1.

El espectro infrarrojo (fig.41) muestra un pico intenso en 2046 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento C-N de los cianuros y cuya frecuencia es compatible con la presencia de un centro de Fe(II). Se observa también un pico de menor intensidad, en 2115 cm^{-1} que corresponde al mismo tipo de estiramiento pero ahora con los CN coordinados a un Fe(III).¹¹⁰

La medida del espectro de Mössbauer para esta sal de Na^+ así como para la sal de TFF^+ , se presenta, junto con los ajustes correspondientes en la figura 42.

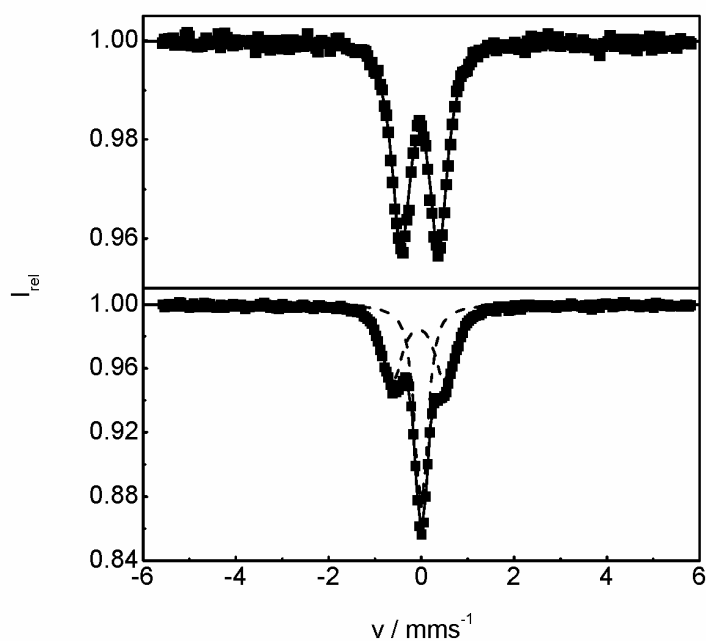


Figura 42. Espectros de Mössbauer de la sal de Na^+ (abajo) y la sal de TFF^+ (arriba) del compuesto **1** medidos a 80K. Curva experimental (■), curva simulada (- -).

Los parámetros resultantes se reúnen en la tabla 25.

Tabla 25. Parámetros correspondientes a los ajustes de las curvas experimentales de Mössbauer del compuesto **1**.

compuesto	δ / mms^{-1} (%rel.)	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$
Fe-Ru-Fe sal Na^+	0.001 (47) -0.058 (53)	0.12 1.10
Fe-Ru-Fe sal TFF^+	-0.031	0.81

Se puede ver que la sal de Na^+ posee un espectro de Mössbauer que es la convolución de una mezcla prácticamente 1:1 de un espectro compatible con un Fe(II) de bajo spin y un Fe(III) también de bajo spin como se refleja en los valores de ΔE_Q . Esto indica la presencia del isómero electrónico $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ que además aparece como localizado en la escala de tiempo del Mössbauer. La sal de TFF^+ , exhibe un espectro que indica la presencia de un centro de Fe(III) de bajo spin, lo que concuerda con el isómero $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. En ambos casos los valores de δ y ΔE_Q son comparables a los observados en los compuestos Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr.

2.7.3.2 Electroquímica en agua.

La electroquímica de este compuesto en agua presenta un rasgo muy particular, las ondas correspondientes a la segunda oxidación sobre los Fe y la oxidación del Ru aparecen superpuestas no siendo posible resolver las mismas. A menor potencial se encuentra la primera oxidación sobre los Fe (fig.43).

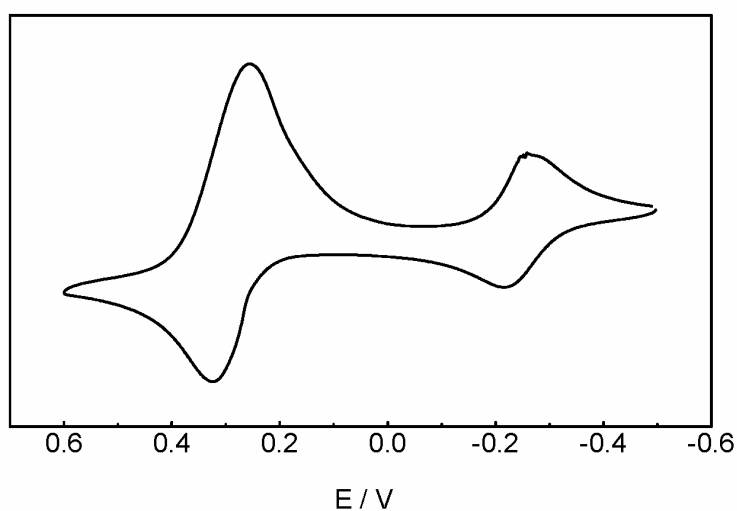


Figura 43. Voltametría cíclica en agua de la sal de Na del compuesto **1**. Velocidad de barrido: 500 mV/s.

En la tabla 26 se muestran los potenciales redox medidos en agua para este compuesto y para los compuestos antes analizados, Fe-Ru-Co y Fe-Ru-Cr.

Tabla 26. Potenciales redox medidos en agua para las sales de Na de los compuestos 1, 4 y 6.

compuesto	E° Ru(III)/Ru(II)/ V (ΔE_p / mV)	E° Fe(III)/Fe(II)/ V (ΔE_p / mV)
Fe-Ru-Fe	0.28 (70)	0.28 (70) -0.27 (60)
Fe-Ru-Co	0.28 (100)	-0.08 (100)
Fe-Ru-Cr	0.28 (80)	-0.04 (90)

A partir de este resultado se observa que la separación en los E° correspondientes a los procesos $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ en agua es de 550 mV, lo que corresponde a una K_c para la estabilización del compuesto $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, de 2.1×10^9 , lo cual es un valor extremadamente elevado si se tiene en cuenta la naturaleza del puente “metálico”. El compuesto $\{\text{Fe-pz-Fe}\}$ alcanza un valor de K_c de 10^7 en acetonitrilo.⁹⁸

Es interesante observar y comparar la dependencia de los E° Fe(III)/Fe(II) con el NA del solvente para estos tres compuestos que contienen el motivo $\{\text{Fe-Ru(DMApy)}_4\}$. La misma se presenta en la figura 44.

La poca dependencia con el solvente de la cupla Ru(III)/Ru(II) hace que al aumentar el NA del solvente, el potencial redox de la cupla Fe(III)/Fe(II) se aproxime al valor del E° para el proceso redox sobre el Ru. El compuesto simétrico permite evaluar el impacto de la interacción entre el Fe y el Ru sobre el ΔE° en los compuestos Fe-Ru-M. Dado que la primera reducción sobre los Fe del compuesto simétrico ocurre en un orbital que no interactúa con el Ru central (ver capítulo 1), el potencial redox de este proceso de reducción Fe(III)/Fe(II) corresponde al fragmento $\{\text{Fe(CN)}_6\}$ en el trímero, pero sin interacción con el Ru central. La diferencia entre este E° y el que se observa en los

compuestos Fe-Ru-M, como se indica en la figura 44, representa la estabilización debido a la interacción electrónica Ru-Fe en estos compuestos.

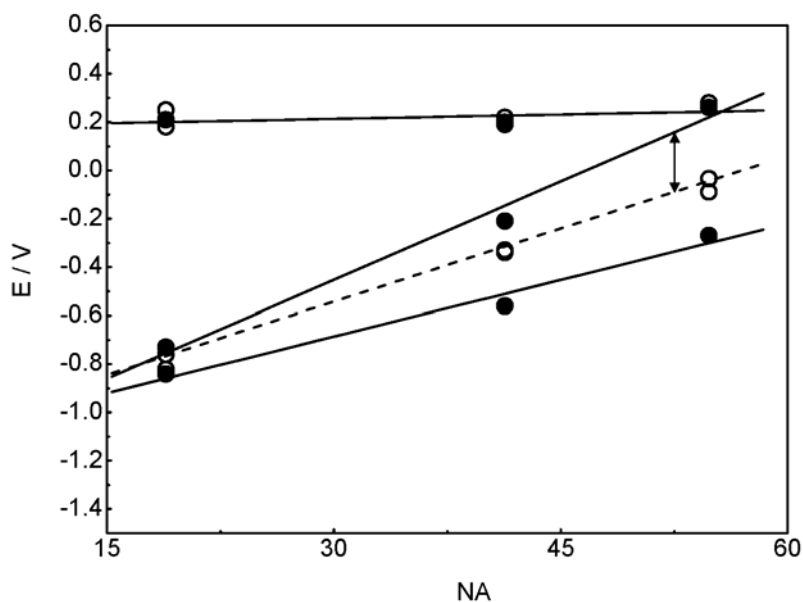
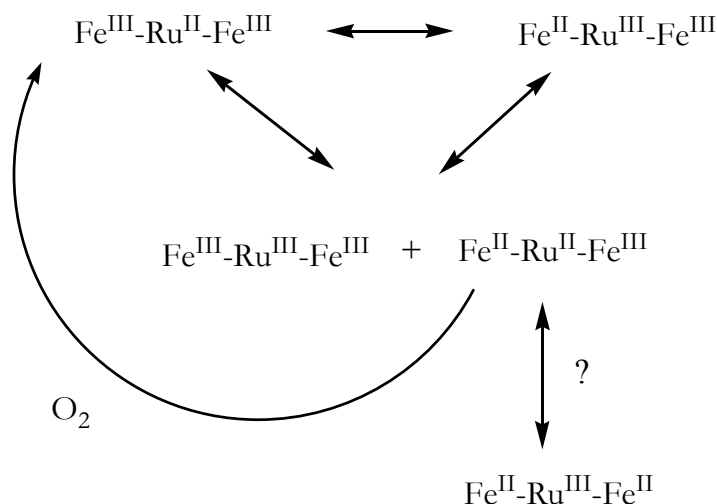


Figura 44. Dependencia de los potenciales redox de los compuestos **1** (●), **4**, **6** (○) con el número aceptor del solvente. Las líneas representan las rectas que mejor ajustan los valores experimentales.

En el caso del agua, el E° de la primera reducción en el compuesto simétrico se hace igual al E° del proceso Ru(III)/Ru(II). Esto da lugar a una situación muy particular para este compuesto dado que bajo esta circunstancia se favorece la dismutación de la especie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ que además, se encuentra en equilibrio con su isómero electrónico. Las posibles especies en equilibrio se representan en el siguiente esquema:



La reacción del compuesto reducido por un electrón $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ con oxígeno es extremadamente rápida, por lo tanto si la reacción de dismutación del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ o su isómero electrónico, ocurriera a una velocidad apreciable, entonces el producto final en solución acuosa debería ser el totalmente oxidado. Esto no es lo que se observa en el espectro electrónico por lo que la reacción de desproporción no está transcurriendo en una escala de tiempo apreciable. Es decir que la interpretación del espectro electrónico en agua, se reduce al posible equilibrio de isomerización. Evidentemente este sistema no es simple y es necesario profundizar el estudio. Por otro lado, los estudios espectroscópicos realizados para la sal de Na^+ en estado sólido parecen indicar la presencia de un único isómero.

2.8 El compuesto de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$. ¿Delocalización completa?

Para completar el estudio espectroscópico del compuesto $\text{Fe-Ru}(\text{DMApy})\text{-Fe}$ en todos sus estados de oxidación, se preparó en solución metanólica el compuesto de valencia mixta: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. El mismo se obtiene por reducción con ditionito de sodio en metanol. El procedimiento es idéntico al realizado para los compuestos de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ conteniendo las otra piridinas, ya descrito en el capítulo 1.

Dado el elevado valor para la constante de comproporción $K_c = 8.1 \times 10^5$ en metanol, que refleja la estabilidad del compuesto de valencia mixta, la deconvolución del espectro es muy sencilla y se obtiene con mucho menos error que en el caso de los compuestos del capítulo 1. El mismo se muestra en la figura 45 junto con el del resto de las especies en todos los posibles estados de oxidación.

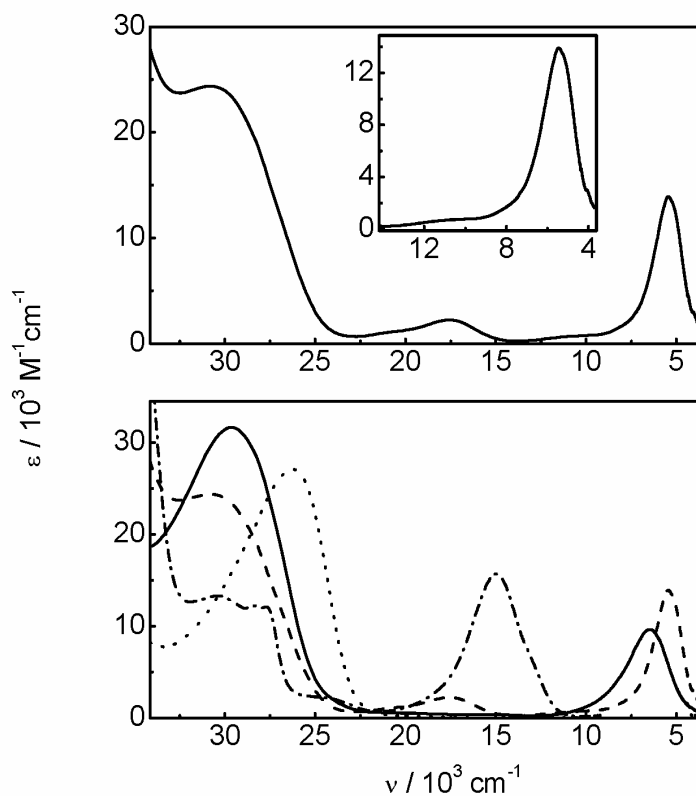


Figura 45. Abajo: espectro electrónico en metanol del compuesto **1**. (...) $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ (---) $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ (—) $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ y (- · -) $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Arriba: Espectro electrónico en metanol del producto de reducción por un electrón de **1**. El cuadro superior muestra la zona del infrarojo cercano.

Resulta claro que el espectro del compuesto de valencia mixta presenta características muy diferentes, en especial en la región del infrarojo cercano, en comparación con el de los compuestos del capítulo 1. La figura 46 muestra el espectro de este compuesto junto con el compuesto $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$, ambos medidos en metanol.

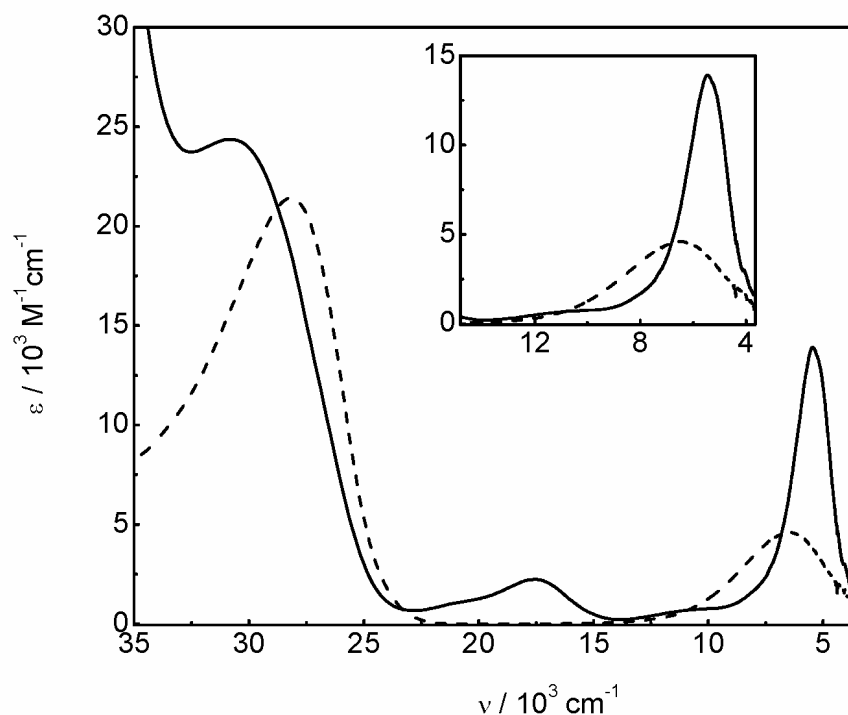
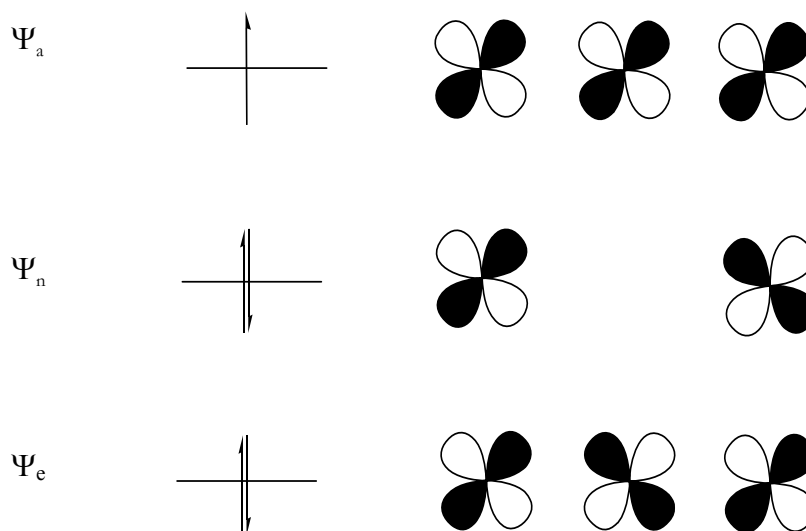


Figura 46. Espectro electrónico en metanol de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ (—) y $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ (- -). El cuadro superior muestra la región del infrarrojo cercano.

Se observa que la banda de TCMM, ubicada en $5.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 13900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) es mucho más angosta, siendo el $\Delta\nu_{1/2} = 1800 \text{ cm}^{-1}$, un valor que se observa en sistemas totalmente delocalizados o de clase III. [El caso paradigmático del ión de Creutz-Taube, $\{(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-pz-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}^{+5}$, considerado de clase III, posee una banda de TCMM, en $6.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 55500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) con un $\Delta\nu_{1/2} = 1200 \text{ cm}^{-1}$].^{8,113,114}

A su vez, se observa una pequeña banda satélite en $10.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, cuya energía se corresponde con la observada para la TCMM $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ en los otros compuestos de valencia mixta del capítulo 1. Se observa una banda en $17.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, no presente en los otros compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, y probablemente asignable como $\text{TCLM } \pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi}\text{Ru}(\text{III})$. ¿La presencia de esta banda corresponde al isómero electrónico o evidencia delocalización del estado fundamental?

¿Cómo debería ser el espectro en la suposición de un estado fundamental totalmente delocalizado, $\text{Fe}^{2.33}\text{-Ru}^{2.33}\text{-Fe}^{2.33}$? Se podrían esquematizar los orbitales moleculares de simetría E resultantes de la siguiente manera:



Donde Ψ_e y Ψ_a corresponden a los orbitales enlazante y antienlazante que se forman de la interacción entre los Fe terminales y el Ru central. Ambas poseen igual contribución de cada centro metálico. El orbital Ψ_n corresponde a la combinación de orbitales de los Fe que no interactúa con el Ru central y permanece como no enlazante. A partir de este esquema se analizan las transiciones que aparecen en el espectro electrónico. La más intensa que aparece en el IR cercano corresponde a la transición $\Psi_e \rightarrow \Psi_a$ y es la que en la situación localizada se asigna como $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. La drástica disminución en el ancho de esta banda así como su perfil asimétrico hacia el lado de mayor energía es compatible con la descripción de la superficie de energía potencial del estado fundamental conteniendo un único mínimo.^{13,14} La banda de baja intensidad que aparece a mayor energía en aproximadamente $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a la transición $\Psi_n \rightarrow \Psi_a$ y que en la descripción localizada se asigna como $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. Su corrimiento a mayor energía así como su menor intensidad en comparación a lo que se observa en los compuestos analizados en el primer capítulo, se pueden atribuir a la mayor participación del orbital d_{π} del Ru, que no solapa con Ψ_n .

Quizá el punto más importante sea la presencia de la banda en la región del visible en aproximadamente $17 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, que se asigna como $\text{TCLM } \pi_{\text{DMApy}} \rightarrow d_{\pi}\text{Ru}$ y por lo tanto se encuentra muy desplazada a mayor energía respecto a lo que se observa en el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Esto se puede explicar, al reconocer que el orbital Ψ_a , que es el orbital aceptor para esta TCLM. Este posee una importante contribución de los Fe terminales lo que hace que la contribución del Ru sea apreciablemente menor respecto a un orbital d_{π} puro del Ru(III), lo que provoca una importante disminución en la intensidad de dicha banda. A su vez el carácter antienlazante de Ψ_a desplaza esta transición a mayor energía.

En resumen, si bien el espectro podría interpretarse como una mezcla en equilibrio de los isómeros electrónicos ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$), el muy bajo valor de $\Delta\nu_{1/2}$, junto con el desplazamiento en energía de la banda de TCLM sugiere una situación delocalizada para el estado fundamental de este compuesto de valencia mixta. Es importante recalcar la imposibilidad de ajustar la banda de TCMM con el modelo de tres centros que se desarrolla en el capítulo 3, hecho que también fortalece la presunción de acoplamiento electrónico fuerte y de delocalización completa en el estado fundamental.

Sin dudas, son necesarios más estudios espectroscópicos con diferentes técnicas para poder confirmar la naturaleza delocalizada de este compuesto trinuclear de valencia mixta. Este sería el primer ejemplo de delocalización del estado fundamental en sistemas de valencia mixta puenteados por cianuro.

Apéndice 2.

A 2.1 Procedimientos experimentales.

A continuación se detallan los procedimientos experimentales llevados a cabo en este capítulo.

Preparación de los compuestos estudiados en este capítulo.

Los compuestos: KCN, 4-dimetilaminopiridina (DMApy), cloruro de tetrafenilfosonio (TFFCl), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, carbón activado, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, NaClO_4 , KPF_6 , $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y 18-crown-6 son comerciales y fueron utilizados sin una purificación adicional.

El compuesto *trans*- $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ fue preparado siguiendo el procedimiento detallado en la literatura.⁶⁵

Los solventes de reacción utilizados fueron calidad p.a. y se usaron sin ninguna purificación adicional. El agua utilizada fue monodestilada.

Las aguas de hidratación se midieron mediante experimentos de termogravimetría sobre los sólidos obtenidos en un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu y resultaron consistentes con las determinaciones de C, H y N por análisis elemental realizadas en un equipo Carlo Erba 1108.

Las determinaciones de Co, Fe y Cr fueron realizadas por absorción atómica en un equipo Shimadzu AA-6800.

Los espectros de infrarojo fueron tomados en pastilla de KBr o en una suspensión de Nujol utilizando un FTIR Nicolet 510P.

Los espectros de RMN-¹H se midieron en un equipo de 500 MHz Bruker AM 500 y se utilizó el solvente como referencia interna. Los solventes deuterados utilizados fueron provistos por Sigma-Aldrich Co.

[Ru(DMApy)₆]Cl₂·9H₂O: En un balón de Schlenk de 250 ml, se suspenden 2 g de *trans*- $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ en 60 ml de etanol absoluto. Al mismo se le agregan 20 g de 4-dimetilaminopiridina. Se coloca un refrigerante el cual posee en su extremo una trampa de aceite mineral que permite liberar la sobrepresión y a su vez no permite el ingreso de aire atmosférico desde el exterior. Mediante una pequeña cánula de teflón colocada a través de la salida lateral del balón se burbujea argón a través de la suspensión por el lapso de 15

minutos. Luego se hace pasar, ya a través de todo el sistema, una gran corriente de argón para purgar el resto del equipo, el cual se deja cerrado.

Finalizado este procedimiento se calienta, con agitación, hasta llevar a reflujo. A los 20 minutos ya se observa todo en solución, la cual va tornando desde un color amarillo pálido hasta un naranja muy intenso durante el transcurso de la reacción. Luego de 4 horas se interrumpe el calentamiento y se deja enfriar hasta temperatura ambiente bajo una pequeña corriente de argón. Se transfiere la solución a un erlenmeyer de 2 litros manteniendo la misma con burbujeo suave de argón.

Se agregan aproximadamente 600 ml de éter etílico los cuales ocasionan la precipitación del producto como un sólido muy voluminoso de color amarillo. El mismo se filtra lo más rápido posible (manteniendo la suspensión a filtrar bajo burbujeo de argón) a través de una placa fritada y se lava inmediatamente con varias porciones de éter etílico (aprox. unos 200 ml en total). El sólido así obtenido se seca en un desecador conteniendo sílicagel al vacío por varias horas. Se obtienen 3.64 g que corresponden a un rendimiento del 83%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{42}H_{78}N_{12}Cl_2O_9Ru$. *Calculado*, C: 47.3; H: 7.3; N: 15.7; *Encontrado*: C: 47.7; H: 7.4; N: 15.3.

IR, pastilla de KBr: 1620 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

Señales de RMN- 1H (ppm) en $CDCl_3$: 7.460 (d), $J=7.3\text{ Hz}$, H's orto de la DMApy; 6.510 (d), $J=6.6\text{ Hz}$, H's meta de la DMApy; 3.074 (s), H's de los metilos del $(-N(CH_3)_2)$ de la DMApy.

La difusión a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ de éter etílico sobre una solución de este compuesto en etanol absoluto permitió obtener cristales adecuados para la determinación de la estructura de rayos X del mismo.

[Ru(DMApy) $_6$][PF $_6$] $_3$: Se disuelven 0.105 g de $[Ru(DMApy)_6]Cl_2 \cdot 9H_2O$ en aproximadamente 10 ml de acetonitrilo. A esta solución amarilla se le agregan 0.056 g de $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, inmediatamente el color cambia a azul muy intenso y aparece un sólido azul. Este sólido se redissuelve mediante el agregado de 10 ml de agua. Se reduce el volumen en rotaevaporador hasta que quedan sólo unos pocos ml de agua. El producto se precipita por agregado de KPF $_6$ sólido. Luego se filtra, lava con abundante agua y se seca al vacío sobre sílicagel. Se obtienen 0.111 g que corresponden a un rendimiento del 89%.

Nota: resultados similares se obtienen precipitando el producto con NaClO_4 .

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{P}_3\text{F}_{18}\text{Ru}$. *Calculado*, C: 39.8; H: 4.7; N: 13.2;

Encontrado: C: 40.3; H: 4.9; N: 12.9.

IR, pastilla de KBr: 1621 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

$[\text{TFF}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se disuelven 10 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 50 ml de H_2O . A esta solución se agregan 35 g de TFFCl e inmediatamente precipita un sólido amarillo intenso. Se deja agitando la suspensión por alrededor de 2 horas para permitir la total precipitación del producto (esto se debe a que el TFFCl se agregó como un sólido y primero debe disolverse para luego precipitar al ferricianuro). Luego se filtra en placa fritada y se lava con abundante agua. El sólido obtenido se seca en desecador con sílicagel al vacío por varias horas. Se obtienen 31 g que equivalen a un rendimiento del 80%.

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{78}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{P}_3\text{O}_2\text{Fe}$. *Calculado*, C: 74.0; H: 5.1; N: 6.6;

Encontrado: C: 73.8; H: 5.7; N: 6.1.

IR, pastilla de KBr: $2117, 2098\text{ cm}^{-1}$, picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros.

$[\text{TFF}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se prepara de forma idéntica al análogo de Fe descrito anteriormente pero utilizando $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$. En este caso se obtiene un rendimiento del 70%.

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{78}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Cr}$. *Calculado*, C: 74.2; H: 4.8; N: 6.7;

Encontrado: C: 73.8; H: 5.0; N: 6.5.

IR, pastilla de KBr: $2111, 2130\text{ cm}^{-1}$ picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros.

$[\text{TFF}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Se prepara de forma idéntica al análogo de Fe descrito anteriormente pero utilizando $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$. En este caso el rendimiento es del 96%.

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{78}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Co}$. *Calculado*, C: 72.8; H: 5.1; N: 6.5;

Encontrado: C: 72.5; H: 4.7; N: 6.2.

IR, pastilla de KBr: $2129, 2146\text{ cm}^{-1}$ picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O:** Se disuelven 200 mg de [Ru(DMApy)₆]Cl₂·9H₂O en 10 ml de etanol absoluto. Por otro lado se disuelven 2 g de [TFF]₃[Fe(CN)₆]·2H₂O en 5 ml de etanol absoluto. Ambas soluciones se mezclan e inmediatamente precipita un sólido amarillo. Esta suspensión inicial se calienta con agitación a reflujo. A los 10 minutos el sólido se disuelve y la solución toma un color naranja amarillento. Alcanzada la media hora de calentamiento aparece un sólido amarillo. Se prosigue el calentamiento por 15 minutos más y luego se suspende el mismo y se deja enfriar la mezcla hasta que alcanza temperatura ambiente.

El sólido amarillo formado se filtra con placa fritada y se lava con 3 porciones de 10 ml de etanol absoluto. Luego se seca el sólido en desecador con sílicagel al vacío. Se obtienen 371 mg que corresponden a un rendimiento del 79%.

Nota: si se lleva a cabo la reacción con una menor cantidad de hexacianoferrato de tetrafenilfosfonio, el rendimiento disminuye. Por ej. si se utilizan 850 mg en lugar de 2 g el rendimiento es del 59%. Ya por debajo de esta cantidad no se obtiene el producto deseado. Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₆H₁₃₄N₂₀P₄O₇Fe₂Ru. *Calculado*, C: 65.4; H: 5.4; N: 11.2; *Encontrado*: C: 65.6; H: 5.1; N: 10.9.

IR, nujol: 2105 cm⁻¹, pico intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1619 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy). El IR en pastilla de KBr provoca la isomerización de este compuesto.

La evaporación lenta a temperatura ambiente de una solución de este compuesto en una mezcla de metanol:agua (aprox. 3:1) permitió obtener cristales adecuados para la determinación estructural por difracción de rayos X.

***trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Cr(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 5H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando [TFF]₃[Cr(CN)₆]·2H₂O en lugar de [TFF]₃[Fe(CN)₆]·2H₂O y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. El rendimiento para este caso es del 76% de un sólido naranja.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₆H₁₃₀N₂₀P₄O₅Cr₂Ru. *Calculado*, C: 66.6; H: 5.0; N: 11.4; *Encontrado*: C: 66.7; H: 4.9; N: 11.7.

IR, pastilla de KBr: 2114 cm⁻¹, pico intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1618 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Co(CN-μ)₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando [TFF]₃[Co(CN)₆]·3H₂O en lugar de [TFF]₃[Fe(CN)₆]·2H₂O y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. El rendimiento para este caso es del 52% de un sólido amarillo.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₆H₁₃₄N₂₀P₄O₇Co₂Ru. *Calculado*, C: 65.3; H: 5.4; N: 11.2; *Encontrado*: C: 65.2; H: 4.8; N: 11.3.

IR, pastilla de KBr: 2119 cm⁻¹, pico intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1617 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₃[{(NC)₅Fe(CN-μ)₂-Ru(DMApy)₄]·2H₂O:** 100 mg de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O se disuelven en 50 ml de metanol. A esta solución de color amarilla-amarronada se agregan 25 mg de (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]. Inmediatamente la solución se torna de color azul intenso. Se agregan a la misma, 10 ml de agua y luego se reduce el volumen en un rotaevaporador hasta que se elimina todo el metanol. Durante la evaporación va apareciendo un sólido de color azul. Este sólido se separa por filtración con placa fritada y se lava con abundante agua. Luego se seca el sólido al vacío en un desecador con sílicagel.

Para eliminar una pequeña fracción de este sólido probablemente polimerizada con Ce^{IV} o Ce^{III}, se lo disuelve en mínimo volumen de metanol y se filtra el material insoluble. Luego se agrega un pequeño volumen de agua a la solución metanólica filtrada y se la deja evaporando a temperatura ambiente. Se obtienen cristales adecuados para la determinación estructural por difracción de rayos X.

Se separan por filtración en placa fritada, se lavan con agua y se secan al vacío sobre sílicagel (este procedimiento colapsa los cristales haciéndolos perder la cristalinidad). La masa final que se obtiene es de 53 mg que corresponden a un rendimiento del 64%.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₁₂H₁₀₄N₂₀P₃O₂Fe₂Ru. *Calculado*, C: 65.1; H: 5.0; N: 13.6; *Encontrado*: C: 65.3; H: 4.8; N: 14.1.

IR, en pastilla de KBr: 2112 cm⁻¹, 2145 cm⁻¹ picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1616 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₃[{(NC)₅Cr(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄].8H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Cr(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 5H₂O: en lugar de [TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. En este caso los cristales obtenidos no tuvieron la calidad suficiente para la determinación estructural por difracción de rayos X. El rendimiento para este caso es del 95% de un sólido azul.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₁₂H₁₁₆N₂₀P₃O₈Cr₂Ru. *Calculado*, C: 62.0; H: 4.8; N: 12.9; *Encontrado*: C: 61.5; H: 4.8; N: 13.3.

IR, en pastilla de KBr: 2123 cm⁻¹, pico débil característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1615 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₃[{(NC)₅Co(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄].5H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Co(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O: en lugar de [TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. En este caso los cristales obtenidos no tuvieron la calidad suficiente para la determinación estructural por difracción de rayos X. El rendimiento para este caso es del 91% de un sólido azul.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₁₂H₁₁₀N₂₀P₃O₅Co₂Ru. *Calculado*, C: 63.2; H: 5.2; N: 13.2; *Encontrado*: C: 63.3; H: 5.0; N: 12.4.

IR, en pastilla de KBr: 2123 cm⁻¹, 2167 cm⁻¹ picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1616 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-Na₄ [(NC)₅Fe(CN-μ)]₂-Ru(DMApy)₄] · 10H₂O:** Se disuelven 372 mg de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O en 20 ml de acetonitrilo. A esta solución de color amarillo marronzca se le agregan porciones pequeñas de NaClO₄, a medida que se hace el agregado aparece un sólido de color azul. Se sigue agregando hasta que la

precipitación de este sólido azul es cuantitativa. Luego se filtra el sólido con placa fritada y se lava con abundante diclorometano para eliminar el $(TFF)(ClO_4)$ y luego con acetonitrilo para eliminar el posible exceso de perclorato de sodio ocluido. Finalmente se seca al vacío sobre sílicagel en un desecador. Se obtienen 160 mg de un sólido azul intenso que corresponden a un rendimiento del 84 %.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{40}H_{60}N_{20}Na_4O_{10}Fe_2Ru$. *Calculado*, C: 37.3; H: 4.7; N: 21.8; *Encontrado*: C: 37.3; H: 4.9; N: 21.7.

IR, en pastilla de KBr: 2048 cm^{-1} , 2116 cm^{-1} picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1616 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-Na₄ [{(NC)₅Cr(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 13H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando *trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Cr(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 5H₂O: en lugar de [TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O. El rendimiento para este caso es del 80 % de un sólido violeta.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{40}H_{66}N_{20}Na_4O_{13}Cr_2Ru$. *Calculado*, C: 36.1; H: 4.9; N: 21.0; *Encontrado*: C: 35.9; H: 4.1; N: 20.1.

IR, en pastilla de KBr: 2104 cm^{-1} , 2125 cm^{-1} picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1618 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-Na₄ [{(NC)₅Co(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 11H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando *trans*-[TFF]₄ [{(NC)₅Co(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O: en lugar de [TFF]₄ [{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(DMApy)₄] · 7H₂O. El rendimiento para este caso es del 78 % de un sólido amarillo.

Nota: Este sólido se va volviendo de color azul luego de algunas semanas debido a su oxidación al aire.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{40}H_{62}N_{20}Na_4O_{11}Co_2Ru$. *Calculado*, C: 36.7; H: 4.7; N: 21.4; *Encontrado*: C: 36.6; H: 3.5; N: 20.4.

IR, en pastilla de KBr: 2129 cm^{-1} , 2150 cm^{-1} , 2177 cm^{-1} picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1618 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

Señales de RMN-¹H (ppm) en D₂O: 8.12 (d), J=6.7 Hz, H's orto de la DMApy; 6.59 (d), J=7.0 Hz, H's meta de la DMApy; 2.99 (s), H's de los metilos del -N(CH₃)₂ de la DMApy.

***trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].13H₂O:** Se disuelve 1 g de [Ru(DMApy)₆]Cl₂·9H₂O en 40 ml de etanol absoluto. Por otro lado se disuelven 1.2 g de [TFF]₃[Co(CN)₆]. 3H₂O en 10 ml de etanol absoluto. Ambas soluciones se mezclan e inmediatamente precipita un sólido amarillo. La suspensión se calienta a reflujo con agitación. A los 15 minutos se disuelve todo el sólido dando lugar a una solución naranja intenso, se mantiene el reflujo por 5 minutos más, luego se detiene el mismo y la solución se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Al enfriarse aparece un sólido de color naranja intenso. El mismo se filtra con placa fritada y se lava con sólo 5 ml de etanol absoluto frío. El sólido obtenido se seca al vacío sobre sílicagel en un desecador. Se obtienen 750 mg de este producto intermedio el cual no se caracteriza.

Este producto se suspende en su totalidad en 10 ml de etanol absoluto al cual se le agrega una solución de 2 g de [TFF]₃[Fe(CN)₆]. 2H₂O en 15 ml de etanol absoluto. La mezcla así obtenida se calienta con agitación a reflujo. El mismo se mantiene durante 30 minutos. Al finalizar se obtiene una suspensión de color naranja, la cual luego de dejar que alcance temperatura ambiente se filtra y lava con 3 porciones de 20 ml de etanol absoluto. Luego se seca al vacío sobre sílicagel en un desecador.

Este producto se recristaliza difundiendo éter etílico sobre una solución metanólica del mismo a -30 °C. Se recupera por filtración y posterior lavado con éter etílico y secado al vacío sobre sílicagel. Se obtienen así, 138 mg de un sólido naranja cristalino que corresponden a un rendimiento del 6%.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₆H₁₄₆N₂₀P₄O₁₃FeCoRu. *Calculado*, C: 62.6; H: 5.6; N: 10.7; *Encontrado*: C: 62.3; H: 4.7; N: 11.1.

Determinación de Fe y Co para C₁₃₆H₁₄₆N₂₀P₄O₁₃FeCoRu. *Calculado*, Fe: 2.1; Co: 2.3; *Encontrado*: Fe: 1.7; Co: 2.1.

IR, en pastilla de KBr: 2105 cm⁻¹, 2118 cm⁻¹ picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1619 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₄[(NC)₅Cr(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].10H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe pero utilizando [TFF]₃[Cr(CN)₆].2H₂O en lugar de [TFF]₃[Fe(CN)₆]. 2H₂O y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. El rendimiento para este caso es del 15 % de un sólido naranja.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₆H₁₄₀N₂₀P₄O₁₀CrCoRu. *Calculado*, C: 64.1; H: 5.5; N: 11.0; *Encontrado*: C: 63.8; H: 4.7; N: 11.6.

Determinación de Cr y Co para C₁₃₆H₁₄₀N₂₀P₄O₁₀CrCoRu. *Calculado*, Cr: 2.0; Co: 2.3; *Encontrado*: Cr: 2.2; Co: 1.7.

IR, en pastilla de KBr: 2119 cm⁻¹, pico intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1619 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N(del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Cr(CN)₅].10H₂O:** La preparación de este compuesto es idéntica a la de los dos descriptos anteriormente, excepto que se utilizan [TFF]₃[Cr(CN)₆].2H₂O y [TFF]₃[Fe(CN)₆]. 2H₂O y por supuesto se mantiene la relación molar entre los reactivos. El rendimiento para este caso es del 18% de un sólido naranja.

Análisis elemental de C, H y N para C₁₃₆H₁₄₀N₂₀P₄O₁₀CrFeRu. *Calculado*, C: 64.1; H: 5.5; N: 11.0; *Encontrado*: C: 63.9; H: 4.7; N: 11.6.

Determinación de Cr y Fe para C₁₃₆H₁₄₀N₂₀P₄O₁₀CrFeRu. *Calculado*, Cr: 2.0; Fe: 2.2; *Encontrado*: Cr: 2.1; Fe: 1.7.

IR, en pastilla de KBr: 2107 cm⁻¹, 2119 cm⁻¹ picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1619 cm⁻¹, pico muy intenso característico del estiramiento C-N(del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₃[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].14H₂O:** 150 mg de *trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].13H₂O se disuelven en 50 ml de metanol. A esta solución de color amarilla-amarronada se agregan 34 mg de (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]. Inmediatamente la solución se torna de color azul intenso. Se agregan a la misma 10 ml de agua y luego se reduce el volumen en un rotaevaporador hasta que se elimina todo el metanol. Durante la evaporación va apareciendo un sólido de color azul.

Este sólido se separa por filtración con placa fritada y se lava con abundante agua. Luego se seca el sólido al vacío en un desecador con sílicagel.

Para eliminar una pequeña fracción de este sólido probablemente polimerizada con Ce^{IV} o Ce^{III} , se lo disuelve en mínimo volumen de metanol y se filtra el material insoluble. Luego se agrega un pequeño volumen de agua a la solución metanólica filtrada y se la deja evaporando a temperatura ambiente. Se obtienen cristales adecuados para la determinación estructural por difracción de rayos X.

Se separan por filtración en placa fritada, se lavan con agua y se secan al vacío sobre sílicagel (este procedimiento colapsa los cristales haciéndolos perder la cristalinidad). La masa final que se obtiene es de 103 mg que corresponden a un rendimiento del 80%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{112}H_{128}N_{20}P_3O_{14}FeCoRu$. *Calculado*, C: 58.8; H: 5.6; N: 12.2; *Encontrado*: C: 58.8; H: 5.8; N: 12.1.

IR, en pastilla de KBr: 2113 cm^{-1} , 2122 cm^{-1} picos intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1614 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₃[(NC)₅Cr(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].4H₂O**: La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe y Co pero utilizando *trans*-[TFF]₄[(NC)₅Cr(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].10H₂O en lugar de *trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Co(CN)₅].13H₂O y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. En este caso los cristales obtenidos no tuvieron la calidad suficiente para la determinación estructural por difracción de rayos X. El rendimiento para este caso es del 82% de un sólido azul.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{112}H_{108}N_{20}P_3O_4CrCoRu$. *Calculado*, C: 64.0; H: 5.1; N: 13.3; *Encontrado*: C: 64.2; H: 5.1; N: 14.2.

IR, en pastilla de KBr: 2111 cm^{-1} , pico intenso, 2169 cm^{-1} , pico débil, característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1614 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₃[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Cr(CN)₅].7H₂O**: La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo conteniendo Fe y Co pero utilizando *trans*-[TFF]₄[(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(DMApy)₄(μ-NC)Cr(CN)₅].10H₂O en lugar de *trans*-

$[\text{TFF}]_4[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_5].13\text{H}_2\text{O}$ y por supuesto manteniendo la relación molar entre los reactivos. En este caso los cristales obtenidos tampoco tuvieron la calidad suficiente para la determinación estructural por difracción de rayos X. El rendimiento para este caso es del 85% de un sólido azul.

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{112}\text{H}_{114}\text{N}_{20}\text{P}_3\text{O}_7\text{CrFeRu}$. *Calculado*, C: 62.4; H: 5.3; N: 13.0; *Encontrado*: C: 62.2; H: 6.1; N: 13.0.

IR, en pastilla de KBr: 2111 cm^{-1} , pico intenso, 2146 cm^{-1} , pico débil, característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1618 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*- $\text{Na}_4[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu\text{-NC})\text{Cr}(\text{CN})_5].9\text{H}_2\text{O}$** : Este compuesto se prepara de forma idéntica al *trans*- $\text{Na}_4[\{(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(\text{DMApy})_4].10\text{H}_2\text{O}$, sólo que utilizando el compuesto *trans*- $[\text{TFF}]_4[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu\text{-NC})\text{Cr}(\text{CN})_5].10\text{H}_2\text{O}$. En este caso el rendimiento es del 95%.

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_{20}\text{Na}_4\text{O}_9\text{FeCrRu}$. *Calculado*, C: 38.0; H: 4.6; N: 22.2; *Encontrado*: C: 37.8; H: 5.7; N: 21.4.

IR, en pastilla de KBr: 2048 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros; 1619 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*- $\text{Na}_4[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_5].10\text{H}_2\text{O}$** : Este compuesto se prepara de forma idéntica al *trans*- $\text{Na}_4[\{(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\}_2\text{-Ru}(\text{DMApy})_4].10\text{H}_2\text{O}$, sólo que utilizando el compuesto *trans*- $[\text{TFF}]_4[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{CN}-\mu)\text{Ru}(\text{DMApy})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_5].13\text{H}_2\text{O}$. En este caso el rendimiento es del 90%.

Análisis elemental de C, H y N para $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_{20}\text{Na}_4\text{O}_{10}\text{FeCoRu}$. *Calculado*, C: 37.3; H: 4.6; N: 21.7; *Encontrado*: C: 36.8; H: 5.2; N: 21.3.

IR, en pastilla de KBr: 2050 cm^{-1} y 2127 cm^{-1} picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros; 1619 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

Determinaciones cristalográficas por difracción de rayos X.

A continuación se describen los detalles de cómo se realizaron y determinaron las estructuras de rayos X de este capítulo. En el caso de los compuestos **1**, **1^{ox}** y **4^{ox}**, las medidas fueron realizadas en el Instituto de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad de Mainz en Alemania. La resolución de las mismas fue llevada a cabo en la CNEA-Buenos Aires. En el caso del compuesto [Ru(DMApy)₆]Cl₂, el mismo fue medido en el Instituto de Física de San Carlos de la Universidad de San Pablo, Brasil y resuelto en la FCEyN de la UBA.

Los cristales de los compuestos **1**, **1^{ox}** y **4^{ox}** se obtuvieron por evaporación lenta de una solución de estos compuestos en una mezcla de metanol/agua. Los datos fueron colectados a 100 K (**1^{ox}** y **4^{ox}**) o a temperatura ambiente (**1**) utilizando un difractor Bruker AXS SMART APEX CCD equipado con una fuente de rayos X rotante de Mo y un monocromador de grafito (Mo K α , $\lambda = 0.71069$ Å). La colección de datos se realizó tomando cuadros cada 0.3° en ω con un ángulo límite $2\theta_{\max}$ de aproximadamente 58°. Para cada una de las estructuras, el conjunto de datos obtenido resultó altamente redundante, asegurando una adecuada estadística. La resolución de las estructuras se encaró por métodos directos y la completitud por los métodos de Fourier usuales. El refinamiento se llevó a cabo por cuadrados mínimos en F², con factores de vibración térmicos anisotrópicos para los átomos distintos de hidrógeno. No se trató de localizar a estos últimos, sino que se los ubicó en sus posiciones idealizadas. En todos los casos se permitió al átomo de hidrógeno “cabalgar” sobre el átomo al que estaba unido. Buscando un mejor modelado, a los grupos metilo también se les permitió rotar. Todos los cálculos para resolver y refinar las estructuras, así como para evaluar las magnitudes derivadas se realizaron con los programas SHELXS97¹⁰² (Resolución), SHELXL97¹⁰² (Completitud y refinamiento), SHELXA¹⁰² (Corrección por absorción de la muestra) y SHELXTL/PC¹⁰¹ (Gráfica).

El cristal del compuesto [Ru(DMApy)₆]Cl₂ se obtuvo por difusión lenta de éter etílico sobre una solución etanólica del mencionado compuesto a -20 °C. Los datos fueron colectados a 100 K utilizando un difractor Enraf-Nonius Kappa CCD con un monocromador de grafito (Mo K α , $\lambda = 0.71073$ Å). La colección de datos se realizó hasta un ángulo límite $2\theta_{\max}$ de aproximadamente 50°. El conjunto de datos obtenido resultó

altamente redundante, asegurando una adecuada estadística. La resolución de las estructuras se encaró por métodos directos y la completitud por los métodos de Fourier usuales. El refinamiento se llevó a cabo por cuadrados mínimos en F^2 , con factores de vibración térmicos anisotrópicos para los átomos distintos de hidrógeno. No se trató de localizar a estos últimos, sino que se los ubicó en sus posiciones idealizadas. En todos los casos se permitió al átomo de hidrógeno “cabalgar” sobre el átomo al que estaba unido. Todos los cálculos para resolver y refinar las estructuras, así como para evaluar las magnitudes derivadas se realizaron con los programas SHELXS97¹⁰²(Resolución), SHELXL97¹⁰² (Completitud y refinamiento), SHELXA¹⁰² (Corrección por absorción de la muestra) y SHELXTL/PC¹⁰¹(Gráfica).

Medidas de espectroscopía electrónica.

Todos los espectros electrónicos fueron medidos ,dependiendo del rango espectral con un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP8453 para la región ultravioleta-visible y un pequeño rango del infrarojo cercano (200-1100nm) y con un espectrofotómetro de barrido de doble haz Shimadzu UV3100 para extender la región del infrarojo cercano hasta los 2700 nm (200-2700 nm).

En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo y dependiendo de la ocasión se midió con un paso óptico de 1 cm o de 1 mm. Para aquellas medidas en las que fue imperioso mantener la atmósfera inerte las soluciones fueron preparadas dentro de una caja de atmósfera inerte, MBraun Lab Master 130, rellena con nitrógeno y utilizando una cubeta provista de una tapa a rosca de cierre hermético. Todos los solventes utilizados para las medidas espectrofotométricas fueron solventes anhidros provistos por Sigma-Aldrich y colocados, antes de ser abiertos por primera vez, dentro de la caja de atmósfera inerte.

Medidas electroquímicas.

Las medidas de voltametría cíclica y de voltametría de onda cuadrada fueron realizadas con un potenciostato PAR273 y utilizando un arreglo de tres electrodos, un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Como electrodo de trabajo se utilizó uno de carbono vítreo de área 9.4 mm², el contraelectrodo fue un alambre de platino y como electrodos de referencia se utilizaron un

electrodo de AgCl/Ag en KCl 3M para las medidas en agua y un alambre de plata para las medidas en solventes no acuosos. Para este último caso se utilizó una referencia interna junto con el alambre de plata, la cual fue ferroceno o decametilferroceno dependiendo de la ventana de potencial disponible.

El agua utilizada fue en todos los casos monodestilada y los solventes fueron los mismos utilizados para las medidas espectrofotométricas.

Como electrolito soporte se utilizó KNO_3 para las medidas acuosas y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) para las medidas en solventes no acuosos, ambos de origen comercial y utilizados sin una purificación adicional. En todos los casos la concentración de los mismos se ajustó a 0.1 M.

Típicamente se midieron soluciones de los compuestos a una concentración aproximada de 1mM. Para las medidas en agua se utilizó una celda abierta al aire, desoxigenándose la misma mediante burbujeo de nitrógeno. Las medidas en solventes no acuosos se realizaron en una celda de Schlenk, cargándose la misma dentro de la caja de atmósfera inerte. El posterior agregado de la referencia interna se realizó abriendo la celda en una línea de vacío bajo fuerte corriente de argón o nitrógeno.

Excepto en las situaciones ya aclaradas en la sección de resultados, todas las medidas de voltametría cíclica se realizaron típicamente a una velocidad de barrido de 100 mV/s, mientras que las medidas de voltametría de onda cuadrada se realizaron típicamente con una altura de pulso de 25 mV y una frecuencia de 60 Hz.

Todos los potenciales informados se encuentran referenciados contra el electrodo de AgCl/Ag en KCl saturado.

Medidas de espectroscopía Mössbauer.

Las medidas de espectroscopía Mössbauer se realizaron en el Instituto Max Planck de Química Bioinorgánica de Mülheim an der Ruhr, Alemania. Las mismas se realizaron utilizando un espectrómetro de aceleración constante-alternante. La temperatura se mantuvo constante con un criostato Oxford Instrument Variox. La fuente utilizada fue de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (1.8 GBq). El ancho mínimo de línea experimental fue de 0.24 mms^{-1} . El desplazamiento isomérico está establecido en relación al Fe metálico a 300K.

El ajuste de los espectros se realizó a partir de la simulación de las líneas mediante una función lorentziana dada por la siguiente expresión:

$$y = y_0 - \left(\frac{\omega^2}{4} \right) \left(\frac{A}{(x - x_0)^2 + \left(\frac{\omega^2}{4} \right)} \right)$$

Los parámetros que se ajustan son ω (ancho de línea), A (intensidad), x_0 (posición de la línea) y y_0 (línea de base).¹¹¹ Mediante la minimización de la suma de cuadrados de la diferencia entre los valores experimentales y los calculados mediante la simulación, se obtienen los parámetros finales que describen el mejor ajuste. La minimización se realizó mediante un algoritmo Simplex implementado en MatLab7.0 R14.

A 2.2 Cálculos de estructura electrónica.

Todos los cálculos de estructura electrónica realizados en este capítulo se desarrollaron mediante la teoría de DFT utilizando el paquete comercial Gaussian 03¹⁰³ el cual posee una implementación de la misma.

En todos los casos se utilizó el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ, que incluye un potencial efectivo para los átomos pesados. En todos los casos, se utilizaron geometrías que surgen de las medidas de difracción de rayos X, excepto para el cálculo de la 4-dimetilaminopiridina cuya geometría fue optimizada. Se utilizaron los criterios de convergencia de 10^{-6} en unidades atómicas, tanto para la energía como para la matriz de densidad. Para la visualización de los orbitales moleculares se utilizaron los paquetes GaussView 03 y Molekel 4.3.¹⁰⁴ Los cálculos en presencia de cargas puntuales se realizaron utilizando el comando a tal efecto disponible en Gaussian. Las cargas se ubicaron a una distancia fija de 1 Å y con un ángulo de 180° respecto de los cianuros. La magnitud de las mismas se ajustó de forma de obtener la descripción de orbitales deseada.

Para el cálculo de las composiciones de los orbitales moleculares de los diferentes fragmentos, se utilizó un programa ad-hoc desarrollado con el paquete MatLab 7.0 R14¹⁰⁵ y que implica un cambio de base para la matriz de los coeficientes de los OM expresados en términos de las funciones de base para los átomos por separado, que transforma la misma a

una nueva matriz para los OM donde los coeficientes están expresados en términos de los orbitales moleculares de los diferentes fragmentos.

Capítulo 3:
Modelo de tres estados
para la interpretación de las
bandas de TCMM.

3.1 Introducción.

A partir de la información espectroscópica obtenida para la familia de compuestos $M^{III}-Ru^{II}-M^{III}$, se observa una modulación suave de la TCMM ya sea mediante la modificación del metal terminal de los sustituyentes sobre las piridinas coordinadas al Ru central o del solvente. Se ha mostrado además, como al “apagar” uno de los metales terminales reemplazándolo por Co, se simplifica el análisis de la naturaleza de la TCMM conservando idénticas características que las correspondientes a la TCMM observada en el compuesto simétrico. Este último caso corresponde a un sistema donor-aceptor de dos centros, siendo el Ru el centro donador y el M terminal el centro aceptor.

La TCMM existente en sistemas de esta naturaleza ha sido extensamente estudiada, siendo el formalismo de Hush¹¹⁵ el punto de partida más sencillo y utilizado. Formalismos más complejos pero de menor aplicación práctica, como el PKS,¹¹⁶ han seguido el camino iniciado por el modelo de Hush. Este último intenta dar cuenta no sólo de la energía de la TCMM sino también del perfil de intensidad de la misma. Recientemente, ha cobrado nuevo impulso el formalismo de Mulliken-Hush,¹¹⁷ principalmente puesto a prueba en sistemas de tres centros,^{118,119} pero que tiene su origen en un sistema más sencillo, un par donador-aceptor.

En este capítulo, se hará uso de este formalismo de Mulliken-Hush y se lo aplicará a la familia de compuestos trinucleares presentados en los dos primeros capítulos, partiendo del modelo para dos centros y extendiéndolo luego al de tres centros. De esta forma se extraerá información valiosa en lo que respecta al grado de interacción entre los centros metálicos que componen esta serie de moléculas lineales trinucleares y cuáles son los parámetros que lo gobiernan.

3.2 El modelo de dos centros.

Un sistema donador-aceptor, donde existe una única descripción en términos orbitales, lo que es equivalente a decir que existe un único orbital donador y un único orbital aceptor, se puede describir a partir de estados no interactuantes, o diabáticos. Cada uno de ellos se encuentra localizado en uno de los centros involucrados en el proceso de

transferencia de carga. Bajo la condición de bajo solapamiento entre el donador y el aceptor, las funciones de onda que describen el estado fundamental y el estado excitado involucrados en el proceso de transferencia de carga se pueden describir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\Psi_f &= c_a \phi_a + c_b \phi_b \\ \Psi_e &= c_a \phi_b - c_b \phi_a\end{aligned}$$

donde ϕ_a y ϕ_b corresponden al estado donador y aceptor no interactuantes o diabáticos y Ψ_f y Ψ_e corresponden a los estados fundamental y excitado con interacción o adiabáticos y cuya diferencia de energía $\Delta E_{ef} = E_e - E_f$ corresponde a la energía de la TCMM. Ambas funciones se encuentran normalizadas, siendo:

$$c_a^2 + c_b^2 = 1$$

Esta forma de expresar las funciones de onda del estado fundamental y del estado excitado es equivalente a describir el hamiltoniano para el sistema donador-aceptor en la base de las funciones diabáticas ϕ_a y ϕ_b de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{diab}} = \begin{bmatrix} E_a & H_{ab} \\ H_{ab} & E_b \end{bmatrix}$$

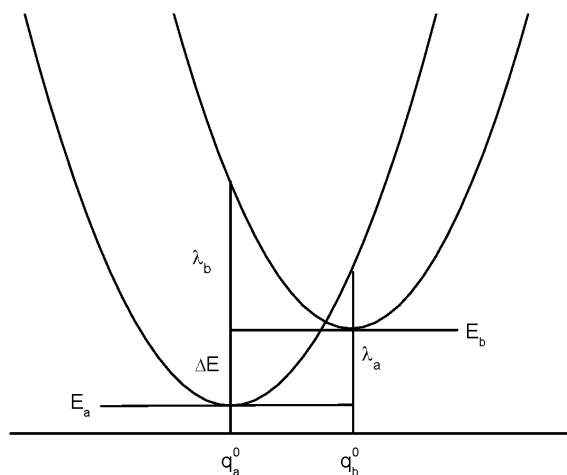
E_a y E_b representan la energía de los estados diabáticos y H_{ab} representa el elemento de matriz no diagonal que permite la interacción entre los mismos. Por diagonalización de este hamiltoniano se obtienen las energías asociadas a Ψ_f y Ψ_e y los coeficientes \mathbf{a} y \mathbf{b} que determinan el grado de mezcla entre el donador y el aceptor. La matriz de estos coeficientes, C , representa el cambio de base necesario para expresar el hamiltoniano en la base de las funciones adiabáticas Ψ_f y Ψ_e :

$$\hat{H}_{\text{adiab}} = \begin{bmatrix} E_f & 0 \\ 0 & E_e \end{bmatrix} = C^{-1} \times \hat{H}_{\text{diab}} \times C$$

$$\Psi_{j=f,e} = \sum_{i=a,b} C_{ij} \phi_i$$

Este tratamiento corresponde al formalismo de Hush-Mulliken y permite obtener expresiones que vinculan el momento de transición de la TC obtenido del espectro electrónico experimental, con el parámetro H_{ab} . No obstante, es un formalismo que opera sobre la configuración de equilibrio del sistema en estudio y por lo tanto no entrega información sobre la energía de reorganización asociada a la TC.

Para dar cuenta del perfil de la banda de absorción correspondiente a la TC entre el donador y el aceptor, es necesario incorporar una coordenada de reacción para el proceso de transferencia de carga asociada a las superficies de energía potencial del donador y del aceptor. La manera más simple de describir las superficies de energía potencial es de forma clásica mediante osciladores armónicos. Admitiendo que la coordenada de reacción relevante a la TC opera localizando el electrón en el donador o en el aceptor, el sistema D-A se describe mediante las siguientes superficies de energía potencial:



Cada una de estas superficies describe los dos estados diabáticos: en el caso de ϕ_a el electrón se encuentra localizado en el donador y para el caso de ϕ_b se encuentra localizado en el aceptor. Fijando el cero de energía de forma arbitraria en E_a , y estableciendo el avance de

la reacción de transferencia electrónica desde $q_a^0=0$ a $q_b^0=1$, el hamiltoniano que describe el sistema, expresado nuevamente en la base de los estados diabáticos queda expresado de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{diab}}(q) = \begin{bmatrix} \lambda_a q^2 & H_{ab} \\ H_{ab} & \lambda_b (q-1)^2 + \Delta E_{ab} \end{bmatrix}$$

Los parámetros λ_a y λ_b , que corresponden al grado de apertura de las parábolas, están asociados a las energías de reorganización diabáticas de reactivos y productos. La diagonalización de este hamiltoniano permite obtener las energías de los estados adiabáticos, E_f y E_e , cuya diferencia corresponde a la energía de la TC:

$$C(q)^{-1} \times \hat{H}_{\text{diab}}(q) \times C(q) = \begin{bmatrix} E_f(q) & 0 \\ 0 & E_e(q) \end{bmatrix}$$

$$\Psi_{j=f,e}(q) = \sum_{i=a,b} C_{ij}(q) \phi_i(q)$$

Este procedimiento permite obtener las energías asociadas a la TC para cada punto de la coordenada de reacción. Sin embargo para poder dar cuenta del perfil de la banda de absorción, es necesario conocer las intensidades asociadas a las mismas. Esto implica conocer el valor de la integral del momento de transición:

$$\mu_{ef} = \langle \Psi_e | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$$

Para ello, se expresa la matriz del momento dipolar en la base de los estados diabáticos:

$$\hat{\mu}_{\text{diab}} = \begin{bmatrix} \mu_{aa} & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & \mu_{bb} \end{bmatrix}$$

Se puede mostrar que, bajo la condición de bajo solapamiento entre el orbital del donador y del aceptor, $\mu_{ab} \cong 0$.¹²⁰ Si además se resta μ_a de la diagonal, entonces la matriz de momento dipolar diabática queda expresada de la siguiente forma:

$$\hat{\mu}_{\text{diab}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{ab} \end{bmatrix}$$

Donde $\Delta\mu_{ab} = er_{ab}$, corresponde al momento dipolar que se genera al transferir el electrón del orbital del donador al aceptor en la descripción diabática, a lo largo de una distancia r_{ab} . Ésta corresponde a la que existe entre los centros de densidad electrónica del donador y el aceptor, que en el caso de bajo solapamiento se asemeja a la distancia geométrica. Si ahora se aplica la matriz de cambio de base C , que transforma el H_{diab} en el H_{adiab} , a la matriz μ_{diab} , se obtiene la matriz del momento dipolar en términos de las funciones adiabáticas Ψ_f y Ψ_e y por lo tanto el valor de μ_{eb} , que está representado por los elementos no diagonales de esta matriz:

$$C(q)^{-1} \times \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{ab} \end{bmatrix} \times C(q) = \begin{bmatrix} \mu_{ff}(q) & \mu_{ef}(q) \\ \mu_{fe}(q) & \mu_{ee}(q) \end{bmatrix} = \hat{\mu}_{\text{adiab}}(q)$$

De esta manera, se obtiene el valor de la integral del momento de transición para cualquier punto de la coordenada de reacción y la intensidad de la banda de absorción, correspondiente a la TC entre el donador y el aceptor, a través de la expresión:

$$d\varepsilon(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{ef}(q)|^2 \delta(\nu - (E_e(q) - E_f(q))) \frac{n(q)}{n_t} dq$$

donde, $\delta(x) = 1$ para $x=0$ y 0 para cualquier otro valor de x , y $\frac{n(q)}{n_t}$ corresponde al factor poblacional de Boltzmann.¹²¹

El perfil de la banda de absorción se obtiene mediante la integración de esta expresión a lo largo de la coordenada de reacción:

$$\varepsilon(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{ef}(q)|^2 \delta\left(\nu - (E_e(q) - E_f(q))\right) \frac{n(q)}{n_t} dq$$

Ajustando el perfil de la banda de TC experimental al simulado con el modelo, por optimización de los parámetros del mismo, H_{ab} , λ_a , λ_b y ΔE_{ab} , es posible obtener el valor para estos parámetros que mejor ajusta y una descripción completa de las superficies de energía potencial diabáticas y adiabáticas que describen el proceso de transferencia electrónica entre el donador y el aceptor. El valor de $\Delta\mu_{ab}$ se obtiene estableciendo r_{ab} como la distancia geométrica entre los dos centros involucrados en el proceso de transferencia de carga, suposición que es razonable en el límite de baja interacción.¹²⁰

3.3 Extensión al modelo de tres centros.

Se extenderá ahora el modelo desarrollado, a un sistema de tres centros donde los mismos se encuentran colineales entre sí, como es el caso de los compuestos trinucleares estudiados en los dos primeros capítulos.

Siguiendo los mismos fundamentos utilizados para el modelo de dos estados, se obtiene para el caso de tres estados, descritos por las funciones de onda diabáticas ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 el siguiente hamiltoniano en la base diabática:

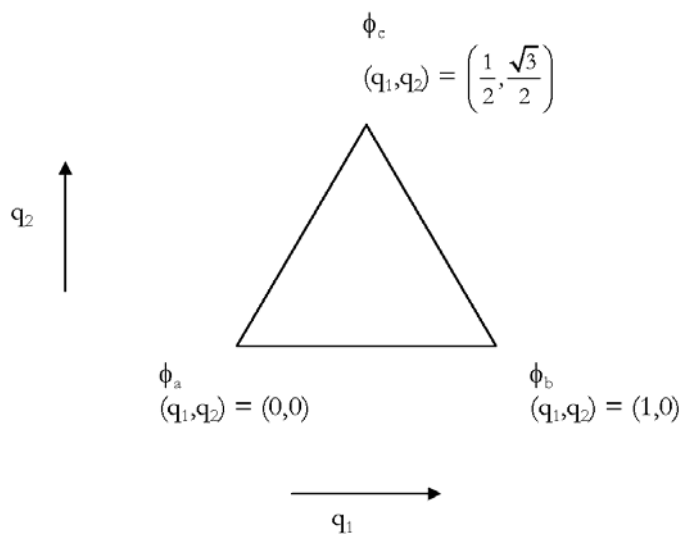
$$\hat{H}_{diab} = \begin{bmatrix} E_a & H_{ab} & H_{ac} \\ H_{ab} & E_b & H_{bc} \\ H_{ac} & H_{bc} & E_c \end{bmatrix}$$

La diagonalización del mismo permite obtener la energía del estado fundamental E_f y las dos energías de los estados excitados E_{e1} y E_{e2} así como las funciones de onda adiabáticas:

$$\hat{H}_{\text{adiab}} = \begin{bmatrix} E_f & 0 & 0 \\ 0 & E_{e1} & 0 \\ 0 & 0 & E_{e2} \end{bmatrix} = C^{-1} \times \hat{H}_{\text{diab}} \times C$$

$$\Psi_{j=f,e_1,e_2} = \sum_{i=a,b,c} C_{ij} \phi_i$$

Para dar cuenta del perfil de la banda, al igual que en el modelo de dos estados, es necesario incluir la coordenada de reacción. En este caso, se tienen en cuenta dos coordenadas de reacción, q_1 y q_2 dado que hay tres centros involucrados. Considerando que estas coordenadas, una vez normalizadas, poseen la misma extensión se obtiene el siguiente diagrama que es un triángulo equilátero:



A partir de las mismas, el hamiltoniano, ahora dependiente de las coordenadas de reacción q_1, q_2 y donde se ha establecido el cero de energía en el estado ϕ_a queda expresado de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{diab}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_a (q_1^2 + q_2^2) & H_{ab} & H_{ac} \\ H_{ab} & \Delta E_{ab} + \lambda_b \left((q_1 - 1)^2 + q_2^2 \right) & H_{bc} \\ H_{ac} & H_{bc} & \Delta E_{ac} + \lambda_c \left(\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right) \end{bmatrix}$$

Las energías de los estados adiabáticos y por lo tanto de las dos posibles TC, se obtienen por diagonalización de este hamiltoniano diabático:

$$\hat{H}_{\text{adiab}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} E_f(q_1, q_2) & 0 & 0 \\ 0 & E_{e1}(q_1, q_2) & 0 \\ 0 & 0 & E_{e2}(q_1, q_2) \end{bmatrix} = C(q_1, q_2)^{-1} \times H_{\text{diab}}(q_1, q_2) \times C(q_1, q_2)$$

$$\Psi_{j=f, e_1, e_2}(q_1, q_2) = \sum_{i=a, b, c} C_{ij}(q_1, q_2) \phi_i(q_1, q_2)$$

Y de forma análoga al modelo de dos estados se obtiene la matriz del momento dipolar adiabática:

$$\hat{\mu}_{\text{adiab}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \mu_f & \mu_{fe1} & \mu_{fe2} \\ \mu_{e1f} & \mu_{e1} & \mu_{e1e2} \\ \mu_{e2f} & \mu_{e2e1} & \mu_{e2} \end{bmatrix} = C(q_1, q_2)^{-1} \times \hat{\mu}_{\text{diab}} \times C(q_1, q_2)$$

Siendo la matriz de momento dipolar diabática:

$$\hat{\mu}_{\text{diab}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\mu_{ac} \end{bmatrix}$$

Por lo tanto, se obtiene el momento de transición para las dos posibles TC, μ_{fe1} y μ_{fe2} . Los valores de $\Delta\mu_{ab}$ y $\Delta\mu_{ac}$ se expresan en términos de las distancias r_{ab} y r_{ac} . Finalmente al igual que en el modelo de dos estados se obtiene el perfil de absorción para las dos posibles TC a partir de las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_{fe2}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{fe2}(q_1, q_2)|^2 \frac{n(q_1, q_2)}{n_t} \delta(\nu - (E_{e2}(q_1, q_2) - E_f(q_1, q_2))) dq_1 dq_2$$

$$\varepsilon_{fe1}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{fe1}(q_1, q_2)|^2 \frac{n(q_1, q_2)}{n_t} \delta(\nu - (E_{e1}(q_1, q_2) - E_f(q_1, q_2))) dq_1 dq_2$$

Nuevamente, mediante el ajuste de las bandas simuladas con el modelo, por optimización de los parámetros H_{ab} , H_{bc} , H_{ac} , λ_a , λ_b , λ_c , ΔE_{ab} y ΔE_{ac} , a las bandas experimentales, se arriba a una descripción completa de las superficies de energía potencial y a los valores para los parámetros que describen el proceso de transferencia electrónica.

Los detalles de cómo se implementó el ajuste de las bandas de absorción experimentales mediante estos modelos se detalla en el apéndice 3.

3.4 Aplicación del modelo.

3.4.1 Compuestos de la familia Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}.

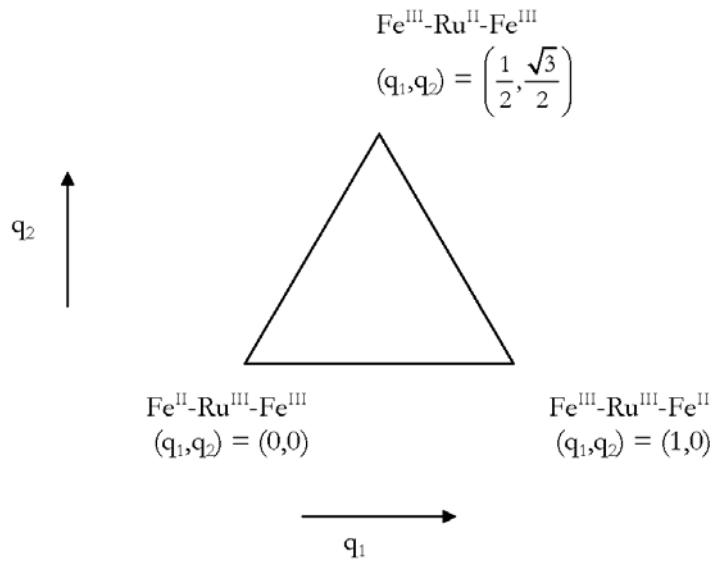
Los compuestos de la familia Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}, donde el fragmento central contiene {RuL₄} siendo L= piridina, 4-*tert*-butilpiridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina, presentan todos ellos una intensa TCMM como ya se ha analizado. La misma fue interpretada en términos orbitalarios identificando los orbitales del donador y del aceptor ambos de simetría E y que interactúan a través de los orbitales π de los cianuros puente. En términos del modelo de tres estados se obtienen las siguientes funciones de onda para los estados diabáticos en esta serie de compuestos:

$$\phi_1 = \text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$$

$$\phi_2 = \text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}$$

$$\phi_3 = \text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$$

Donde las funciones ϕ_2 y ϕ_3 son degeneradas debido a la simetría del sistema. Si se establecen las coordenadas de reacción del modelo de tres estados para este caso en estudio, se obtiene el siguiente esquema:



Donde q_1 representa la coordenada que transfiere el electrón de un Fe a otro y q_2 es la coordenada que transfiere el electrón desde los Fe terminales hacia el Ru.

A partir de las estructuras cristalográficas, la distancia entre el donador, en este caso el Ru y el aceptor, en este caso el Fe, es de 5 Å, por lo tanto la matriz de momento dipolar en la base diabática para esta familia de compuestos es:

$$\hat{\mu}_{\text{diab}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & -5 \end{bmatrix} / e \text{ \AA}$$

Mientras que el hamiltoniano en la misma base es el siguiente:

$$\hat{H}_{\text{diab}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left(\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right) & H_{12} & H_{12} \\ H_{12} & \lambda_2 \left((q_1 - 1)^2 + q_2^2 \right) + \Delta E & 0 \\ H_{12} & 0 & \lambda_2 \left(q_1^2 + q_2^2 \right) + \Delta E \end{bmatrix}$$

La simetría de estas moléculas impone la misma energía diabática para los estados localizados en los Fe y el mismo λ . Dada la distancia de 10 Å entre los Fe terminales, el elemento de matriz no diagonal entre las funciones localizadas en estos sitios distantes se ha fijado en cero, quedando un único término de acoplamiento H_{12} entre el Ru y los Fe. Por lo tanto los parámetros a ajustar son ΔE , λ_1 , λ_2 y H_{12} , donde ΔE es la diferencia de energía entre el estado ϕ_1 y los estados degenerados ϕ_2 y ϕ_3 .

A partir de las semejanzas estructurales de esta serie de compuestos y la estrecha correlación observada entre la energía de la TCMM y la intensidad de la misma, se decidió fijar un único valor para λ_1 y λ_2 en toda la familia de compuestos y en todos los solventes utilizados. No obstante, se realizó también el ajuste de las bandas de absorción sin esta restricción. En la tabla 1 se muestran los valores para los parámetros que describen las superficies de energía potencial que mejor ajustan el perfil de las bandas de TCMM obtenidos por los dos métodos descriptos anteriormente.

Tabla 1. Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM en la serie de compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$			$\lambda_1=1.3, \lambda_2=3.1$ 10^3cm^{-1}		λ_1 y λ_2 sin restricción			
L	solvente	ν 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}	λ_1 10^3cm^{-1}	λ_2 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}
Py	agua	7.6	5.1	1.4	1.3	3.4	4.9	1.5
	metanol	10.2	7.6	1.3	1.7	3.7	7.0	1.3
	etanol	10.8	8.2	1.2	0.9	2.7	8.6	1.2
	acetonitrilo	13.1	10.5	1.1	1.6	3.4	10.1	1.1
	dimetilacetamida	14.3	11.6	1.0	1.3	2.8	11.8	1.0
<i>t</i> -Bupy	agua	6.9	4.5	1.4	1.1	2.9	4.6	1.4
	metanol	9.4	6.8	1.3	1.5	3.2	6.6	1.3
	etanol	10.1	7.4	1.3	1.2	3.0	7.5	1.3
	acetonitrilo	12.5	9.8	1.1	1.5	3.2	9.6	1.1
	dimetilacetamida	13.7	11.1	1.0	0.9	2.5	11.5	1.0
MeOpy	agua	6.3	4.1	1.4	0.8	2.7	4.7	1.4
	metanol	8.7	6.0	1.3	2.2	4.5	4.9	1.4
	etanol	9.4	6.8	1.3	1.2	3.0	6.8	1.3
	acetonitrilo	12.0	9.3	1.1	1.5	3.2	9.1	1.1
	dimetilacetamida	13.1	10.5	1.0	1.1	2.7	10.8	1.0
DMApy	metanol	6.5	4.2	1.4	1.4	2.7	4.3	1.3
	acetonitrilo	10.2	7.4	1.2	2.4	3.8	6.6	1.1
	dimetilacetamida	11.6	8.6	1.1	2.8	3.8	7.8	1.0

Si bien los valores de λ_1 y λ_2 , difieren en un rango importante para los diferentes compuestos y solventes, los parámetros ΔE_{12} y H_{12} muestran ser robustos frente a esta variación como se puede ver en la figura 1 donde se presenta la correlación entre estos parámetros, obtenidos a partir de ajustes con λ_1 y λ_2 fijos y con λ_1 y λ_2 variables. Las líneas representan una recta de pendiente 1 que pasa por el origen. Se puede ver que ambos parámetros se corresponden muy bien. Esto garantiza que los parámetros H_{12} y ΔE_{12} obtenidos son independientes de la dispersión en los valores de λ_1 y λ_2 .

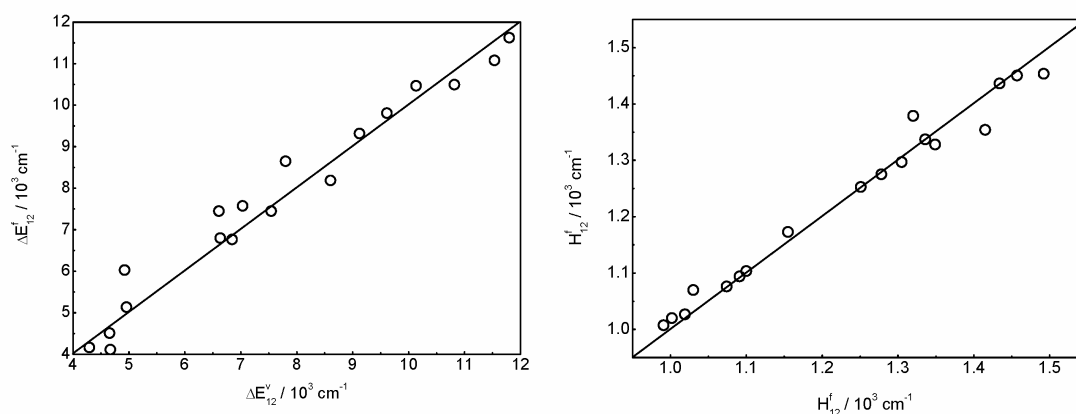


Figura 1. Correlación entre los parámetros ΔE_{12} y H_{12} que se obtienen a partir de ambas metodologías de ajuste.

La calidad de los ajustes es satisfactoria como se ilustra en la figura 2, donde se muestran por separadas las dos transiciones que componen la banda de TCMM. Más adelante se discutirá el significado de las mismas.

A partir de estos ajustes se obtienen las superficies de energía potencial que describen los estados diabáticos y los estados adiabáticos. Debido a la dificultad de representar en dos dimensiones, superficies que necesitan una tercera, es más sencillo graficar mediante cortes con planos transversales a través de la coordenada de interés.

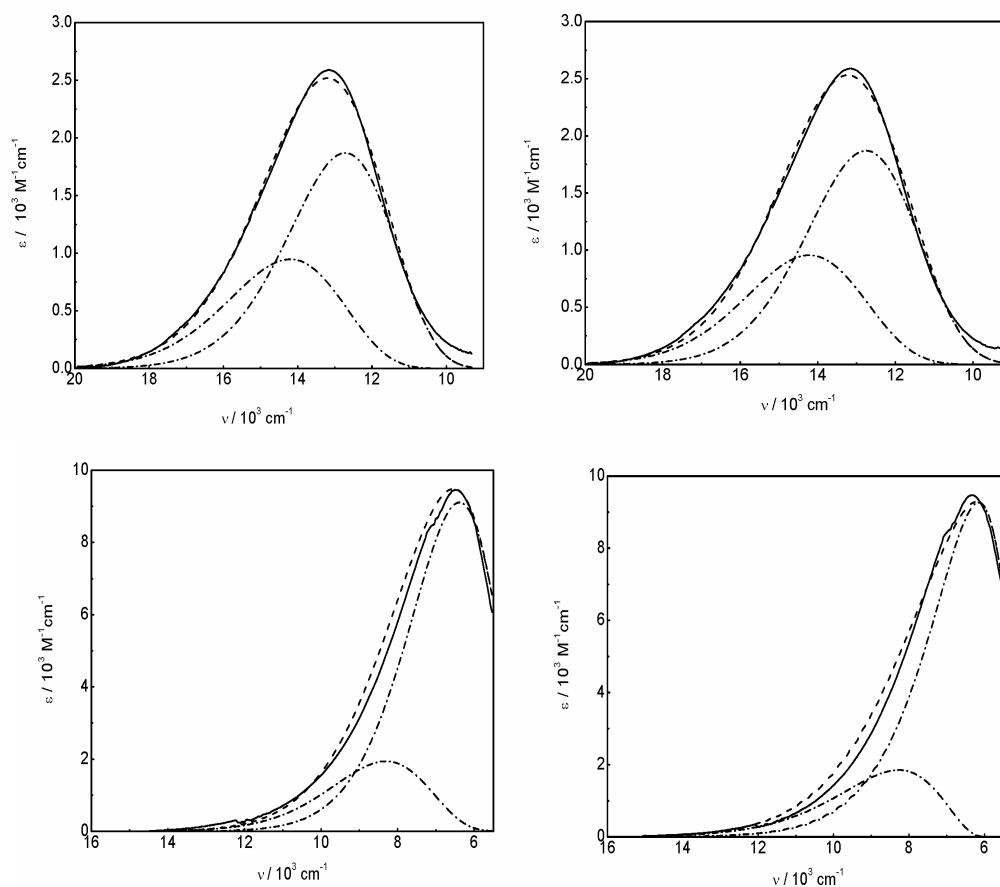


Figura 2. Ajustes de las bandas de TCMM mediante las dos metodologías, con λ variable (izq.) y con λ fijo (der.). Arriba: espectro en acetonitrilo de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$. Abajo: espectro en agua de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$. (—) experimental (---) simulada {(- · -) componentes de la simulación}.

En la figura 3 se muestran las curvas de energía potencial diabáticas y adiabáticas que se obtienen al cortar las superficies a través de un plano $q_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$, es decir centrado en el mínimo del estado fundamental diabático y dejando como coordenada de reacción activa q_1 y las que se obtienen al cortar a través de un plano $q_1=0$, es decir centrado en uno de los dos estados excitados diabáticos y dejando como coordenada de reacción activa q_2 .

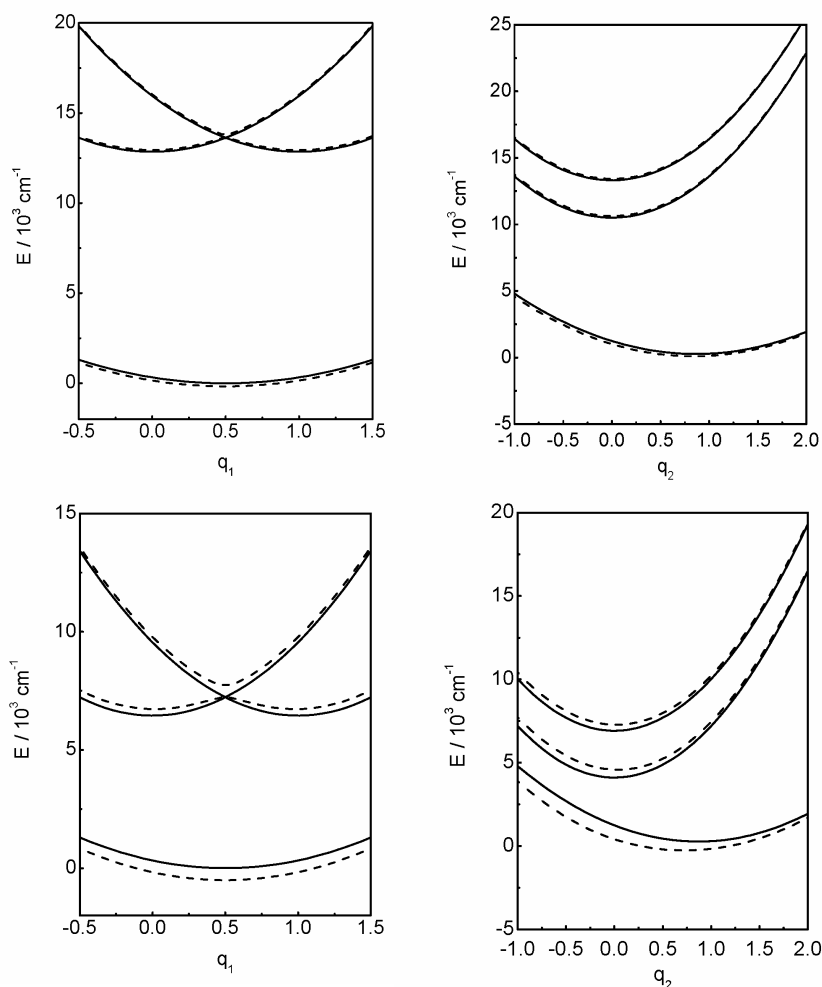


Figura 3. Cortes transversales de las superficies de energía potencial diabáticas (—) y adiabáticas (---) para el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en acetonitrilo (arriba) y agua (abajo) Izq.: q_2 fijo (ver texto), Der.: q_1 fijo (ver texto).

Se observa que no existe un mínimo para el isómero electrónico en la superficie adiabática que describe el estado fundamental. Esto se debe a la mayor apertura de la superficie del estado fundamental en comparación con los estados excitados. Es decir que no es posible obtener el isómero electrónico por excitación térmica en esta familia de compuestos trinucleares. Asimismo, se observa que el grado de interacción es muy moderado y las superficies adiabáticas sólo se separan ligeramente de las diabáticas. Como se desprende de la tabla 14, los valores para H_{12} están ligeramente modulados por el solvente siendo esencialmente insensibles al tipo de sustituyente sobre las piridinas

coordinadas al Ru. Por ello, el aspecto fundamental que gobierna la interacción entre el Ru y los Fe terminales en esta familia de compuestos es la capacidad aceptora de los metales terminales, la cual, como ya se ha mostrado, permite minimizar la repulsión entre los orbitales d_{π} llenos del Ru y los π llenos de los cianuros puente y por lo tanto optimiza la distribución electrónica del sistema π extendido a través del eje principal de estos compuestos.

Se observa que pese a la no inclusión del parámetro H_{23} , existe una pequeña interacción entre las superficies que describen los dos estados excitados, la cual está mediada por el parámetro H_{12} . Los valores hallados para este parámetro de acoplamiento electrónico, entre 900 y 1500 cm^{-1} , se encuentran en el rango habitual de los compuestos de valencia mixta puenteados por cianuro^{18,19,122,123} y que corresponden a la clase II, según la clasificación de Robin y Day.

El grado de mezcla puede ser directamente evaluado a través de los coeficientes de la matriz C que diagonaliza el hamiltoniano diabático. En particular, de los coeficientes que describen la composición del estado fundamental adiabático en término de los estados diabáticos:

$$\Psi_f = c_1^f \phi_1 + c_2^f \phi_2 + c_3^f \phi_3$$

Los valores de $(c_2^2 + c_3^2)$ obtenidos en el mínimo de la superficie de energía potencial que describe el estado fundamental adiabático, van desde $9 \cdot 10^{-3}$ (0.9 %) hasta 0.06 (6%). Estos valores son muy pequeños, sin embargo son suficientes para la existencia de la banda de TCMM.

La figura 4 muestra como se encuentran vinculadas las energías diabáticas y adiabáticas, esta última representada por la energía del máximo de absorción de la banda de TCMM hallada experimentalmente.

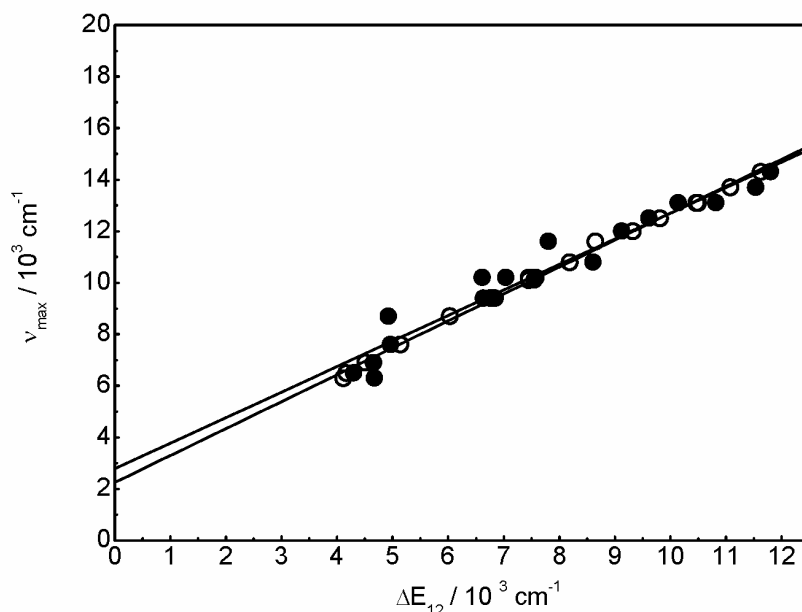


Figura 4. Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de energía de los estados diabáticos. Las líneas representan las mejores rectas que ajustan los valores experimentales. (O) λ variable, (●) λ fijo.

Esta correlación posee una información muy importante: la energía de reorganización asociada al proceso de TCMM. Se puede expresar la energía de la misma en términos de las distintas contribuciones, y dentro de un régimen de interacción débil entre donador y aceptor, de la siguiente forma:¹²⁴

$$v_{\max} = \Delta E_{12} + \lambda$$

Por extrapolación a $\Delta E_{12}=0$, se obtiene la energía de reorganización, λ . En este caso el valor que se obtiene se encuentra entre 2200 y 2800 cm^{-1} . Dado que los puntos de la figura 4 corresponden a diferentes solventes además de diferentes tipos de piridinas coordinadas al Ru central, se desprende que la contribución del mismo a la energía de reorganización es despreciable o bien muy similar de un solvente a otro, debiéndose en su totalidad al reordenamiento interno de los núcleos en estos compuestos trinucleares.

Llegado este punto, se ha obtenido información crucial respecto a los factores que modulan la interacción entre los centros metálicos y por lo tanto las características de la banda de TCMM. El parámetro H_{12} sólo es modulado por el solvente, por lo tanto, la capacidad aceptora de los Fe terminales es la que gobierna al mismo. Si se utiliza la aproximación de Wolfsberg-Helmholz,¹²⁵ $H_{12} \cong K.S_{12}$, donde S_{12} es la integral de solapamiento y K es un factor de proporcionalidad, se puede vincular el parámetro H_{12} con el solapamiento entre el donador y el aceptor. Esto indica que las piridinas coordinadas al Ru central no ejercen influencia sobre el solapamiento, el cual es afectado únicamente por la modulación de la capacidad π aceptora de los Fe terminales. Esto es consistente con la composición de los orbitales moleculares involucrados en el proceso de transferencia de carga, los cuales, están fundamentalmente compuestos por los orbitales d_{π} del Ru y del Fe y por los orbitales de simetría π de los cianuros puente.

El rol de las piridinas, por lo tanto, es el de modular el valor de ΔE_{12} mediante la modificación de la energía de los orbitales del donador, la cual opera esencialmente a través del potencial electrostático generado por la componente σ del enlace de las mismas con el Ru central y es fuertemente dependiente de la basicidad de estos ligandos. Por supuesto que el valor de ΔE_{12} está también controlado por la capacidad aceptora del solvente y su interacción específica con los cianuros de los fragmentos terminales conteniendo Fe.

3.4.2 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\{\text{NC-Ru}^{\text{II}}\text{-CN}\}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Isómero en el puente cianuro.

El modelo de tres estados puede usarse para interpretar la espectroscopía del isómero en el puente cianuro, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\{\text{NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN}\}\text{-Fe}^{\text{III}}$. En la tabla 2 se muestran los parámetros obtenidos de los ajustes de las bandas de TCMM en este compuesto en los diferentes solventes.

Tabla 2. Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$.

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\{\text{NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN}\}\text{-Fe}^{\text{III}}$		$\lambda_1=2.6, \lambda_2=4.4 \text{ } 10^3\text{cm}^{-1}$		$\lambda_1 \text{ y } \lambda_2 \text{ sin restricción}$			
solvente	ν 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}	λ_1 10^3cm^{-1}	λ_2 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}
agua	12.0	7.9	1.6	2.1	4.4	8.1	1.6
metanol	14.5	10.3	1.6	2.0	4.1	10.7	1.6
etanol	15.2	10.9	1.6	2.7	4.5	10.8	1.6
acetonitrilo	17.5	13.2	1.6	3.2	4.4	13.2	1.5
dimetilacetamida	18.8	14.5	1.5	3.6	4.4	14.4	1.4

Las superficies de energía potencial que se obtienen mantienen la misma fisonomía que la del isómero en el puente cianuro correspondiente, manteniéndose la ausencia de un mínimo de energía para el isómero electrónico en la superficie del estado fundamental. Asimismo, los ajustes de las bandas experimentales son de calidad similar (fig. 5).

El grado de mezcla en este compuesto es ligeramente menor que en su isómero, reflejándose en el valor de los coeficientes c_2 y c_3 . La suma del cuadrado de los mismos va desde 0.012 (1.2%) a 0.03 (3%). Esto se debe, esencialmente, a que la energía diabática ΔE es mayor en este compuesto ya que el donador centrado en el Ru(II) se encuentra estabilizado por los cianuros coordinados del lado aceptor, es decir mediante el átomo de carbono. Por este motivo se observa un valor mayor para el parámetro H_{12} .

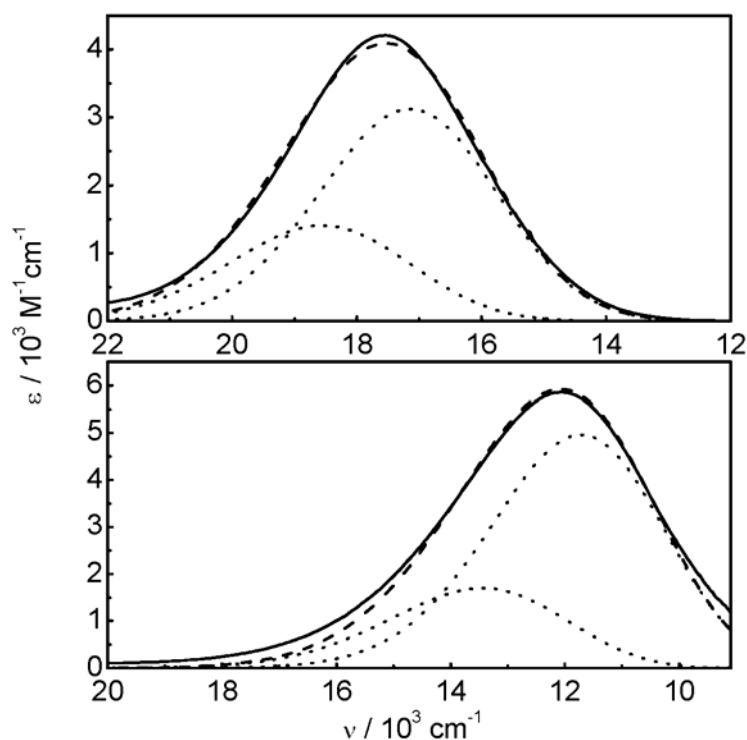


Figura 5. Ajustes de las bandas de TCMM mediante la metodología de λ variable. Arriba: espectro en acetonitrilo de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$. Abajo: espectro en agua de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$. (—) experimental (---) simulada {(· · ·) componentes de la simulación}.

El solapamiento entre donador y aceptor se encuentra favorecido respecto al isómero, dado que el Ru(II), con sus orbitales d_{π} llenos coordina al átomo aceptor del cianuro mientras que el Fe(III), con el hueco en los orbitales d_{π} , coordina al nitrógeno, el átomo donador del puente. De la correlación entre la energía diabática ΔE y el máximo de absorción de la banda de TCMM, se obtiene el valor para la energía de reorganización que está entre 3200 y 3800 cm^{-1} (fig 6.) El mismo es superior al que corresponde para la TCMM en el isómero. Este hecho podría deberse al mayor impacto que tiene la oxidación del Ru(II) a Ru(III) sobre la distancia C-N del cianuro puente ya que ahora el mismo se encuentra unido por su átomo aceptor al fragmento π -donor de Ru(II).

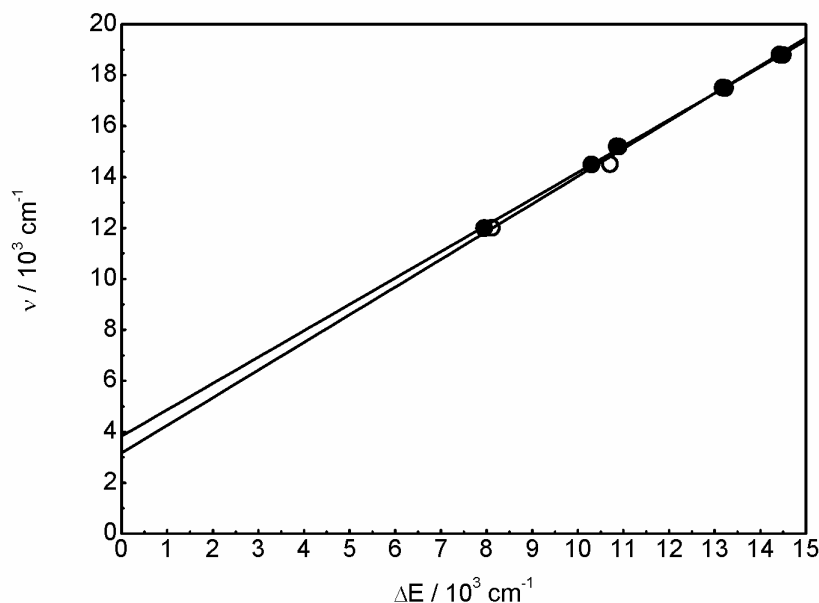


Figura 6. Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de energía de los estados diabáticos. Las líneas representan las mejores rectas que ajustan los valores experimentales. (O) λ variable, (●) λ fijo.

3.4.3 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$.

Dado que el fragmento $\text{Ru}(\text{DMApy})_6^{2+}$ es el único que permite preparar los compuestos trinucleares asimétricos, el complejo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$ es el que se utiliza para comparar la naturaleza de la TCMM entre el sistema de tres centros y el de dos centros. Utilizando el modelo de dos estados ya descrito, se fija el valor de r_{ab} en 5 Å para la construcción de la matriz de momento dipolar diabática y se establece el hamiltoniano diabático escrito en la base de $\phi_1 = \text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ y $\phi_2 = \text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ como:

$$\hat{H}_{\text{diab}}(q) = \begin{bmatrix} \lambda_1 q^2 & H_{12} \\ H_{12} & \lambda_2 (q-1)^2 + \Delta E_{12} \end{bmatrix}$$

donde la coordenada q describe la transferencia del electrón desde el Ru al Fe. A partir del ajuste del perfil de la banda de TCMM experimental se obtienen los parámetros que describen las curvas de energía potencial para este sistema de dos centros. Los mismos se exponen en la tabla 3, mientras que en la figura 7 se muestran los ajustes de las bandas experimentales.

Tabla 3. Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$.

solvente	ν 10^3cm^{-1}	λ_1 10^3cm^{-1}	λ_2 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}
metanol	6.4	1.3	2.3	4.4	1.4
acetonitrilo	10.3	2.7	3.8	6.6	1.1
dimetilacetamida	11.6	2.9	3.9	7.8	1.0

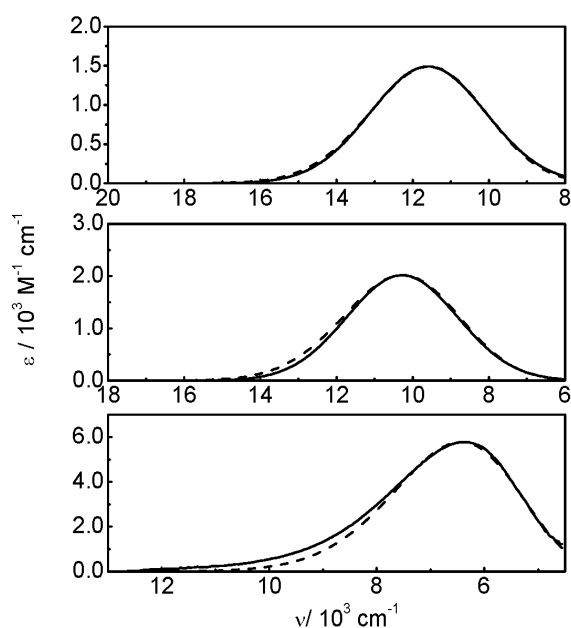


Figura 7. Ajustes de las bandas de TCMM de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}$. De arriba hacia abajo: N, N-dimetilacetamida, acetonitrilo y metanol. (—) experimental (---) simulada.

Como se puede ver, estos son esencialmente idénticos a los que describen el compuesto trinuclear simétrico emparentado. La simulación del perfil de la banda de TCMM del compuesto simétrico se puede llevar a cabo mediante el modelo de dos estados

incluyendo un factor multiplicativo de 2 para la intensidad. Hay que recordar que los espectros experimentales, en lo que concierne a la TCMM, difieren sólo en este factor. No obstante, se puede ver que la simulación de la banda de TCMM a partir del modelo de tres estados está compuesta por la suma de dos posibles transiciones que del mismo se derivan, mientras que el modelo de dos estados sólo origina una única transición. ¿Cómo es posible entonces que el modelo de dos estados, con sólo una transición, reproduzca al modelo de tres estados a menos del factor dos, el cual está sustentado en la convolución de dos transiciones?

Para responder a esta pregunta es necesario comparar las superficies de energía potencial que surgen de ambos modelos. Ya se han presentado las del modelo de tres estados, mientras que las curvas que surgen de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de las bandas de TCMM del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ con el modelo de dos estados se muestran en la figura 8.

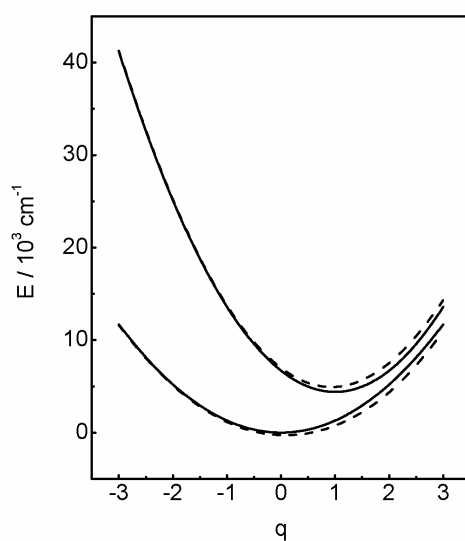


Figura 8. Curvas de energía potencial diabáticas (—) y adiabáticas (---) como resultado del modelo de dos estados.

Se analiza ahora el origen de las dos bandas que componen la simulación de la banda de TCMM en los compuestos simétricos mediante el modelo de dos estados. La simetría de estos compuestos hace que las superficies de energía potencial sean simétricas

respecto al plano que pasa por $q_1=0.5$. Por lo tanto, es suficiente considerar sólo lo que ocurre en esta mitad teniendo presente la degeneración existente. La coordenada relevante para la comparación con la curva proveniente del modelo de dos estados es q_1 . En la figura 9 se muestra el origen de las dos bandas que surgen del modelo de tres estados.

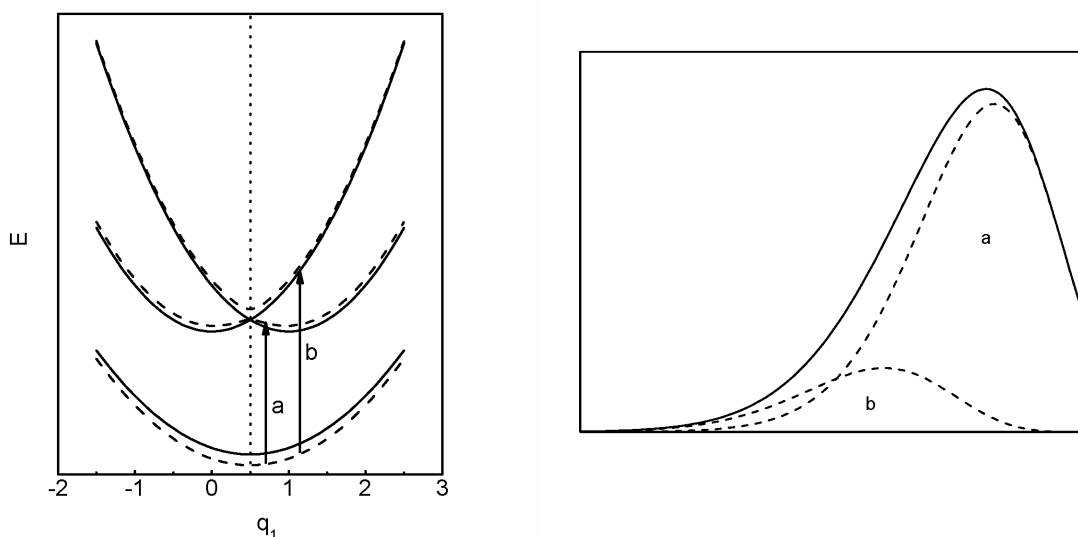


Figura 9. Origen de las dos componentes de la banda de TCMM en el modelo de tres estados mediante el análisis de las superficies de energía potencial.

Ahora se analiza la curva de energía potencial construida a partir del modelo de dos estados. Se puede ver que las transiciones verticales que dan origen a la banda “b” en el modelo de tres estados, se encuentran en la mitad izquierda de la curva del modelo de dos estados como se indica en la figura 10. Esta situación es válida para cualquier plano que corte a la coordenada q_2 por razones de simetría ya mencionadas. El factor 2 aparece ya que esta contribución también se encuentra en las superficies que provienen del modelo de tres estados. Como se puede apreciar, esto funciona sólo para el caso donde el grado de mezcla es pequeño y por lo tanto las superficies diabáticas son una muy buena aproximación a las adiabáticas. A partir de los resultados experimentales encontrados, se puede afirmar que esta es la situación para los compuestos estudiados. Es decir que la posibilidad de modelar la banda de TCMM para un sistema de tres centros simétrico mediante un modelo de dos, es una evidencia de acoplamiento electrónico moderado entre donador y aceptor y por lo tanto un bajo grado de mezcla.

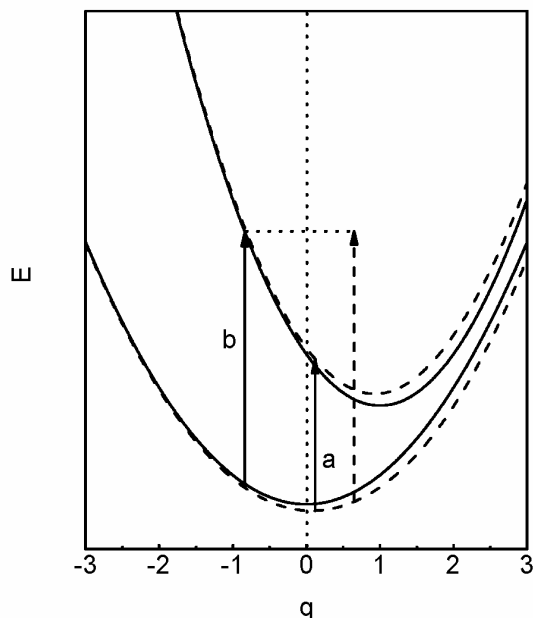


Figura 10. Equivalencia entre el perfil de la banda de TCMM del modelo de dos estados y el de tres estados en la suposición de baja mezcla. Comparación con la figura 9.

3.4.4 Compuestos de la familia $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$.

Se analizan ahora los compuestos que contienen Cr en las posiciones terminales, los cuales presentan una banda de TCMM $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{III})$ a mucha mayor energía que en el caso anterior donde el metal aceptor es el Fe. La descripción de este sistema en términos del modelo de tres estados es idéntica a la ya desarrollada para los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Mediante el ajuste del perfil de la banda de TCMM se obtienen los parámetros que se detallan en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM de los compuestos $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.

$\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Cr}^{\text{III}}$			$\lambda_1=3.5, \lambda_2=4.7 \text{ } 10^3\text{cm}^{-1}$		$\lambda_1 \text{ y } \lambda_2 \text{ sin restricción}$			
L	solvente	ν 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}	λ_1 10^3cm^{-1}	λ_2 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}
Py	agua	21.5	16.8	2.6	4.9	5.6	16.0	2.6
MeOpy	agua	20.6	15.8	2.7	3.1	5.0	15.7	2.7
	metanol	22.7	17.7	2.6	3.8	4.9	17.6	2.6
DMApy	agua	18.6	13.8	2.5	3.1	4.5	14.1	2.5
	metanol	20.4	15.7	2.7	1.8	4.1	16.5	2.7

Debido a la superposición de la banda de TCMM con la de TCML, el número de espectros disponibles para el análisis en este caso es menor.

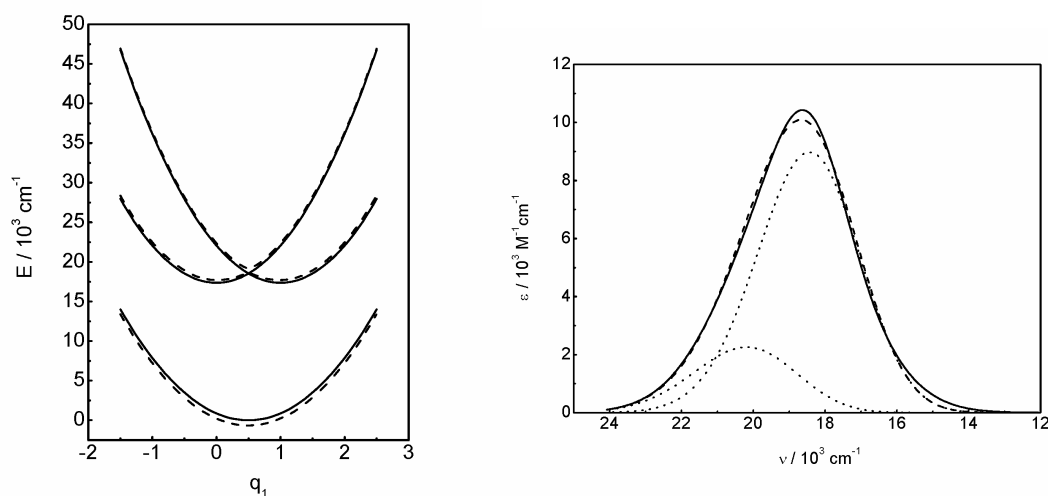


Figura 11. Der.: Ajuste de las banda de TCMM de $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$ en agua. (—) experimental (---) simulada {(···) componentes de la simulación}. Izq.: Corte transversal a q_2 fijo (ver texto) de las superficies de energía potencial diabáticas (—) y adiabáticas (---).

Sólo se han utilizado aquellos espectros donde la deconvolución de la banda de TCMM es suficientemente confiable. Debido a esta deconvolución, los parámetros obtenidos poseen una mayor incerteza respecto a los que se obtienen para los compuestos

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Las superficies de energía potencial mantienen la misma característica y por lo tanto no existe un mínimo estable para el isómero electrónico en el estado fundamental (fig. 11).

El grado de mezcla para estos compuestos es menor que en el caso de los compuestos con Fe y es aproximadamente del 3%, manteniéndose constante en todos los casos analizados. Este menor grado de mezcla se debe, indudablemente, a la gran diferencia de energía entre el donador y el aceptor, como se refleja en los valores para ΔE_{12} obtenidos. Esta gran diferencia hace que el mayor valor de acoplamiento electrónico, H_{12} , respecto a los compuestos con Fe, no logre reflejarse en el grado de mezcla.

El incremento del valor en el elemento de matriz no diagonal se explica por la mayor capacidad aceptora del Cr en comparación al Fe. Esto confirma que la magnitud de este parámetro de acoplamiento electrónico es sólo modulado por la capacidad π aceptora de los metales terminales.

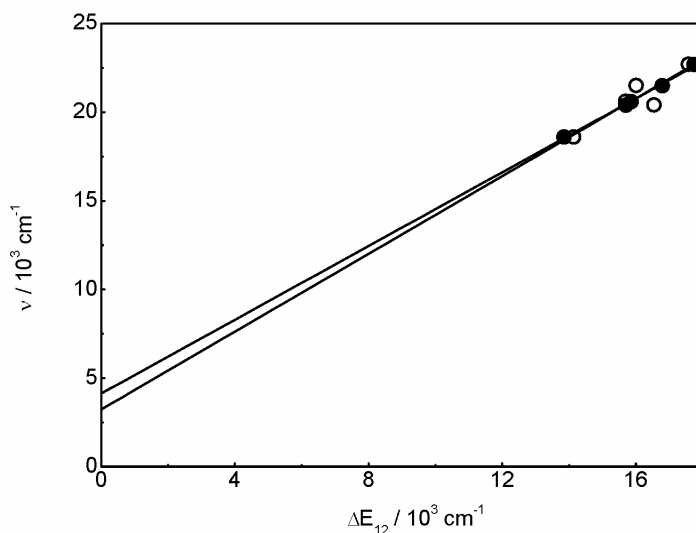


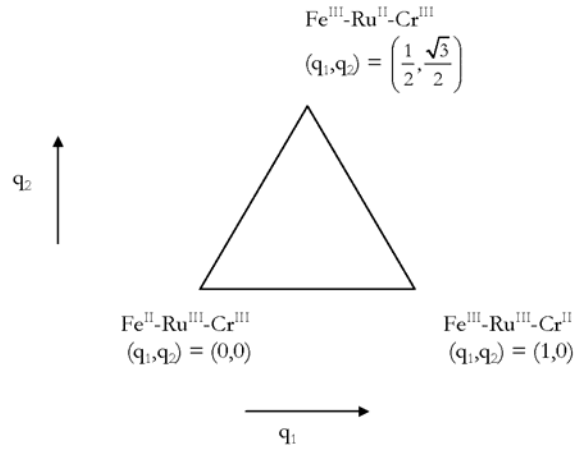
Figura 12. Correlación entre la energía de la TCMM y la diferencia de energía de los estados diabáticos. Las líneas representan las mejores rectas que ajustan los valores experimentales. (O) λ variable, (●) λ fijo.

De la correlación entre ΔE_{12} y la energía del máximo de absorción de la banda de TCMM se obtiene el valor para la energía de reorganización asociada a esta transición intermetálica (fig. 12). En este caso el mismo se encuentra entre 3250 y 4130 cm^{-1} . Dado que en este caso la extrapolación comprende un rango más amplio de energía, el valor obtenido para la energía de reorganización posee mucha mayor incerteza. El valor de la misma es algo superior al que se observa en los compuestos de Fe, probablemente debido a la presencia de distorsión del tipo Jahn-Teller en el fragmento $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6$. Un valor similar se observa en compuestos emparentados con el motivo $\{\text{Ru}(\text{II})\text{-NC-Cr}(\text{III})\}$.¹²⁶

Mediante el ajuste de los perfiles de la banda de TCMM en el compuesto $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{\text{III}}\}$ a través del modelo de dos estados, se obtienen parámetros comparables a los del compuesto simétrico dada la baja mezcla existente en estos compuestos, tal como se analizó anteriormente.

3.4.5 El compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$.

Es interesante analizar que ocurre en el caso donde existen dos metales terminales diferentes, ambos espectroscópicamente activos en lo que concierne a la TCMM. Este caso se encuentra en el compuesto conteniendo Fe y Cr como metales terminales y el fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\}$ como unidad central. Debido a la superposición de las bandas de TCML y TCMM en la mayoría de los solventes, sólo se ha analizado el espectro en metanol donde ambas bandas pueden ser correctamente deconvolucionadas. Para el ajuste del espectro en metanol mediante el modelo de tres estados se consideró nuevamente un $r_{\text{ab}}=r_{\text{bc}}$ de 5Å y se utilizó el siguiente conjunto de funciones diabáticas:



$$\phi_1 = \text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}} ; \quad \phi_2 = \text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}} ; \quad \phi_3 = \text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{II}}$$

En este caso, es necesario introducir parámetros λ_3 , ΔE_{13} y H_{13} que corresponden a la nueva interacción con el segundo metal terminal, en este caso Cr. A partir de esto el hamiltoniano diabático queda expresado de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{diab}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left(\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right) & H_{12} & H_{13} \\ H_{12} & \lambda_2 (q_1^2 + q_2^2) + \Delta E_{12} & 0 \\ H_{13} & 0 & \lambda_3 \left((q_1 - 1)^2 + q_2^2 \right) + \Delta E_{13} \end{bmatrix}$$

Mediante el ajuste de las bandas experimentales (fig. 13) se obtienen los siguientes parámetros:

$$\begin{array}{lll} \lambda_1 = 2.9 & \Delta E_{12} = 3.0 & H_{12} = 1.2 \\ \lambda_2 = 3.9 & \Delta E_{13} = 15.9 & H_{13} = 2.6 \\ \lambda_3 = 4.2 & & \end{array}$$

Todos en 10^3 cm^{-1} .

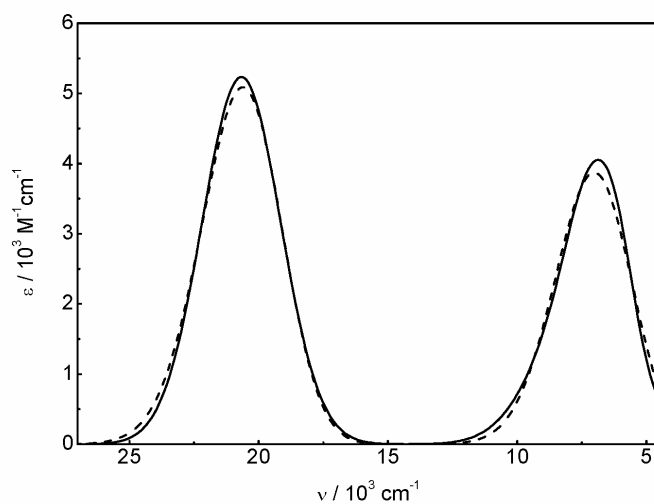


Figura 13. Ajuste de las bandas de TCMM de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Cr}^{\text{III}}$ en metanol. (—) experimental (---) simulada.

A partir de ellos se generan las superficies de energía potencial que se indican en la figura 14.

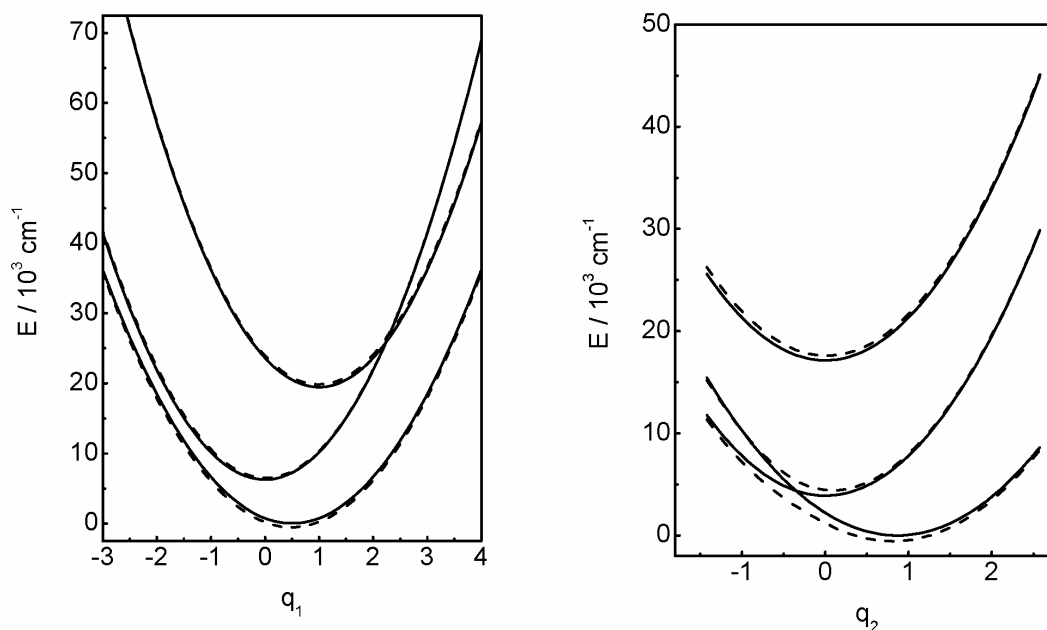


Figura 14. Cortes transversales de las superficies de energía potencial diabáticas (—) y adiabáticas (---). Izq.: q_2 fijo (ver texto), Der.: q_1 fijo (ver texto).

El incremento en el valor de λ_1 respecto al que se obtiene para el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, debido a la presencia del $\text{Cr}(\text{III})$, provoca un cruce entre las superficies diabáticas del estado fundamental y del primer estado excitado localizado en el Fe a lo largo de la coordenada q_2 . Esto no ocurre en los compuestos estudiados anteriormente de estructura $\text{M}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$. No obstante, no se observa un mínimo estable sobre la superficie adiabática del estado fundamental para el isómero electrónico $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$.

Es interesante analizar como se modifican los coeficientes de mezcla que describen al estado adiabático fundamental a lo largo de la coordenada q_1 , la cual localiza el electrón en el Fe o en el Cr (fig. 15).

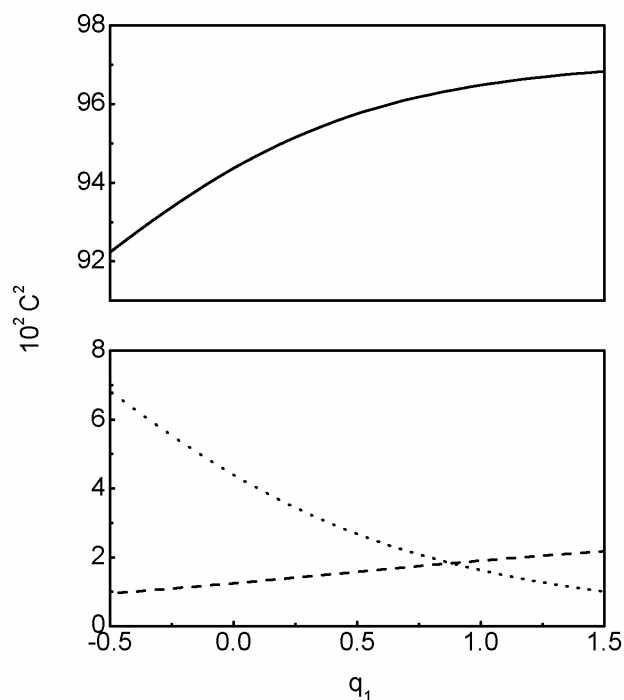


Figura 15. Dependencia de la composición del estado adiabático fundamental con la coordenada q_1 . (—) ϕ_1 , (···) ϕ_2 , (---) ϕ_3 .

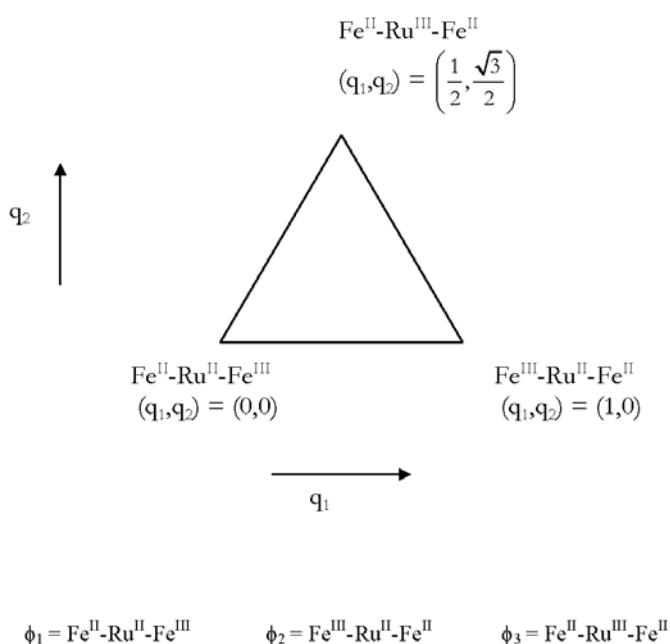
Como puede observarse, en la geometría de equilibrio del estado fundamental, hay mayor contribución del estado ϕ_2 , centrado en el Fe que del estado ϕ_3 , centrado en el Cr. Esto se debe a la gran diferencia en energías diabáticas, encontrándose el estado centrado en el Fe a una energía sustancialmente menor que la del estado centrado en el Cr. Por lo tanto, el factor determinante de la mayor contribución del Fe en el estado fundamental es la escasa energía diabática del estado centrado en dicho centro metálico.

3.4.6 Los compuestos de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$.

Como ya se discutió en el capítulo 1, el verdadero compuesto de valencia mixta, en el sentido de la existencia de dos sitios equivalentes que difieren en su estado de oxidación, es el que se origina al reducir por un electrón los sistemas $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Se analizará, mediante el modelo de tres estados, la banda de TCMM que se observa en el espectro

electrónico de estos compuestos. Se excluye de este análisis el compuesto $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$, dado que como ya se estudió en el capítulo 2, el mismo presenta una banda de TCMM con un perfil completamente diferente que sugiere la presencia de un estado fundamental con un único mínimo y por consiguiente completa delocalización.

En este caso las funciones diabáticas que describen el sistema $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ son las que se indican en el siguiente diagrama, donde también se muestran las dos coordenadas de reacción involucradas en el proceso de transferencia electrónica:



La simetría del sistema impone la misma energía para las funciones diabáticas ϕ_1 y ϕ_2 , es decir el estado fundamental diabático es doblemente degenerado. Por lo tanto, los parámetros que se utilizan para el ajuste del perfil de la banda de TCMM, son λ_1 , λ_2 , ΔE y H_{12} . Nuevamente, al igual que en el caso de los compuestos sin reducir, no se considera el término no diagonal entre los dos estados diabáticos localizados en los Fe terminales y la distancia r_{ab} sigue fijándose en 5 Å. De esta manera, el hamiltoniano diabático queda expresado de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{diab}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_2 \left(\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right) + \Delta E & H_{12} & H_{12} \\ H_{12} & \lambda_1 \left((q_1 - 1)^2 + q_2^2 \right) & 0 \\ H_{12} & 0 & \lambda_1 (q_1^2 + q_2^2) \end{bmatrix}$$

ΔE es la diferencia de energía diabática entre el estado fundamental degenerado y el estado excitado, mientras que λ_1 y λ_2 son las energías de reorganización diabáticas asociadas a los estados fundamental y excitado respectivamente. Los parámetros que se obtienen a partir del ajuste del perfil de la banda de TCMM de los tres compuestos en metanol se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros que se obtienen del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$		$\lambda_1=9.9, \lambda_2=7.1$ 10^3cm^{-1}	
L	ν 10^3cm^{-1}	ΔE 10^3cm^{-1}	H_{12} 10^3cm^{-1}
Py	7.8	1.6	1.4
<i>t</i> -Bupy	7.2	1.2	1.4
MeOpy	6.5	0.4	1.5

Debido a que sólo se cuenta con tres espectros, se realiza el ajuste restringiendo los valores de λ_1 y λ_2 para que sean los mismos en los tres compuestos, y no se utilizan los parámetros que salen de los ajustes sin esta restricción, debido a que no se obtiene consistencia en las energías diabáticas. Esto es comprensible debido al cierto grado de incerteza que se tiene en los espectros obtenidos por deconvolución a través de K_c . Con estos parámetros se obtienen ajustes razonablemente satisfactorios (fig. 16).

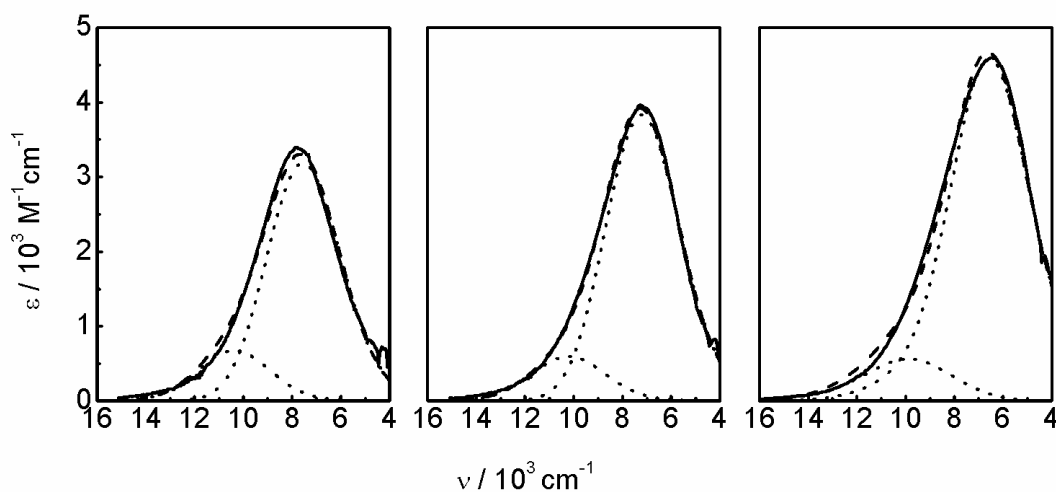


Figura 16. Ajuste de las bandas de TCMM de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en metanol. De izq. a der.: L=piridina, 4-*t*-butilpiridina y 4-metoxipiridina. (—) experimental (---) simulada {(...)} componentes de la simulación}.

Los valores de H_{12} , son similares a los de los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ en el mismo solvente, hecho que es razonable ya que se mantiene la naturaleza del donador y del aceptor. Las energías diabáticas son sensiblemente menores dado que la presencia del fragmento $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}$, de mayor carga y con sus orbitales d_{π} llenos, provoca un marcado aumento de la densidad electrónica sobre el fragmento central de Ru^{II} , a diferencia de los compuestos sin reducir donde ambos Fe terminales funcionan principalmente como aceptores. Las superficies de energía potencial son claramente diferentes al caso de los sistemas $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, y poseen tres mínimos en la superficie adiabática que describe el estado fundamental. Los mismos corresponden a los tres isómeros electrónicos que se pueden alcanzar mediante excitación térmica. Las mismas se muestran en la figura 17.

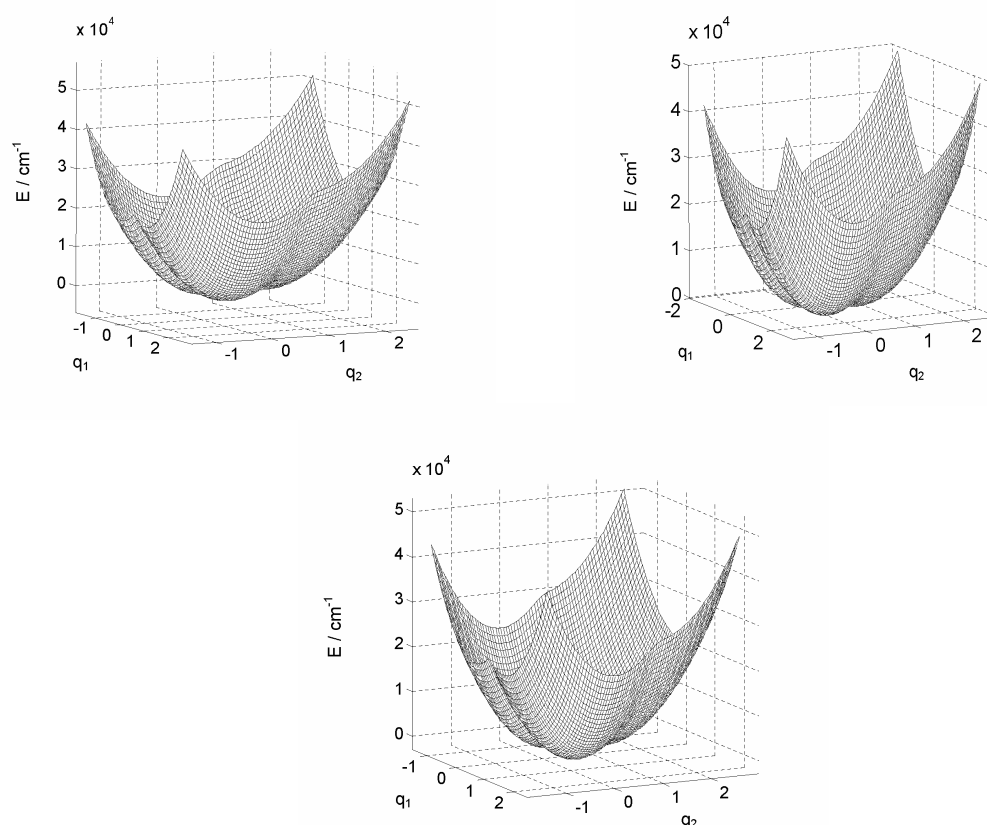


Figura 17. Superficies de energía potencial para el estado fundamental adiabático de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en metanol Arriba: Izq., $\text{L}=\text{piridina}$, Der., 4-*t*-butilpiridina. Abajo: 4-metoxipiridina.

Antes de pasar al estudio de las mismas, se analizará el origen de las dos transiciones que componen el perfil de la banda de TCMM, las cuales, como ya se adelantó de forma cualitativa en el capítulo 1, corresponden a las transiciones $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ y $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. Para ello es útil observar las superficies de energía potencial a lo largo de la coordenada q_1 a través de un corte con un plano que pasa por la coordenada q_2 del estado fundamental (fig. 18).

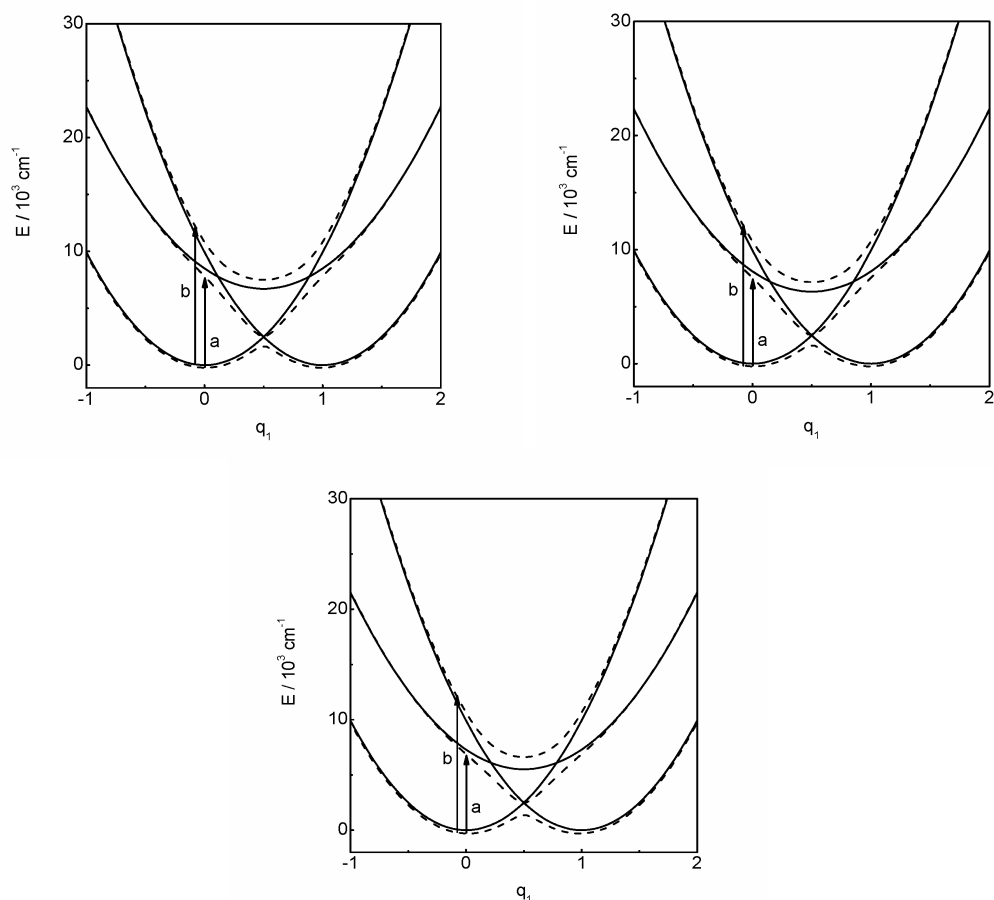


Figura 18. Corte transversal a q_2 fijo (ver texto) para la interpretación del origen de las componentes de la banda de TCMM de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en metanol Arriba: IZQ., L=piridina, Der., 4-*t*-butilpiridina. Abajo: 4-metoxipiridina.

Las dos transiciones se encuentran marcadas como “a”, la de menor energía y “b”, la de mayor energía. La transición de mayor energía corresponde al proceso $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$, es decir, es la que involucra la transferencia electrónica de un Fe al otro, mientras que la de menor energía corresponde a la TC $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$, análoga a la que se observa en los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. De esta forma, la banda menos intensa es la que corresponde a la TC intrínseca a la configuración de valencia mixta entre los Fe. La energía de esta banda, como ya se había discutido en el capítulo 1, es poco sensible al tipo de piridina coordinada al Ru central, mientras que la de la banda más intensa se ve fuertemente afectada. En la tabla 6 se muestra la información espectroscópica para estas dos transiciones que dan origen a la banda de TCMM observada experimentalmente.

Tabla 6. Datos espectroscópicos de las componentes de la TCMM de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en metanol, tal como surgen de los ajustes.

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$	TC $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ $\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1} (\mu^2 / (\text{e}\text{\AA})^2)$	TC $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ $\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1} (\mu^2 / (\text{e}\text{\AA})^2)$
Py	7.6 (0.64)	10.3 (0.098)
<i>t</i> -Bupy	7.3 (0.81)	10.3 (0.088)
MeOpy	6.7 (1.2)	10.2 (0.104)

La naturaleza de estas transiciones se confirma al analizar la composición de los estados excitados a la configuración de equilibrio del estado fundamental. Ya que el mismo es doblemente degenerado, alcanza con evaluar la composición en alguno de los dos mínimos. La composición de las funciones de onda de los dos estados excitados Ψ_1 (el de menor energía) y Ψ_2 (el de mayor energía) junto con la del estado fundamental, en términos de las funciones diabáticas y en el mínimo correspondiente a ϕ_1 , se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Composición de los estados adiabáticos en metanol de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$	$\Psi_{\text{fundamental}}$			Ψ_1			Ψ_2		
	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
Py	0.97	-	0.03	0.03	0.3	0.67	-	0.7	0.3
<i>t</i> -Bupy	0.97	-	0.03	0.03	0.25	0.72	-	0.75	0.25
MeOpy	0.96	-	0.04	0.04	0.19	0.77	-	0.81	0.19

Se observa que el estado excitado de menor energía se encuentra mayoritariamente localizado sobre el Ru, mientras que el estado excitado de mayor energía está centrado

principalmente en uno de los Fe terminales. El grado de mezcla de los estados excitados en el estado fundamental es muy moderado, al igual que ocurre con los compuestos sin reducir. Esto, como ya se discutió, se debe fundamentalmente al moderado valor del elemento de matriz no diagonal H_{12} . Puede observarse que la piridina más donora, en este caso la 4-metoxipiridina, estabiliza el estado ϕ_3 , que tiene carácter de Ru(III), disminuyendo en consecuencia el ΔE diabático y aumentando la localización en los estados excitados.

La exploración de la superficie adiabática del estado fundamental permite encontrar las trayectorias de mínima energía que vinculan los tres mínimos locales de la misma (ver apéndice 3). A partir de las mismas es posible estimar la barrera de activación para el proceso de transferencia electrónica. El análisis se centra principalmente en el proceso de transferencia electrónica entre los Fe terminales.

La pregunta evidente que surge es: ¿cuál es la trayectoria favorecida para este proceso de TC? Las alternativas son: transferencia a través del Ru central, mecanismo conocido como “hopping” o transferencia electrónica directa entre los estados¹²⁷ centrados en los Fe terminales, conocido como superintercambio (“superexchange”).^{128,129} La figura 19 muestra las trayectorias de mínima energía para estos dos tipos de mecanismos en los tres compuestos estudiados. En la tabla 8 se presentan las barreras energéticas que corresponden a estos caminos de reacción.

Tabla 8. Barreras energéticas para el proceso de transferencia electrónica en metanol de los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$.

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$	$\Delta E_{\text{t}}^{\ddagger} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E_{\text{h}}^{\ddagger} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$E_{\text{puente}} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$
Py	1.9	1.7	1.3
<i>t</i> -Bupy	1.9	1.4	1.0
MeOpy	-	0.9	0.2

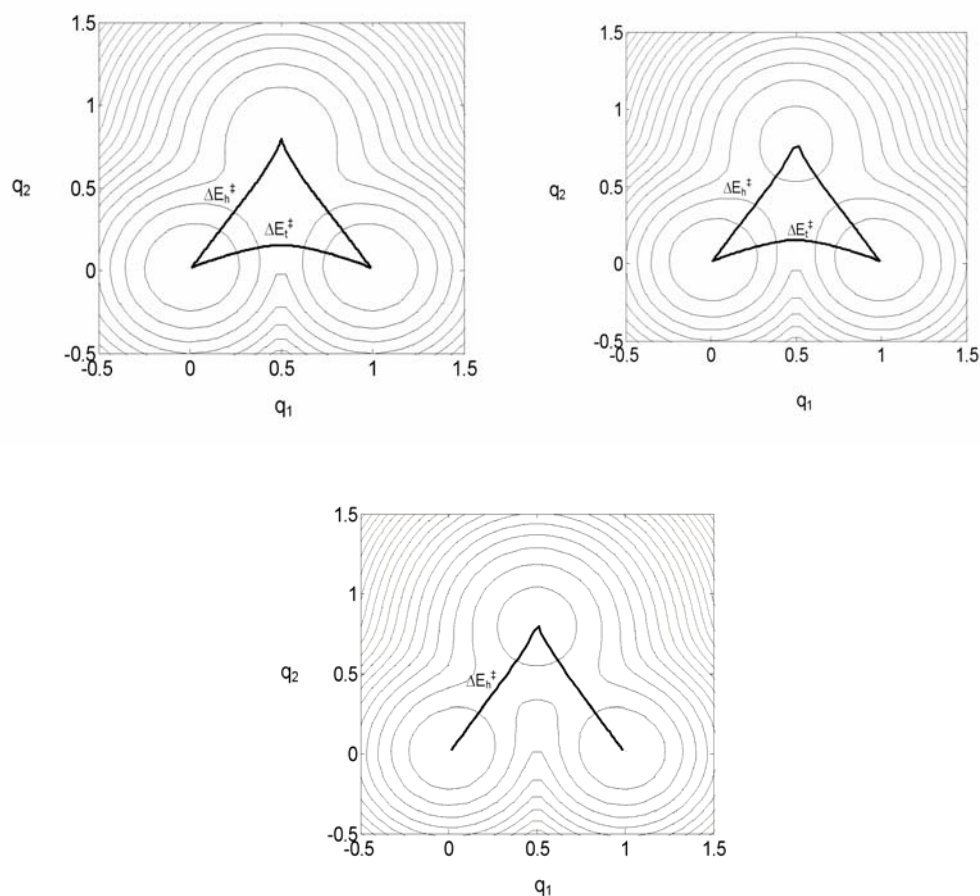


Figura 19. Trayectorias de mínima energía para la transferencia electrónica en los compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ en metanol. Arriba: Izq., $\text{L}=\text{piridina}$, Der., $4\text{-}t\text{-butilpiridina}$. Abajo: 4-metoxipiridina .

Para el caso de los compuestos que contienen piridina y 4-tert -butilpiridina, son posibles los dos mecanismos antes mencionados mientras que en el caso de la 4-metoxipiridina , no existe la posibilidad de transferencia electrónica directa entre los Fe y sólo puede ocurrir el proceso de TC mediante “hopping” a través del Ru central. Dado que para esta serie de compuestos se han fijado los mismos valores para los parámetros λ_1 y λ_2 y además, los valores para el parámetro de acoplamiento electrónico H_{12} son similares, podemos concluir que el parámetro clave que controla el tipo de mecanismo para la TC es la diferencia de energía diabática ΔE . A medida que la misma disminuye, el mecanismo de superintercambio se vuelve inaccesible y sólo opera el mecanismo de “hopping”. En este

caso se logra disminuir el ΔE mediante la incorporación de piridinas donoras en el fragmento central de Ru. Este resultado es muy importante ya que el mecanismo de “hopping” es buscado a la hora de diseñar sistemas con potencial funcionamiento como “cables moleculares”.^{130,131}

¿Qué ocurre con el grado de delocalización entre los Fe terminales? Se observa que el grado de mezcla entre los Fe terminales en la configuración de equilibrio del estado fundamental, es despreciable. Se puede aproximar el valor de H_{23} efectivo mediado por el fragmento central de Ru, a partir de la expresión que se deriva del modelo de dos estados de Hush-Mulliken,

$$H_{23}^{\text{ef}} = \frac{0.5 v_{\text{max}} \mu^2}{r_{\text{Ru-Fe}}}$$

En esta expresión, v_{max} y μ^2 corresponden a la TC que involucra al puente como donador, en este caso el Ru(II) y al aceptor del sistema de dos centros, en este caso el Fe(III).¹²⁰ Se obtienen parámetros de acoplamiento electrónico que valen 100, 120 y 160 cm^{-1} en orden creciente de energía diabática. Estos valores son muy comparables al que se obtiene para el complejo de esfera externa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ por análisis de la TCMM medida experimentalmente.¹³² La energía correspondiente al máximo de la TC $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, que vale $10.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ es menor a la que se observa en el complejo arriba mencionado para la banda de TC medida en agua, la cual vale $12.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.¹³² Dada la naturaleza simétrica de estos sistemas y el bajo grado de mezcla, la energía del máximo de absorción de la banda de TCMM es equivalente a la energía de reorganización asociada a la transferencia electrónica. Por lo tanto, se observa que la presencia del puente diamagnético de Ru(II) disminuye la energía de reorganización para la TC entre los fragmentos $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ y, para el caso de piridinas donoras, aumenta ligeramente el acoplamiento electrónico entre ambos centros, lo que se ve reflejado en el incremento del parámetro H_{23} efectivo.

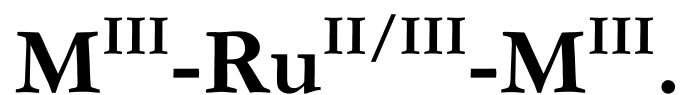
Apéndice 3.

A 3.1 Implementación computacional de los modelos para las TCMM.

La implementación del ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM mediante los modelos desarrollados en este capítulo se llevó a cabo mediante rutinas programadas en el paquete MatLab 7.0 R14.¹⁰⁵ El principio de funcionamiento de las mismas se basa en la obtención de los valores para las energías y los momentos de transición a partir de la diagonalización numérica de las correspondientes matrices para cada punto de una grilla compuesta por las coordenadas q_1 y q_2 . Dado que esto genera un espectro de absorción de líneas, el mismo se convierte en bandas por convolución de funciones gaussianas centradas a la energía de dichas líneas, con área proporcional al momento de transición al cuadrado de dichas líneas y con un ancho pre-establecido. Tanto el ancho de estas funciones gaussianas como la resolución de la grilla que representa el espacio $[q_1, q_2]$ es explorado y optimizado de forma de eliminar la dependencia del perfil de la banda resultante con los mismos. Por minimización de la diferencia de cuadrados entre la banda experimental y la simulación de la misma, variando los parámetros del modelo y mediante un algoritmo basado en el método Simplex, se obtienen los ajustes definitivos.

Todas las curvas y superficies de energía potencial se obtuvieron utilizando las opciones gráficas del paquete MatLab 7.0 R14. Los coeficientes de mezcla se obtienen directamente de los autovectores que diagonalizan el hamiltoniano diabático. Las trayectorias de mínima energía para las superficies de energía potencial del estado fundamental de los compuestos de valencia mixta $Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}$ se hallaron utilizando una metodología reportada en la literatura^{133,134} e implementada en MatLab 7.0 R14.¹⁰⁵

Capítulo 4:
Interacción magnética en
compuestos de fórmula



4.1 Introducción.

En este capítulo, se estudian las propiedades magnéticas de los compuestos trinucleares presentados. La técnica preferentemente utilizada es la medida de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura. Para alguno de los compuestos se realizaron también medidas de EPR de banda-X. Mediante la formulación de los hamiltonianos adecuados para la descripción del comportamiento magnético de estos compuestos, se interpretaron los datos experimentales y se los vincularon con las estructuras electrónicas estudiadas en los capítulos anteriores.

La posibilidad de modificar el estado de oxidación del Ru central, permite el estudio de sistemas de dos centros de spin vinculados por el puente diamagnético $\{-CN-Ru^{II}L_4-NC-\}$ y el de tres centros de spin vinculados por el puente cianuro, $\{M^{III}-CN-Ru^{III}-NC-M^{III}\}$. Debido a la versatilidad de estos compuestos trinucleares es posible modificar la naturaleza de la interacción entre estos centros metálicos mediante pequeñas modificaciones ya sea sintéticas o del entorno. La utilización de cálculos de DFT basados en el formalismo de *Broken Symmetry*,¹³⁵ permite la obtención de las constantes de acoplamiento magnético y así la vinculación de los resultados experimentales con la metodología de cálculo de estructura electrónica más moderna y también con los modelos más tradicionales para la interpretación del magnetismo molecular. El estudio del comportamiento magnético en estos sistemas trinucleares representa uno de los pocos ejemplos donde se analiza el magnetismo del Ru(III) acoplado a través del anión cianuro a otro centro metálico.

4.2 Compuestos de fórmula $M^{III}-Ru^{II}-M^{III}$.

4.2.1 Compuestos donde $M = Cr$.

4.2.1.1 Medidas de susceptibilidad magnética.

En esta sección se desarrolla el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos presentados en los dos primeros capítulos, conteniendo Cr como metal

terminal. Los mismos poseen fórmulas generales: $[(NC)_5Cr^{III}(CN-\mu)Ru^{II}L_4(\mu-N)Cr^{III}(CN)_5]^+$, donde L= piridina, 4-metoxipiridina y 4-N,N-dimetilaminopiridina.

Desde el punto de vista del magnetismo molecular,¹³⁶ estos sistemas se pueden visualizar como dos centros de $S=3/2$, vinculados a través de un puente diamagnético ($S=0$), en este caso de naturaleza “metálica”, $\{-CN-Ru^{II}L_4-NC-\}$. El punto de interés, por lo tanto, reside en establecer la existencia o no de interacción magnética entre estos dos centros de Cr(III) separados por una distancia de aproximadamente 10-11 Å, su naturaleza y la magnitud de la misma. Para ello, se realizaron medidas de la dependencia de la susceptibilidad magnética χ con la temperatura, de las sales de tetrafenilfosfonio. Los detalles experimentales se describen en el apéndice 4. La figura 1 muestra las curvas obtenidas, representadas en la forma de momento magnético efectivo (μ_{ef}), el cual está vinculado a la susceptibilidad magnética mediante la relación: $\mu_{ef} = \sqrt{8\chi T}$.¹³⁶

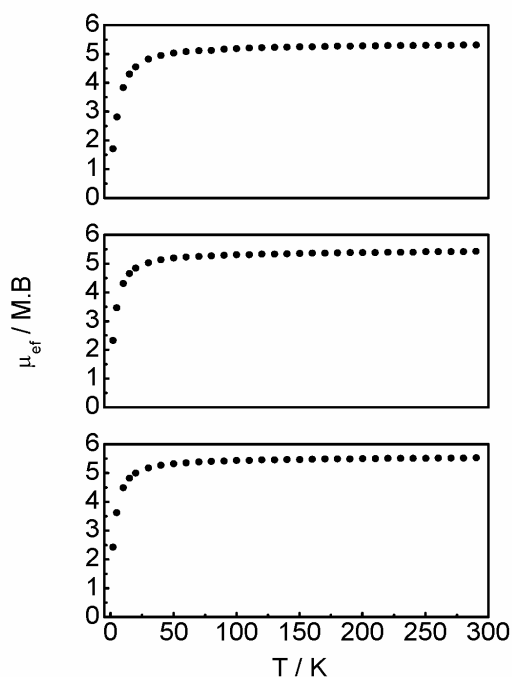


Figura 1. Dependencia del momento magnético efectivo con la temperatura de los compuestos $Cr^{III}-Ru^{II}L_4-Cr^{III}$. De arriba hacia abajo: L= piridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina. Campo magnético aplicado, 1T.

Se observa que el aspecto de las curvas para los tres compuestos es similar, siendo además comparable el valor del momento magnético efectivo que alcanzan en el límite de altas temperaturas. Concretamente, a $T = 290$ K, μ_{ef} tiene un valor de aproximadamente 5.4 M.B. Este valor es muy cercano al esperado para dos spines $S=3/2$ desacoplados (para $g=2$, es de 5.48 M.B). La abrupta disminución en el valor del momento magnético a partir de los 30 K es una evidencia de la interacción antiferromagnética entre ambos centros de spin.¹³⁶ Hay que descartar que esta interacción sea intermolecular debido a que la distancia entre los centros metálicos en el sólido es de aproximadamente 20 Å, como se observó en los compuestos análogos de Fe y extrapolando la misma a estos compuestos de Cr. Por lo tanto, la interacción es de naturaleza intermolecular y está mediada por el fragmento $\{-CN-Ru^{II}L_4-NC-\}$. La metodología más adecuada para abordar estos sistemas es a través del formalismo del hamiltoniano de spin el cual está ampliamente aceptado y ha venido desarrollándose desde hace varias décadas.¹³⁷ El mismo, consiste en representar al sistema como spines portadores de momento angular y por lo tanto gobernados por el álgebra de momentos angulares desarrollado bajo los postulados de la mecánica cuántica.

En ausencia de momento angular del estado fundamental, el hamiltoniano de spin que describe un centro de spin S , con $S > 1/2$ está dado por:

$$\hat{H} = \beta \vec{g} \hat{S} \vec{H} + \hat{S} D \hat{S}$$

y suponiendo colinearidad entre los tensores de g y D , adopta su forma más habitual:

$$\hat{H} = \beta \sum_{x,y,z} g_i \hat{S}_i H_i + D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

El primer término representa el efecto Zeeman y es dependiente de la orientación y magnitud del campo magnético aplicado. El tensor g , contiene información sobre la estructura electrónica del sistema en estudio. Este término es el responsable de romper la degeneración existente en ausencia de campo magnético de $(2S+1)$ estados, conocida como multiplicidad de spin. Los otros términos, independientes del campo magnético externo, representan el desdoblamiento de campo nulo, conocido como ZFS por sus siglas en inglés (zero field splitting). El mismo tiene su origen en la interacción del estado fundamental de

spin con los estados excitados a través del acoplamiento spin-órbita y posee una componente axial, D y una rómbica E . Estos parámetros son nulos bajo estricta simetría octaédrica y/o para un $S=1/2$. El efecto del ZFS es romper la degeneración existente dentro del multiplete de spin en ausencia de campo magnético.¹³⁶

El sistema bajo estudio presenta dos centros de spin, por lo tanto, es necesario modificar el hamiltoniano para dar cuenta de la posible interacción magnética entre ellos. Esta modificación se introduce a través del término de acoplamiento de intercambio isotrópico:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$$

conocido como hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDvV).¹³⁸ El mismo representa sólo la parte isotrópica de la interacción entre los centros de spin que usualmente es la predominante en un sistema de spines acoplados. J es un escalar y representa la magnitud del acoplamiento entre los centros de spin.

Esta interacción da lugar a un conjunto de multipletes de spin que adoptan valores de S total que van desde $|S_1 - S_2|, |S_1 - S_2| + 1, \dots, (S_1 + S_2)$. En este caso, los posibles estados de spin que surgen del acoplamiento de los dos centros de $S=3/2$, son $S=0, 1, 2$ y 3 . El signo de J determina la energía relativa de los mismos. Un valor de J negativo corresponde a un estado fundamental con $S=0$ y estados excitados en orden creciente de energía con $S=1, 2$ y 3 . Esta situación es la que se conoce como acoplamiento antiferromagnético y se interpreta pictóricamente con los centros de spin adoptando orientaciones opuestas. Esto es lo que se observa en el caso de estos sistemas $Cr^{III}-Ru^{II}-Cr^{III}$. El caso donde J adopta un valor positivo, corresponde a un estado fundamental con máxima multiplicidad de spin y se conoce como acoplamiento ferromagnético, interpretado como centros de spin con la misma orientación.¹³⁶

Por lo tanto, el hamiltoniano de spin completo para la descripción de este sistema es el siguiente:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\vec{D}_1\hat{S}_1 + \hat{S}_2\vec{D}_2\hat{S}_2 + \beta(\hat{S}_1\vec{g}_1 + \hat{S}_2\vec{g}_2)\vec{H}$$

Con $S_1=S_2, g_1=g_2$ y $D_1=D_2$.

Una vez establecido el hamiltoniano de spin que describe adecuadamente el sistema, es necesario vincular el mismo a la medida experimental de la susceptibilidad magnética. Para ello hay que considerar que la magnetización molar macroscópica, M , surge de la suma de las magnetizaciones microscópicas pesadas estadísticamente por el factor poblacional de Boltzmann y adopta la siguiente expresión:

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)}$$

Donde N es el número de Avogadro, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y E_n la energía de cada uno de los estados microscópicos que componen el sistema. Cuando el campo magnético H aplicado es pequeño, que es la situación más frecuente, la susceptibilidad magnética es independiente del mismo y viene dada por la expresión:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Por lo tanto, una vez conocida la magnetización macroscópica, se obtiene la susceptibilidad simplemente dividiendo por la magnitud del campo magnético aplicado. Habitualmente las medidas experimentales entregan como dato final el valor de la magnetización. Es importante remarcar que la susceptibilidad que se obtiene a partir de la diagonalización del hamiltoniano de spin es sólo de origen paramagnético. Por este motivo los datos experimentales deben ser corregidos para descontar de los mismos las contribuciones diamagnéticas (ver apéndice 4).¹³⁶

Los valores de E_n que describen el sistema se obtienen de la diagonalización del hamiltoniano de spin. Es habitual la utilización de la aproximación de Van Vleck,¹³⁶ que consiste en expandir el valor de E_n como serie de potencias en el campo aplicado H hasta segundo orden. Esto simplifica la expresión final para la magnetización permitiendo obtener expresiones analíticas para la misma. En este trabajo, sin embargo, se ha diagonalizado el hamiltoniano de spin y utilizado la expresión completa de la magnetización como función de las energías para la obtención de los valores de susceptibilidad simuladas. El ajuste de la curva experimental de susceptibilidad magnética a la simulada por variación de los parámetros del hamiltoniano de spin, permite obtener el mejor valor para estos

últimos, los cuales describen la naturaleza de la interacción magnética entre los dos centros. Los detalles de como se implementó el ajuste se describen en el apéndice 4.

Las curvas experimentales de la figura 1, se ajustaron utilizando el hamiltoniano de spin ya descrito, pero sin considerar los términos de ZFS, debido a que estos no se pueden extraer de la información experimental de susceptibilidad magnética. Para el ajuste satisfactorio de estas curvas, especialmente en la zona de alta temperatura, es necesario incorporar un término a la susceptibilidad magnética, independiente de la temperatura, conocido por sus siglas en inglés como TIP (temperature independent paramagnetism). El mismo tiene su origen en la mezcla de estados excitados en el estado fundamental a través del acoplamiento spin-órbita a segundo orden.¹³⁶

En la figura 2 se muestran los ajustes finales de las curvas de susceptibilidad magnética medidas para los compuestos $Cr^{III}-Ru^{II}-Cr^{III}$. La tabla 1 posee el valor de los parámetros del hamiltoniano de spin obtenidos a partir del mencionado ajuste.

Tabla 1. Parámetros del hamiltoniano de spin de los compuestos $Cr^{III}-Ru^{II}L_4-Cr^{III}$.

L	$g_1=g_2$	J / cm^{-1}	TIP / $10^6 cm^3 mol^{-1}$
Py	2.00	-0.90	362
MeOpy	1.95	-0.96	538
DMApy	1.94	-1.44	281

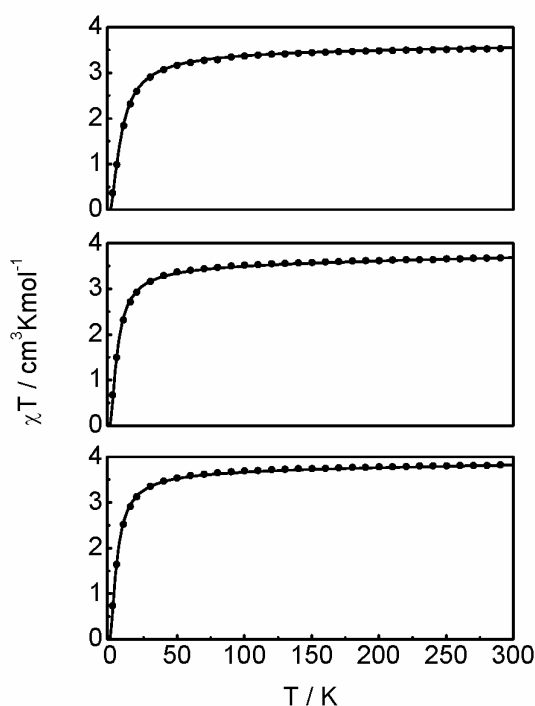
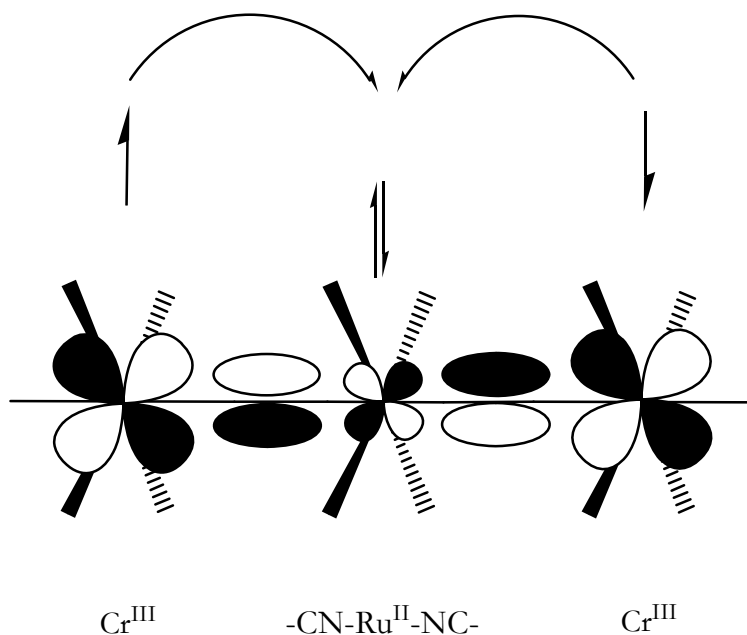


Figura 2. Dependencia de χT con la temperatura (●) y ajuste de los datos experimentales (—) para los compuestos $Cr^{III}-Ru^{II}L_4-Cr^{III}$. De arriba hacia abajo: L= piridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina.

El valor negativo del parámetro J , tal como se había adelantado, indica la presencia de acoplamiento antiferromagnético entre los dos centros de $Cr(III)$. El mismo posee una magnitud pequeña, de unos pocos cm^{-1} . En lo que respecta a los valores de g , considerado isotrópico ya que no es posible determinar las componentes principales del mismo a partir de la medida de susceptibilidad magnética de una muestra pulverizada, son algo menores al valor de g_e como es habitual para centros de $Cr(III)$.^{94,139} Los valores de TIP hallados se encuentran en el rango habitual para el ión $Cr(III)$.¹³⁹

¿Cómo se interpreta la naturaleza antiferromagnética de la interacción isotrópica en estos compuestos? Mediante el uso cualitativo de las reglas enunciadas por Goodenough-Kanamori,¹⁴⁰⁻¹⁴² se puede explicar el signo negativo de J . Recordando la descripción en términos de orbitales moleculares de la estructura electrónica para estos compuestos, se observa que los orbitales centrados en los Cr que poseen los electrones desapareados son los de simetría E , compuestos por el par degenerado $\{d_{xz}, d_{yz}\}$, y los orbitales de simetría

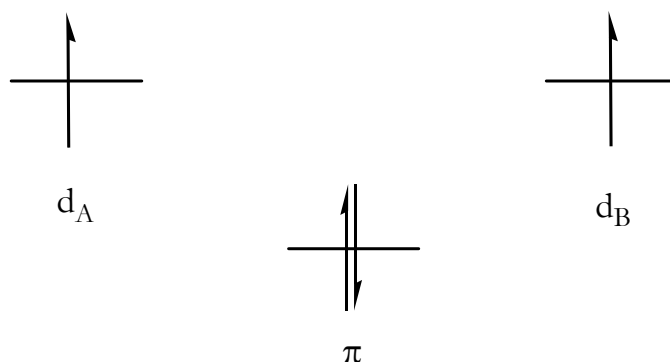
A_1 y B_1 compuestos por el orbital d_{xy} . De este conjunto de orbitales, existen dos de simetría E con solapamiento apreciable mediado por el puente diamagnético $\{-CN-RuL_4-NC-\}$ y que están compuestos por los orbitales d_{xz} y d_{yz} de los Cr(III):



Los orbitales de simetría A_1 y B_2 compuestos por los orbitales d_{xy} de los Cr, son ortogonales a los orbitales π de los cianuros puente y por lo tanto no solapan. En consecuencia, el solapamiento de los orbitales magnéticos centrados en los Cr a través de la interacción con el fragmento central mediante los orbitales de simetría E es el responsable de la naturaleza antiferromagnética de la interacción de intercambio isotrópica presente en estos compuestos.

El pequeño valor de la constante J, se interpreta en términos del bajo grado de mezcla existente en estos compuestos, principalmente por la gran diferencia de energía entre los sitios metálicos (ver capítulo 3). La progresión en la magnitud de J para esta serie de compuestos se puede explicar de forma semi-cuantitativa, en términos del modelo de interacción de configuraciones-enlace de valencia, más conocido por sus siglas en inglés, VBCI (valence bond configuration interaction),^{143,144} aplicado al modelo propuesto por Hoffman¹⁴⁵ para la interpretación del origen de la contribución antiferromagnética de superintercambio en la magnitud de J.

En dicho modelo, el sistema simétrico de dos centros paramagnéticos vinculados por un puente con capacidad donora se representa de la siguiente forma:



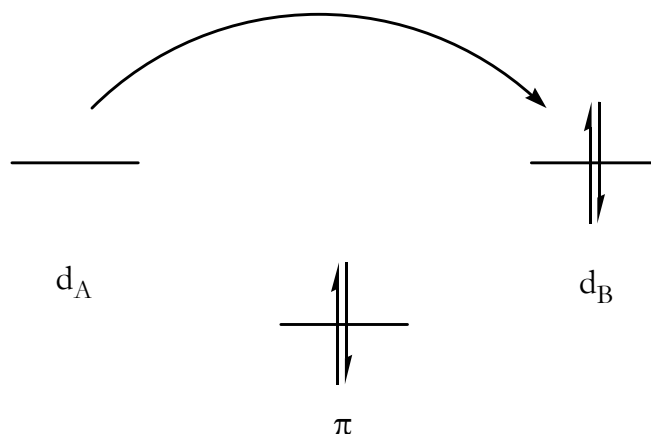
En este caso, d_A y d_B corresponden a los orbitales d_π de simetría E de los Cr(III) y π corresponde a los orbitales d_π de la misma simetría del Ru(II). Mediante un tratamiento perturbativo de las matrices de interacción de configuraciones que se generan para los singuletes y el triplete, usando como funciones de base $\{d_A, d_B, \pi\}$, se obtiene la siguiente expresión para la contribución antiferromagnética al valor de J:

$$-2J_{AF} = \Delta E^2 \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{E_{TCD}/2} \right)$$

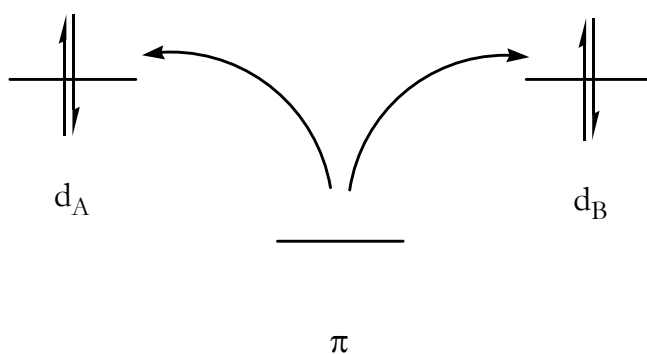
El parámetro más importante en esta expresión es ΔE , que corresponde a la diferencia en energía entre los orbitales adaptados por simetría de los centros magnéticos. Los mismos corresponden a la combinación simétrica y antisimétrica de los mismos, y en este caso particular son los orbitales de simetría E más arriba descritos. La presencia del puente y su interacción con el orbital simétrico es la que origina el desdoblamiento en energía de ambos orbitales. Este desdoblamiento es el responsable del valor no nulo de J_{AF} .

Dentro de un modelo de dos estados y para un grado de mezcla moderado, ΔE se puede aproximar mediante $\frac{H_{ab}^2}{\Delta}$, donde H_{ab} y Δ son los parámetros diabáticos que describen la interacción donor-aceptor ya estudiados en el capítulo 3. Es decir que podemos correlacionar estos parámetros espectroscópicos con la magnitud de la constante

de acoplamiento isotrópico J . El parámetro U es el que corresponde a la energía del estado de TCMM, descrito según:



y que puede obtenerse a partir de medidas de espectroscopía fotoelectrónica o aproximarse mediante la energía de ionización del centro metálico en cuestión. La interacción del singlete del estado fundamental con este singlete excitado es la responsable de la presencia de este parámetro. El parámetro E_{TCD} , que no aparece en la formulación original de Hoffman corresponde a la energía del estado de transferencia de carga doble:



Ha sido mostrado que no siempre este estado excitado de TCD puede ser despreciado en la estimación del valor de J_{AF} .¹⁴⁴ No obstante esto y debido a la imposibilidad de considerar un valor razonable para el mismo, no será tenido en cuenta.

A partir de los valores de H_{ab} y Δ (capítulo 3) de estos compuestos $\{Cr^{III}-Ru^{II}L_4-Cr^{III}\}$, y aproximando U a partir de la energía de ionización¹⁰⁶ correspondiente al proceso

Cr(III) \rightarrow Cr(IV) se obtienen valores de J_{AF} de entre -0.6 y -0.7 cm^{-1} que se corresponden muy bien, dentro del marco semicuantitativo de este modelo, con los valores experimentales. Dado que el valor de H_{ab} permanece constante para esta serie de compuestos, la pequeña modulación observada sobre el valor de J se debe a la variación de ΔE , que como se ha mostrado es provocada por la naturaleza de los sustituyentes sobre las piridinas del fragmento central de Ru(II). Al disminuir ΔE , aumenta el valor del módulo de J , que es lo que se observa experimentalmente.

Para extender la interpretación del acoplamiento magnético isotrópico de naturaleza antiferromagnética en estos compuestos, se realizó un cálculo cuantitativo para el parámetro J en el compuesto $\{Cr^{III}-Ru^{II}(\text{DMApy})_4-Cr^{III}\}$, mediante DFT, utilizando el formalismo de “Broken Symmetry” desarrollado por Noodleman.¹³⁵ Los detalles de la metodología de cálculo se detallan en el apéndice 4.

El valor que se obtiene del cálculo, $J_{\text{calc}} = -2 \pm 2$ cm^{-1} , utilizando la geometría de rayos X correspondiente al compuesto análogo de Fe, es muy comparable al valor experimental. El mismo proviene de la expresión derivada por Yamaguchi:¹⁴⁶

$$J = -\frac{(E_{AS} - E_{BS})}{\langle S_{AS}^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle}$$

Donde AS corresponde a la configuración de alto spin o máxima multiplicidad y BS corresponde a la configuración de “Broken Symmetry”. Mediante la aplicación de una transformación unitaria, conocida por sus siglas en inglés como COT (corresponding orbital transformation), es posible obtener los orbitales correspondientes y con ellos visualizar los caminos de superintercambio responsables del acoplamiento magnético entre los centros de spin así como el solapamiento entre los orbitales involucrados.^{147,148} Es importante remarcar que estos orbitales no son los canónicos y por lo tanto su energía carece de sentido físico. Los orbitales correspondientes junto con el solapamiento de los mismos se muestran en la figura 3.

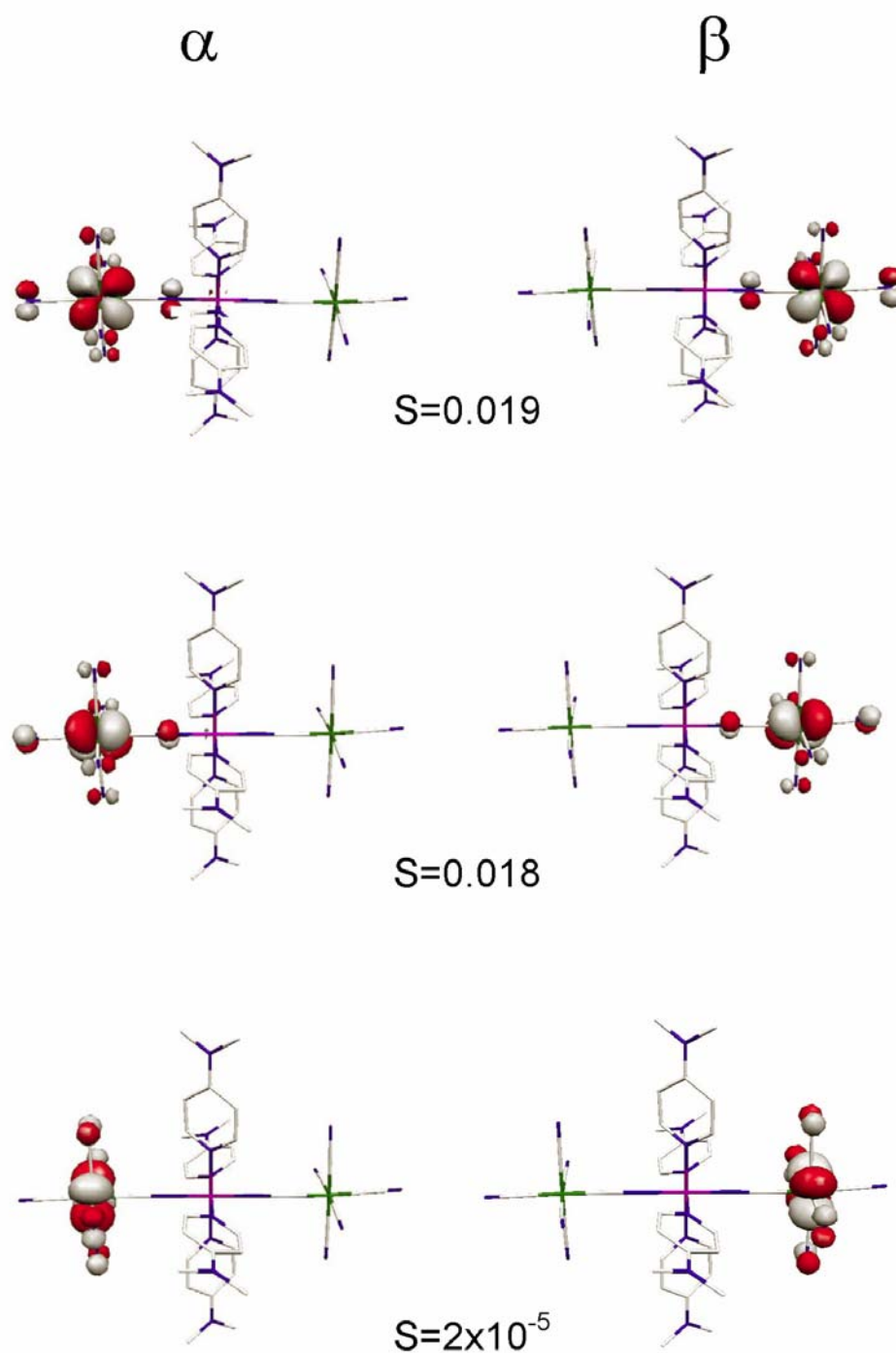


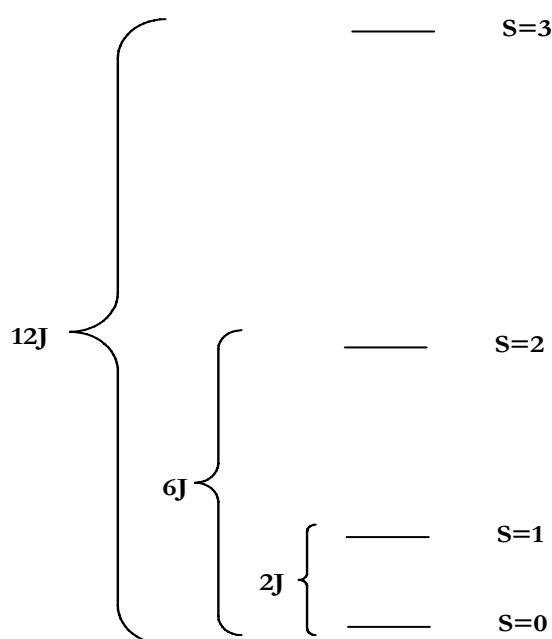
Figura 3. Orbitales correspondientes que surgen del cálculo de DFT-Broken Symmetry del compuesto $Cr^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Cr^{III}$.

A partir del cálculo de DFT, por lo tanto, se corrobora la magnitud y la naturaleza del acoplamiento magnético de intercambio entre los dos centros de Cr(III), separados por una distancia de aproximadamente 1 nm. La interacción entre los orbitales magnéticos de simetría π , principalmente los que corresponden a la representación irreducible E, a través de los orbitales de la misma simetría doblemente ocupados del Ru(II) central, provee el camino para el acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos terminales portadores de un $S=3/2$.

4.2.1.1 Medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Con el fin de establecer la existencia o no de ZFS en esta serie de compuestos, se realizaron medidas de resonancia paramagnética electrónica, técnica espectroscópica conocida por sus siglas en inglés EPR (electron paramagnetic resonance). Se midió el EPR de banda X, del compuesto $Cr^{III}-Ru^{II}(Py)_4-Cr^{III}$, a partir de una solución congelada en acetonitrilo, los detalles experimentales se describen en el apéndice 4.

Dado el pequeño valor de J, es de esperar que todos los multipletes de spin excitados de este sistema se encuentren poblados aún a bajas temperaturas. La progresión energética de los multipletes de spin, tal como se derivan del HDvV, para este sistema de dos spines con $S=3/2$ acoplados antiferromagnéticamente es la siguiente:



Es decir que para un valor de J, en módulo, de aproximadamente 1 cm^{-1} , el multiplete de mayor energía, S=3, se encuentra a sólo 12 cm^{-1} por encima del estado fundamental S=0. No obstante, no se observa en el espectro de EPR un patrón de líneas complejo, como sería de esperar para la presencia de una población apreciable de todos los multipletes de spin. Por modificación de la temperatura no se observan cambios en la forma de las líneas, lo que confirma la hipótesis de que el espectro se origina a partir de un único multiplete de spin.

Los intentos de simular el espectro de EPR en ausencia de términos de ZFS no fueron satisfactorios. Suponiendo el límite de $J \gg D$, se encaró la simulación del espectro a partir del hamiltoniano expresado en la base acoplada para el multiplete S_t :

$$\hat{H} = \beta \vec{g}_t \hat{S}_t \vec{H} + D_t (\hat{S}_{tz}^2 - S(S+1)/3) + E (\hat{S}_{tx}^2 - \hat{S}_{ty}^2)$$

En éste, los parámetros de ZFS del multiplete S_t están vinculados con los que corresponden a los iones individuales, a través de los coeficientes de Clebsch-Gordan.¹⁴⁹ Para el caso de dos spines $S=3/2$ acoplados, las ecuaciones que vinculan ambas descripciones son las siguientes:

$$\begin{aligned} \bar{D}_1 &= -\frac{12}{5} \bar{D} & S &= 1 \\ \bar{D}_2 &= 0 & S &= 2 \\ \bar{D}_3 &= \frac{2}{5} \bar{D} & S &= 3 \end{aligned}$$

donde las matrices D_i son diagonales y la matriz D, también diagonal, es la que corresponde a los iones individuales.

El único ejemplo bien estudiado en sistemas de esta naturaleza es un compuesto con el esqueleto $Cr^{III}-Zn^{II}-Cr^{III}$, donde los dos Cr(III) se acoplan antiferromagnéticamente a través del puente diamagnético de Zn(II).¹⁵⁰ Ante la imposibilidad de simular en forma satisfactoria el EPR considerando los multipletes S=1 y S=3, se simuló el mismo como proveniente del multiplete S=2. El ajuste muestra que es necesario dar cuenta de la presencia de un pequeño ZFS para este multiplete. Dado que el mismo no puede provenir de la contribución individual de los centros de Cr(III), es necesario considerar la

contribución anisotrópica de la matriz de acoplamiento de intercambio \vec{J} . La misma se puede descomponer en una parte isotrópica y una parte anisotrópica según:

$$\vec{J} = J_{\text{iso}} \mathbf{I} + \vec{J}_a$$

La componente isotrópica es la constante J que aparece en el hamiltoniano de HDvV, mientras que la matriz de traza nula, \vec{J}_a , es la componente anisotrópica que posee contribuciones provenientes de la interacción dipolar entre los centros de spin y de la interacción a través del acoplamiento spin-órbita entre el estado fundamental de uno de los centros de spin y estados excitados del otro centro de spin.¹⁴⁹ A esta matriz se la puede expresar en forma diagonal y los elementos principales de la misma se suman al ZFS proveniente de los iones individuales. Cuando esta contribución se tiene en cuenta, el ZFS para el multiplete S=2, adopta la siguiente expresión:

$$\vec{D}_2 = \frac{1}{2} \vec{J}_a$$

Es decir el ZFS observado para el multiplete S=2 proviene exclusivamente del acoplamiento anisotrópico entre los centros de Cr(III).

Para la simulación satisfactoria del espectro de EPR, es necesario introducir un término axial de orden superior en el ZFS, descrito por operadores de Stevens.¹³⁷ En este caso el término utilizado es de naturaleza axial y está dado por la siguiente expresión:

$$B_4^0 \hat{O}_4^0 = B_4^0 \left(35 \hat{S}_z^4 - 155 \hat{S}_z^2 + 72 \right)$$

donde B_4^0 , es un parámetro de la simulación. La inclusión de este término de orden superior también es necesaria en la simulación del EPR del compuesto $\text{Cr}^{III}-\text{Zn}^{II}-\text{Cr}^{III}$ y no es inusual en sistemas con $S > 1$.¹⁴⁹ Asimismo, fue necesario considerar la presencia de un 1% de un spin 3/2 (probablemente $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$) con los mismos valores para las componentes principales del tensor g del compuesto trinuclear. La figura 4 muestra el espectro de EPR medido en banda X junto con la simulación más satisfactoria encontrada, a partir del hamiltoniano de spin antes descrito. La misma fue realizada con el paquete de

distribución libre EasySpin 2.0, cuyos principios de funcionamiento están muy bien documentados (ver apéndice 4).¹⁵¹

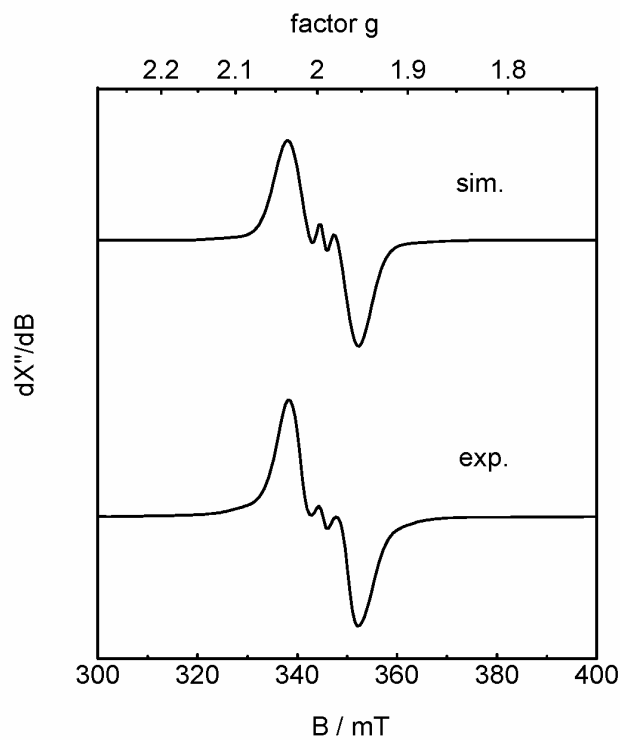


Figura 4. EPR banda-X en metanol a 10 K de $Cr^{III}-Ru^{II}(Py)_4-Cr^{III}$. Frec. de la microonda: 9.63 GHz. Ancho de línea: 2 mT. Hstrain: (160, 160, 290) MHz.

Los valores de los parámetros del hamiltoniano de spin que se obtienen a partir de la simulación se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros del hamiltoniano de spin obtenidos del ajuste del EPR del compuesto $Cr^{III}-Ru^{II}(Py)_4-Cr^{III}$

$g_{\text{isotrópico}}$	1.993
D / cm^{-1}	-0.0038
$B_4^0 / 10^{-5} \text{cm}^{-1}$	-9.2

A partir del valor hallado para el parámetro D correspondiente al multiplete S=2, se obtienen los siguientes valores para las componentes principales de la matriz \vec{J}_a : (0.00253; 0.00253; -0.00506) en cm^{-1} . Los mismos se pueden interpretar como provenientes del acoplamiento dipolar entre los dos centros de S=3/2. La utilización del modelo sencillo de dipolos puntuales,¹⁴⁹ permite, a partir del valor de la componente z de \vec{J}_a , calcular un valor para la distancia entre los dos centros de spin de 11.6 Å, muy comparable a la distancia Cr-Cr esperada en este compuesto (recordemos que en el compuesto de Fe la distancia es de 10 Å). De igual manera se interpreta el ZFS presente en el multiplete S=2, en el compuesto relacionado $Cr^{III}-Zn^{II}-Cr^{III}$.

¿Cómo se justifica que los multipletes S=1 y S=3, aparentemente no estén presentes en el origen del espectro de EPR? Una posibilidad es que el valor de D local, que se proyecta en estos multipletes, sea suficientemente grande para evitar la resonancia. Sin embargo, la naturaleza cuasi-octaédrica de los fragmentos $\{Cr(CN)_6\}$, sugiere que este no es el caso. Una mejor respuesta se encuentra en la simulación del espectro de EPR a partir del hamiltoniano de spin expresado en la base desacoplada, $|S_1 m_{s1}\rangle \otimes |S_2 m_{s2}\rangle$:

$$\hat{H} = \hat{S}_1 \vec{J} \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \vec{D}_1 \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \vec{D}_2 \hat{S}_2 + \beta(\hat{S}_1 \vec{g}_1 + \hat{S}_2 \vec{g}_2) \vec{H}$$

La misma resulta satisfactoria, de calidad comparable a la simulación con el hamiltoniano para un S=2 (fig. 5), y permite obtener los parámetros que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros del hamiltoniano de spin obtenidos del ajuste del EPR del compuesto $Cr^{III}-Ru^{II}(Py)_4-Cr^{III}$ en la base desacoplada.

$g_1 = g_2$ isotrópicos	1.993
J_{iso} / cm^{-1}	-1.2
\vec{J}_a / cm^{-1}	(0.0028; 0.0028; -0.0057)
$\vec{D}_1 = \vec{D}_2 / cm^{-1}$	0

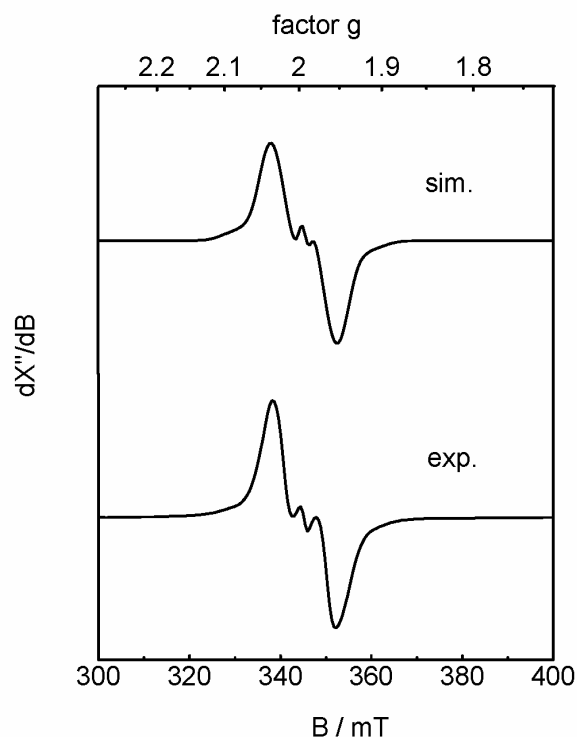


Figura 5. EPR banda-X en metanol a 10 K de $Cr^{III}-Ru^{II}(Py)_4-Cr^{III}$. Frec. de la microonda: 9.63 GHz. Ancho de línea: 1.5 mT. Hstrain: (120,120,180) MHz.

Se confirma que el valor para el ZFS local es nulo (o indistinguible de 0), mientras que los valores de g y de la componente anisotrópica de \vec{J} son coincidentes con los que se obtienen de la simulación a partir del $S=2$. Por otro lado, el valor de J_{iso} , de $-1.2 cm^{-1}$ está de

acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética. A raíz de estos resultados, se puede concluir que la presencia del término de orden superior en el ZFS del hamiltoniano de spin para el $S=2$ tiene su origen en la mezcla de los diferentes multipletes, próximos en energía dado el bajo valor de J_{iso} , a través del pequeño pero existente valor de ZFS.

4.2.2 Compuestos donde $M = Fe$. El problema del momento angular orbital.

4.2.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética.

4.2.2.1.1 El hexacianoferrato(III) de tetrafenilfosfonio.

La presencia del fragmento $\{Fe^{III}(CN)_6\}$, en esta serie de compuestos de fórmula $[(NC)_5Fe^{III}(CN-\mu)Ru^{II}L_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^{4+}$, cuyas propiedades espectroscópicas fueron estudiadas en los capítulos anteriores, presenta una dificultad adicional para la interpretación de sus propiedades magnéticas. La misma reside en la existencia de momento angular orbital en el estado fundamental de dicho fragmento. El mismo es un ión d^5 de bajo spin y por lo tanto, si la simetría es octaédrica, su estado fundamental corresponde a un ${}^2T_{2g}$. Al analizar el valor medio del momento angular orbital, a través de sus tres componentes $\langle L_x \rangle$, $\langle L_y \rangle$ y $\langle L_z \rangle$, mediante argumentos de simetría, se encuentra que el elemento de matriz $\langle \Psi_i | L_{x,y,z} | \Psi_j \rangle$ es diferente de cero. Esto se debe a que el producto directo de las representaciones irreducibles bajo las cuales transforman las funciones de onda que describen el estado fundamental y los operadores de momento angular, contiene a la representación totalmente simétrica A_{1g} :

$$\Gamma_i \times \Gamma_L \times \Gamma_j = T_{2g} \times T_{1g} \times T_{2g} = \mathbf{A}_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

En presencia de momento angular orbital, el mismo se mezcla con el momento angular de spin a través del acoplamiento spin-órbita y ya no puede ser ignorado, dado que usualmente provoca comportamientos magnéticos muy diferentes a los que se observan

sólo en presencia de momento angular de spin.¹³⁶ Estos sistemas han sido bastante estudiados, en particular los que poseen Co(II) de alto spin,¹⁵²⁻¹⁵⁶ no obstante ello no hay un formalismo único establecido para la correcta descripción de los mismos. Esto se debe a que ya no es válida la utilización de un hamiltoniano de spin y en principio es necesario considerar el hamiltoniano electrónico completo. Sin embargo esto es muy difícil de implementar y suele conducir a la sobreparametrización del modelo final.

La metodología habitual para el estudio del magnetismo en estos sistemas es considerar únicamente el término fundamental electrónico, ya que en la mayoría de los casos los términos electrónicos correspondientes a estados excitados se encuentran a energías muy elevadas en comparación con la constante de acoplamiento spin-órbita capaz de mezclarlos con el estado fundamental.^{139,156} En el caso del compuesto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, el magnetismo del mismo ha sido extensamente estudiado, principalmente para la sal de potasio y mediante medidas de susceptibilidad magnética y de EPR.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Aún hoy en día, los resultados son bastante controversiales y no otorgan parámetros totalmente consistentes entre sí.

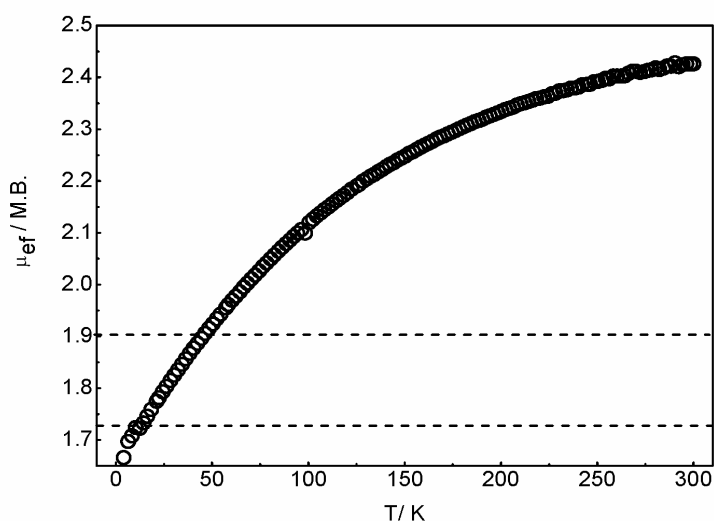


Figura 6. Dependencia del momento magnético efectivo con la temperatura de $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{TFF})_3$ (O). Las líneas punteadas representan la Ley de Curie para un $S=1/2$ con valores de $g = 2.2$ (arriba) y 2 (abajo).

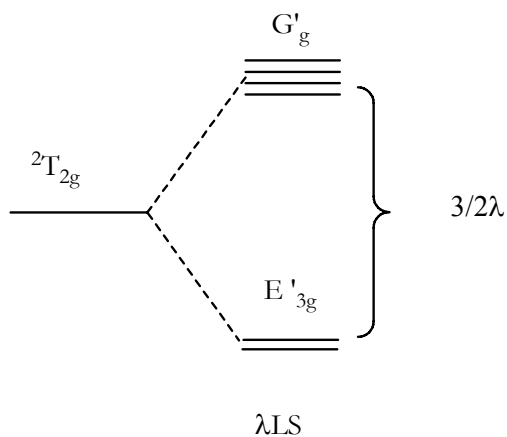
Dado que los sistemas trinucleares cuyo comportamiento magnético ha sido estudiado, contienen este fragmento y son sales de tetrafenilfosfonio, realizamos medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (TFF)₃. Como puede observarse en la figura 6, el comportamiento del momento magnético efectivo se aleja considerablemente del esperado para un sistema de spin puro $S=1/2$, el cual debería seguir fundamentalmente la ley de Curie y permanecer constante con la temperatura.

A partir de esta observación queda claro que no es posible el ajuste de esta curva a través de un hamiltoniano de spin puro. Para el caso de un ión d_5 de bajo spin con configuración ${}^2T_{2g}$ para el estado fundamental y despreciando la interacción con las configuraciones de campo de ligando de estados excitados, el hamiltoniano que describe el sistema es el siguiente:

$$\hat{H} = \lambda \hat{L} \hat{S} + \beta (\kappa \hat{L} + g_c \hat{S}) \bar{H}$$

El primer término corresponde al hamiltoniano de acoplamiento spin-órbita, donde se utiliza la constante de acoplamiento spin-órbita efectiva dentro del término T_{2g} , que está vinculada con la constante monoeléctronica ζ , mediante la relación $\lambda = \frac{\pm \zeta}{2S}$, que para un $S=1/2$, se traduce en $\lambda = \pm \zeta$. El signo “+” se utiliza para configuraciones d con menos de 5 electrones y el signo “-” para configuraciones con más de 5 electrones. En este caso, dado que se utilizará la equivalencia entre una configuración d^1 y una d^5 mediante el formalismo del hueco y dentro del conjunto de funciones de base t_{2g} , el signo de λ es negativo. El segundo término corresponde a la perturbación Zeeman completa, es decir considerando la contribución angular. El factor de reducción κ , da cuenta de la posible covalencia, hecho que hace disminuir la contribución angular al momento magnético total.¹³⁶

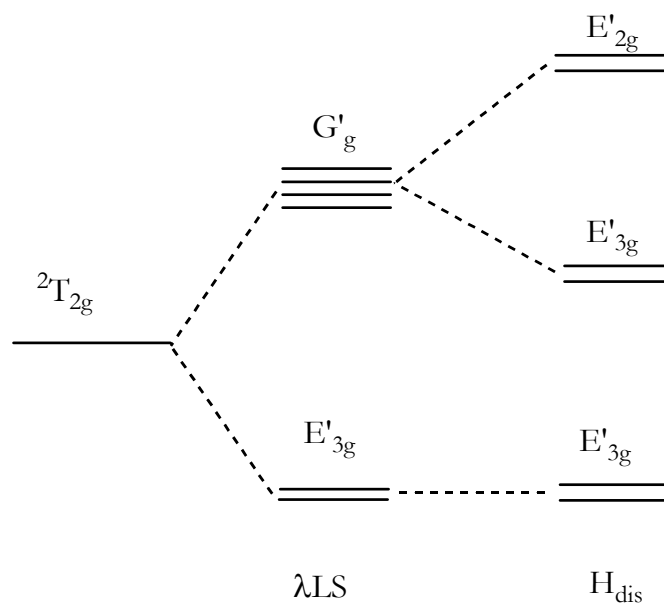
El efecto del acoplamiento spin-órbita sobre el término fundamental ${}^2T_{2g}$ provoca el desdoblamiento del mismo en dos estados, uno, el de menor energía y doblemente degenerado de simetría E'_{3g} , dentro del grupo doble O_h^2 , y el otro de degeneración cuatro, de simetría G'_g separados por una energía de $3/2\lambda$:



Para la correcta simulación de la curva experimental de susceptibilidad magnética es necesario introducir una pequeña distorsión axial, la cual está representada por el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{H}_{\text{dis}} = \frac{\Delta(2 - \hat{L}_z^2)}{3}$$

donde el parámetro Δ representa la magnitud de dicha distorsión, correspondiendo para este caso y dentro del formalismo del hueco, un valor positivo para una elongación axial y uno negativo para una compresión axial. El efecto de esta distorsión es romper la degeneración del término G'_g , dando lugar a dos dobletes de Kramers, E'_{2g} y E'_{3g} (dentro del grupo doble D_{4h}^2). A partir de este resultado se obtiene un diagrama de niveles de energía compuesto por tres dobletes de Kramers, cuya degeneración sólo puede ser modificada por la aplicación de un campo magnético:



La diagonalización del hamiltoniano completo:

$$\hat{H} = \lambda \hat{L} \hat{S} + \beta (\kappa \hat{L} + g_e \hat{S}) \vec{H} + \hat{H}_{dis}$$

expresado en la base de las funciones, $\{ |d_{xy}\alpha\rangle, |d_{xy}\beta\rangle, |d_{xz}\alpha\rangle, |d_{xz}\beta\rangle, |d_{yz}\alpha\rangle, |d_{yz}\beta\rangle \}$, permite obtener las energías de los seis estados involucrados. La simulación de la curva de susceptibilidad magnética se realiza de la misma forma ya explicada en la sección 4.2.1.1, sólo que en este caso, la presencia de la distorsión axial introduce anisotropía al sistema y es necesario hallar los valores de las energías y sus derivadas para todas las orientaciones posibles del campo magnético respecto al eje principal de la molécula. Los detalles de esta implementación se describen en el apéndice 4.

El ajuste de la curva de susceptibilidad magnética que se obtiene es muy satisfactorio (fig.7).

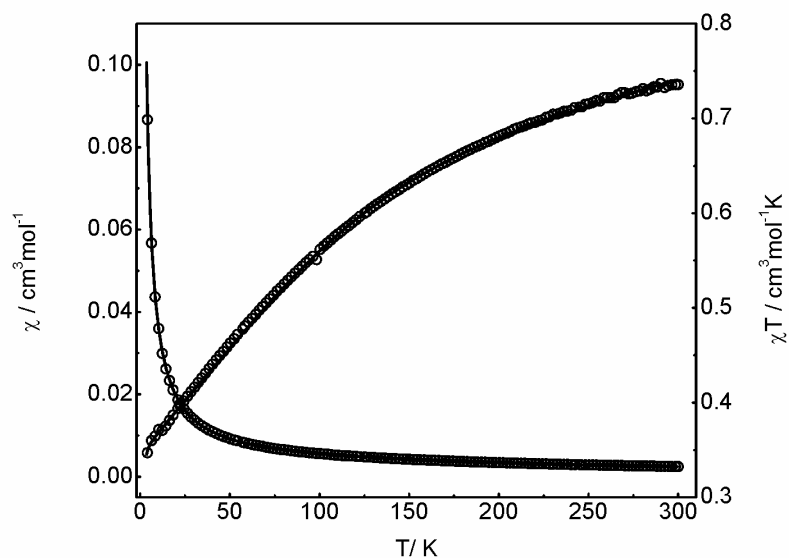


Figura 7. Ajuste de las curvas de χ y χT vs T del compuesto $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{TFF})_3$. (O) valores experimentales, (—) curva simulada. Campo aplicado, 1T.

Los parámetros que se obtienen de este ajuste se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros del hamiltoniano correspondientes al ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética del compuesto $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{TFF})_3$.

λ / cm^{-1}	-123
κ	0.78
Δ / cm^{-1}	233
$\text{TIP} / 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	532

Los mismos se corresponden bien con los parámetros obtenidos por Figgis para la sal de K: $\lambda = -186 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0.73$ y $\Delta = 136 \text{ cm}^{-1}$.^{157,159} La disminución en el valor de λ respecto

al valor para el ión libre ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$) se atribuye a la covalencia presente en el compuesto, la cual también se refleja en el valor de κ menor a 1.

No es sencillo racionalizar la presencia del parámetro de distorsión, el cual es demasiado pequeño para reflejarse en cambios estructurales. No obstante, su inclusión es imprescindible para poder ajustar satisfactoriamente los datos experimentales de susceptibilidad.

La principal aproximación de este modelo es que no se consideran los términos electrónicos excitados de campo ligando, bajo la suposición de que la energía de los mismos es grande en comparación con la constante de acoplamiento spin-órbita. Esto parece ser razonable para el caso del Fe. En cambio, no lo es en el caso del compuesto de Os, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$, donde la constante de acoplamiento spin-órbita es sensiblemente mayor. En este caso es necesario considerar los estados excitados en la interpretación del magnetismo.¹⁶⁰

La manera más completa de determinar el mejor valor para los parámetros involucrados es el análisis conjunto de los datos de susceptibilidad magnética, EPR y espectroscopía electrónica. Esta última técnica es la más adecuada para determinar λ , a través de la energía de la banda intraconfiguracional correspondiente a la transición $E'_{3g} \rightarrow G'_g$. Además, en presencia de distorsión axial, la misma se desdobra permitiendo establecer también el parámetro Δ . Hasta el momento esta banda ha sido sólo determinada en el compuesto de Os, dado que la misma se encuentra en la región del infrarojo cercano no superponiéndose con otras bandas de origen vibracional.¹⁶⁰

Para el caso del compuesto de Fe, y a partir de los valores obtenidos del ajuste de la curva de susceptibilidad magnética esta banda debería encontrarse aproximadamente en 180 cm^{-1} .

A partir de la dependencia de los niveles de energía con el campo magnético aplicado, es posible obtener el valor esperado para las componentes principales del tensor g . Si bien no se ha realizado la medida de EPR para la sal de TFF^+ , los valores reportados en literatura para la sal de K, los cuales poseen alta incerteza según los propios autores, son: $g_x=g_y=2.25$ y $g_z=0.95$.^{161,162} Los valores de g que se obtienen del ajuste de la curva de susceptibilidad magnética, correspondientes a la transición dentro del doblete de Kramers fundamental son: $g_x=g_y=2.57$ y $g_z=1.21$, que coinciden razonablemente con los medidos por EPR.

Se puede concluir que el ajuste realizado para la curva de susceptibilidad magnética, el cual es muy satisfactorio, permite obtener valores para los parámetros del hamiltoniano que describen al sistema, que están de acuerdo con los reportados para la sal de K. Es importante señalar que estos últimos han sido determinados de forma independiente por distintos autores y los resultados no son totalmente consistentes entre sí.¹⁵⁷

4.2.2.1.2 Compuestos de fórmula $Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}$.

En estos compuestos trinucleares, similares estructuralmente a los ya estudiados de Cr, podría esperarse que el sistema sea descrito de forma satisfactoria como dos $S = 1/2$ acoplados a través del hamiltoniano de HDvV. No obstante, a partir de lo ya analizado para el compuesto $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y a la luz de las curvas de susceptibilidad magnética experimentales (fig.8), queda claro que no es así. No es posible realizar un ajuste satisfactorio de las mismas a partir de un hamiltoniano sólo de spin. Esto se debe a la existencia de momento angular orbital en el estado fundamental de los centros de $Fe(III)$ de $S=1/2$. Al igual que para los compuestos mononucleares, este fenómeno ya ha sido observado en sistemas dinucleares acoplados, siendo los más estudiados los compuestos dinucleares de $Co(II)$.¹⁶³⁻¹⁶⁵

Varias metodologías han sido utilizadas para el modelado de las curvas de susceptibilidad de estos sistemas. Desde las más elementales como descontar la componente angular por sustracción de los datos de susceptibilidad de los fragmentos mononucleares,¹⁶⁶ hasta los métodos más complejos donde se desarrolla, mediante el formalismo de operadores tensoriales irreducibles, el hamiltoniano electrónico completo para estos sistemas.¹⁶⁷ Un método intermedio consiste en modelar los dos centros metálicos acoplados mediante el hamiltoniano ya descrito en la sección anterior para el caso mononuclear e introducir un término de acoplamiento de intercambio isotrópico de HDvV.^{164,168} Este tratamiento tiene la limitación de no considerar la contribución angular orbital y por ende anisotrópica en el acoplamiento de intercambio. El riesgo de este modelo es la sobreparametrización, por lo tanto, es necesario ser cauteloso en el momento de elaborar conclusiones a partir del modelado. El hamiltoniano adopta la siguiente expresión general:

$$\hat{H} = \lambda(\hat{L}_1\hat{S}_1 + \hat{L}_2\hat{S}_2) + \beta\kappa(\hat{L}_1 + \hat{L}_2) + \beta g_e(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)\vec{H} + \hat{H}_{dis1} + \hat{H}_{dis2} + J\hat{S}_1\hat{S}_2$$

Donde \hat{H}_{dis} corresponde a la distorsión axial respecto a la geometría octaédrica y posee la misma expresión que en la sección anterior. Los índices 1 y 2 corresponden a los dos centros metálicos. Se puede observar que el último término es el único que introduce la interacción entre ambos centros de spin. Antes de presentar los resultados que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética, se analiza cual es el efecto que provocan la presencia simultánea de los términos de distorsión, acoplamiento spin-órbita y de interacción isotrópica entre los dos centros metálicos.

Si se considera la presencia de la distorsión axial, que en el caso particular de estos compuestos reduce la simetría O_h a una simetría D_4 , el término fundamental se desdobra de la siguiente forma:

$${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2B_2 + {}^2E$$

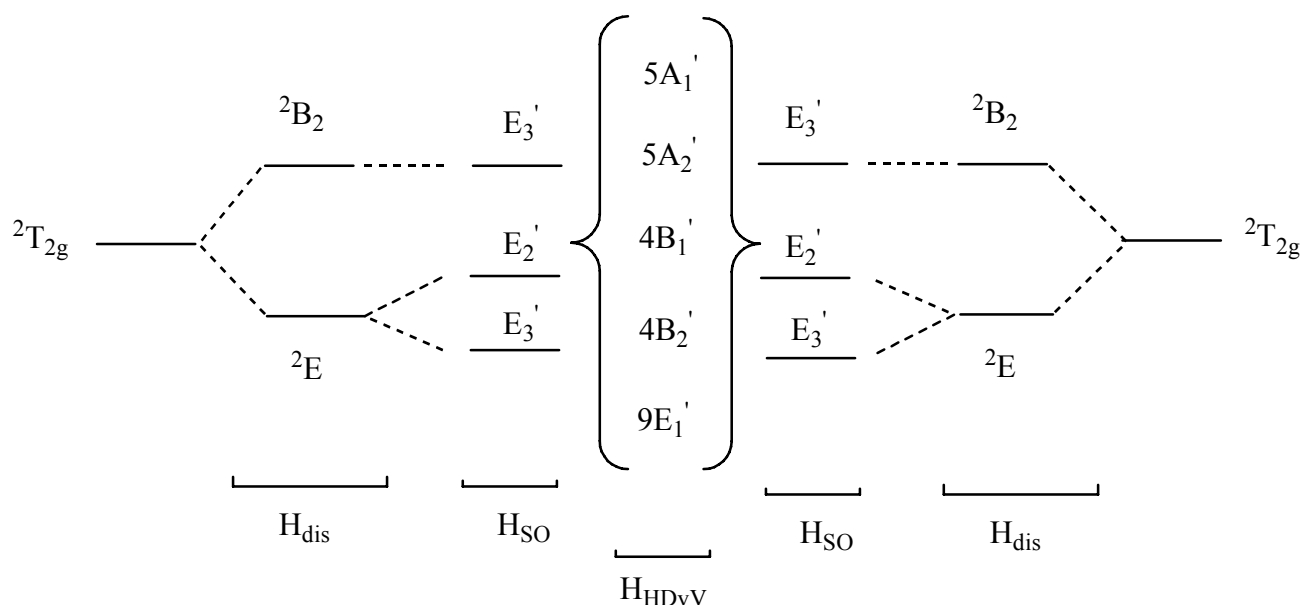
La presencia del acoplamiento spin-órbita determina los siguientes términos bajo las representaciones irreducibles del grupo doble D_4^2 :

$$\begin{aligned} {}^2B_2 &\rightarrow E_3' \\ {}^2E &\rightarrow E_2' + E_3' \end{aligned}$$

Por lo tanto la acción combinada de la distorsión axial y el acoplamiento spin-órbita, desdobra el término fundamental en tres dobletes de Kramers. Esto es lo que se había observado ya en la sección anterior. La presencia del término de interacción entre los dos centros de spin genera el patrón definitivo de desdoblamiento de energía para estos sistemas acoplados. El mismo está dado por el producto directo de las representaciones irreducibles correspondientes a cada centro metálico:

$$\begin{pmatrix} E_2' \\ E_2' \\ E_3' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_2' \\ E_2' \\ E_3' \end{pmatrix} = 4(E_2' \times E_2') + 4(E_2' \times E_3') + (E_3' \times E_3') = 5A_1' + 5A_2' + 4B_1' + 4B_2' + 9E_1'$$

Por lo tanto se obtienen 18 singuletes y 9 dobletes:



La distribución de los mismos estará dada por el signo y la magnitud relativa de Δ , λ y J . Es importante señalar, que a diferencia de lo que ocurre por la acción del HDvV sobre un par de $S = \frac{1}{2}$ ineractantes, donde se obtiene un singulete y un triplete, en este caso no se obtienen tripletes. Esto se debe a la presencia de la interacción spin-órbita que desdobra los tripletes en un singulete y un doblete de Kramers.

Una vez analizado el desdoblamiento de los niveles de energía, se presentan los resultados del ajuste de las curvas experimentales de susceptibilidad magnética, medidas para las sales de tetrafenilfosfonio, a partir del hamiltoniano descrito líneas arriba (fig 8). La implementación del ajuste sigue los mismos lineamientos ya descritos en la sección anterior.

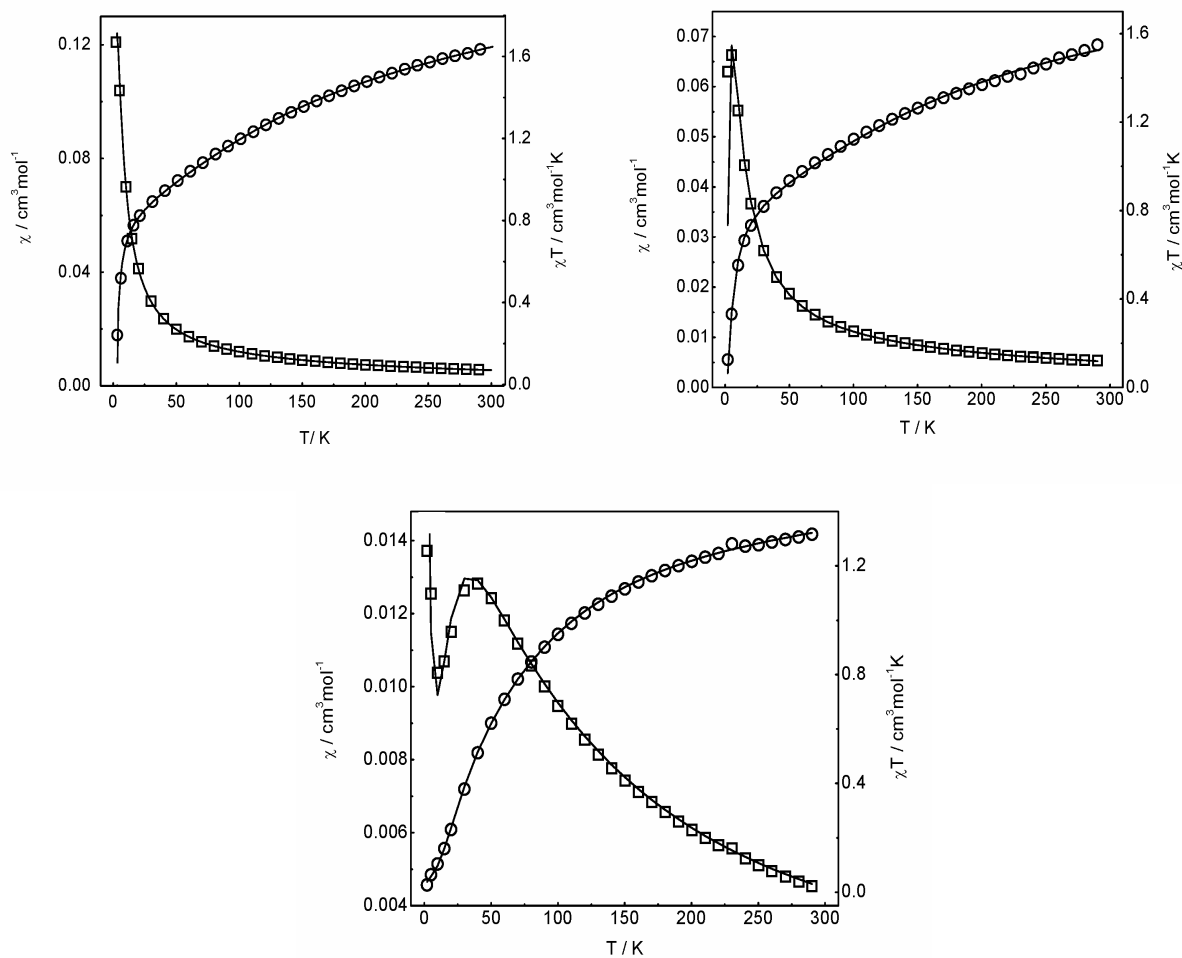


Figura 8. Dependencia de χ y χT con la temperatura para los compuestos $Fe^{III}-Ru^{II}L_4-Fe^{III}$. Arriba: Izq., $L=$ piridina, Der., $L=4-t$ -butilpiridina. Abajo: $L=4$ -dimetilaminopiridina. (O), χT exp., (\square) χ exp., (—) curvas simuladas. Campo aplicado, 1T.

Los parámetros que se obtienen se encuentran detallados en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros del hamiltoniano que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad experimentales de los compuestos $Fe^{III}-Ru^{II}L_4-Fe^{III}$.

compuesto	λ / cm^{-1}	Δ / cm^{-1}	κ	J / cm^{-1}	TIP / cm^3mol^{-1}
$\{Fe^{III}-Ru^{II}(Py)_4-Fe^{III}\}$	-298	-907	0.38	-3.1	1175×10^{-6}
$\{Fe^{III}-Ru^{II}(t-Bupy)_4-Fe^{III}\}$	-351	-708	0.44	-6.6	676×10^{-6}
$\{Fe^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}\}^a$	-134	-172	0.44	-49	633×10^{-6}

^a Para el ajuste de los puntos de muy baja T fue necesario incorporar un 7% de fracción desacoplada paramagnética con un $g=2$.

A partir de los parámetros obtenidos, se observa que los dos centros de Fe(III) están acoplados antiferromagnéticamente, aumentando la magnitud de la constante J con la basicidad de las piridinas coordinadas al Ru(II) central.

Resulta sorprendentemente grande el valor que adopta J para el compuesto $Fe^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}$ si consideramos las dimensiones del puente diamagnético que media la interacción. El signo negativo de J, se explica en los mismos términos que el análisis del magnetismo en los compuestos de Cr de la sección 4.2.1. Es decir, la interacción entre los orbitales de simetría E de los Fe terminales con los orbitales π de los cianuros puente y los orbitales de simetría E en el Ru central, es la responsable de crear el camino para el superintercambio entre los orbitales magnéticos centrados en los Fe. La progresión en los valores de J, se puede explicar, al igual que se hizo para los compuestos de Cr(III), en términos de la expresión derivada para la contribución antiferromagnética al J por Hoffman. En este caso, se puede aproximar el parámetro ΔE , directamente como la separación de los potenciales redox para la primera y segunda reducción que ocurren sobre

los Fe(III). Esto es posible dado que, tal como se discutió en el capítulo 1, ambos procesos de reducción están centrados en los orbitales de simetría E que corresponden a la suma y a la resta de los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) de los Fe. La separación en energía de estos orbitales es precisamente el parámetro ΔE de la expresión para el J_{AF} . La figura 9 muestra la muy buena correlación existente entre el módulo de J y $\Delta E_{1/2}$ para esta serie de compuestos.

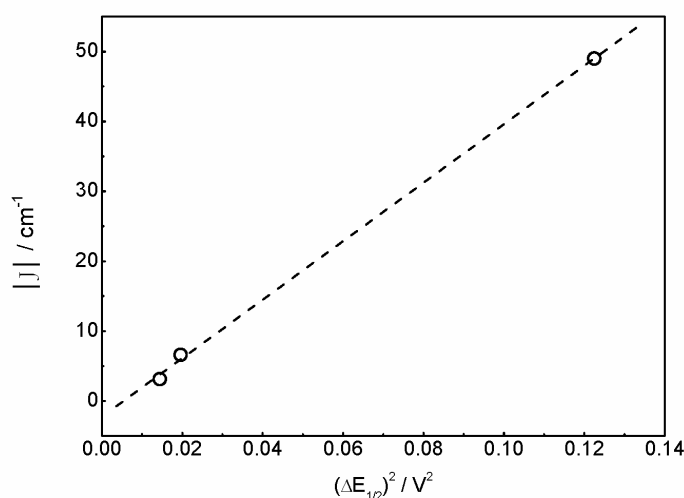


Figura 9. Correlación entre el ΔE° en metanol de los procesos de reducción sobre los Fe y la magnitud de J, en la serie de compuestos $Fe^{III}-Ru^{II}L_4-Fe^{III}$.

Esta correlación demuestra que el valor de la constante isotrópica J está controlada por la magnitud del desdoblamiento de los potenciales redox correspondientes a los procesos de reducción $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$, y por lo tanto modulada por los mismos factores ya discutidos en los primeros capítulos. Básicamente, el aumento del grado de mezcla entre el fragmento central de Ru(II) y los Fe(III) terminales promueve un aumento de la constante J. La estimación de la magnitud de esta constante J a partir de la mencionada expresión de Hoffman, da como resultado valores de J de aproximadamente -3, -4 y -20 cm^{-1} que dentro del marco semicuantitativo del modelo aparecen como satisfactorios.

Es interesante detenerse en el comportamiento del parámetro Δ , el cual describe el tipo de distorsión axial respecto a la geometría octaédrica y la magnitud de la misma. El

hecho de que este parámetro (equivalente para ambos centros de Fe(III) debido a la simetría que poseen estos compuestos) sea negativo, refleja algo que ya era conocido, el electrón impar está alojado en los orbitales degenerados (d_{xz} , d_{yz}) de simetría E y por lo tanto el desdoblamiento del término ${}^2T_{2g}$ por efecto de la distorsión deja al término 2E como el de menor energía. Los valores de Δ , disminuyen con la basicidad de las piridinas coordinadas al Ru y por lo tanto con el incremento de densidad electrónica sobre los cianuros puente. El cambio importante en la magnitud de este parámetro se corresponde con el cambio en la basicidad de la DMApy en comparación con la Py y la 4-*t*-Bupy (cap. 1).

Respecto a los factores de reducción κ hallados, los mismos son bastante más chicos que el que se encuentra en el hexacianoferrato(III), lo que refleja la mayor covalencia existente, principalmente por la interacción con el Ru central a través de los cianuros puente. La mayor interacción en el compuesto que posee DMApy probablemente sea la responsable de la importante disminución en el valor de λ respecto del valor en el ión libre.

En estos sistemas es posible extraer los valores de J a partir de los datos de baja T de la curva de susceptibilidad magnética experimental, siempre que el mismo sea pequeño respecto a la perturbación provocada por el acoplamiento spin-órbita. Sin embargo esto es válido únicamente cuando el doblete de Kramers, producto del desdoblamiento por acoplamiento spin-orbita del término ${}^2T_{2g}$, está bien separado en energía del cuadruplete de mayor energía.¹⁶⁹ Si esto ocurre, entonces el sistema se puede analizar como un S=1/2 efectivo y modelarse mediante un HDvV. Debido a los valores elevados de Δ respecto a λ , no ocurre esto en los compuestos analizados en esta sección. Los niveles de energía más relevantes para la descripción de la curva de susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, están constituidos por dos singuletes y un doblete de Kramers como se muestra en la figura 10.

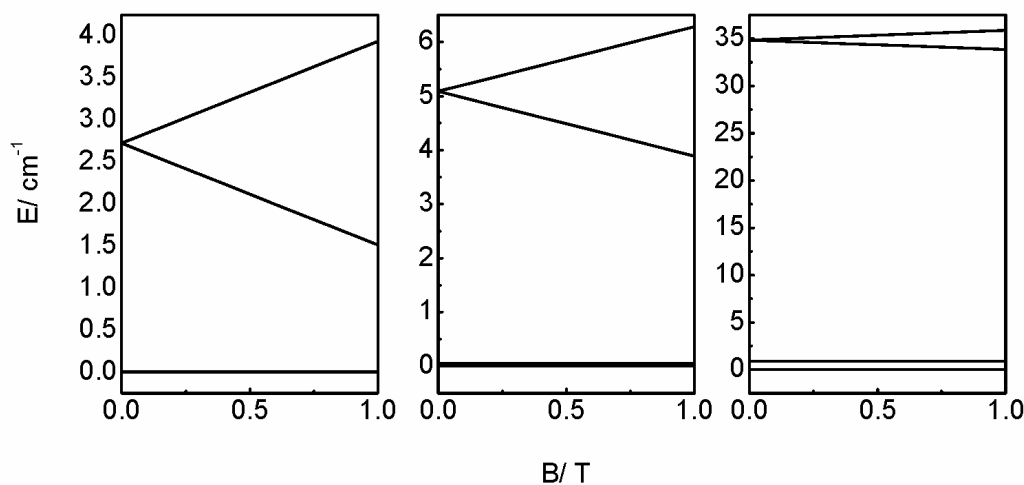


Figura 10. Niveles de energía poblados a baja T (<50 K) en función del campo magnético aplicado (B) para los compuestos $Fe^{III}-Ru^{II}L_4-Fe^{III}$. De izq. a der.: L=piridina, 4-*t*-butilpiridina y 4-dimetilaminopiridina.

A temperaturas menores que 50K, y a 1 Tesla de campo magnético aplicado, condición experimental en que se midieron las curvas de susceptibilidad, estos niveles son los únicos que están poblados, siendo menor al 1% la población del siguiente nivel superior en energía. Este sistema se puede interpretar como dos $S=1/2$ efectivos, acoplados antiferromagnéticamente donde el triplete posee un alto valor de ZFS. Esta situación surge debido a la presencia simultánea de la distorsión y el acoplamiento spin-órbita. Sólo en ausencia de alguna de ellas el sistema a baja temperatura presenta un esquema de niveles de energía compatible con el de dos $S=1/2$ efectivos acoplados antiferromagnéticamente. Esto sería un singulete y un triplete a mayor energía. La descripción de estos sistemas a baja temperatura, como dos $S=1/2$ efectivos con alto ZFS en el triplete, sugiere la ausencia de transiciones de EPR en banda X. Efectivamente, no fue posible observar señal de EPR en banda X para estos compuestos.

Con el fin de evaluar la aproximación realizada al no considerar la contribución anisotrópica en la interacción magnética, se realizó el cálculo de J mediante DFT utilizando el formalismo de “Broken Symmetry”, el cual sólo tiene validez para un hamiltoniano de HDvV isotrópico. El mismo se llevó a cabo para el compuesto, $Fe^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}$, utilizando la geometría determinada por rayos X. El valor de J que se obtiene del cálculo es

$J_{\text{calc}} = -45 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ que concuerda con el obtenido a partir de las medidas de susceptibilidad magnética. La figura 11 muestra los orbitales magnéticos correspondientes.

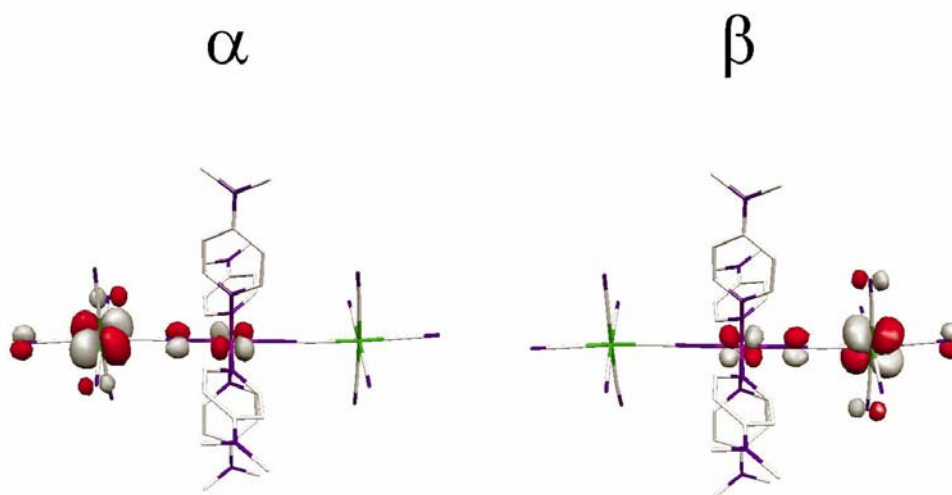


Figura 11. Orbitales correspondientes que surgen del cálculo de DFT-Broken Symmetry para el compuesto $Fe^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}$.

Debido a que en este caso los orbitales magnéticos en ambos centros corresponden al par degenerado (d_{xz} , d_{yz}), los orbitales correspondientes que se obtienen son alguna de las posibles combinaciones entre ellos. En este caso son: el orbital d_{xz} de uno de los Fe y el d_{yz} del otro, por lo tanto el solapamiento de los mismos no es de utilidad en el análisis. Queda claro que es este par de orbitales de simetría E los que se mezclan a través del Ru central para dar lugar a la interacción antiferromagnética. La importante contribución del Ru central es responsable del elevado valor de J que se obtiene.

A modo de resumen, se puede decir que pese a la aproximación realizada al no considerar la componente orbital en la interacción magnética entre los dos centros de Fe(III) portadores de momento angular orbital, el modelo utilizado describe adecuadamente el magnetismo de esta serie de compuestos $Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}$, siendo compatible la misma con la información espectroscópica y electroquímica analizada en los primeros capítulos.

4.2.3 Compuesto de fórmula $Cr^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}$.

En esta sección se presenta la curva de susceptibilidad magnética y su análisis para el compuesto trinuclear asimétrico $Cr^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}$. Este posee un centro de $Fe(III)$ que presenta momento angular orbital. El modelado de la susceptibilidad magnética fue realizado a partir de un hamiltoniano de spin puro ya que el mismo permitió un ajuste satisfactorio de la medida experimental.

Este compuesto se puede representar como dos centros de spin, $S=3/2$ y $S=1/2$, acoplados a través del fragmento central diamagnético de $Ru(II)$, como ya se hizo en las secciones precedentes. Debido a la interacción existente entre los orbitales de simetría E de ambos centros metálicos con los orbitales de la misma simetría del centro de $Ru(II)$, ya analizada en los primeros capítulos, es de esperar que exista interacción de intercambio isotrópica de naturaleza antiferromagnética entre los centros de $Fe(III)$ y $Cr(III)$. Efectivamente, esto es lo que se observa a partir de la curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura medida para la sal de tetrafenilfosfonio de este compuesto. Esta observación no es más que una extensión del comportamiento que se observa en los compuestos simétricos de Fe y Cr . El hamiltoniano de spin utilizado para el ajuste de la curva de susceptibilidad magnética es el siguiente:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + \beta(\hat{S}_1\vec{g}_1 + \hat{S}_2\vec{g}_2)\vec{H}$$

El ajuste se llevó a cabo de la manera ya descrita en la primera sección del capítulo y que se detalla en el apéndice 4. El mismo, junto con la curva experimental se muestra en la figura 12.

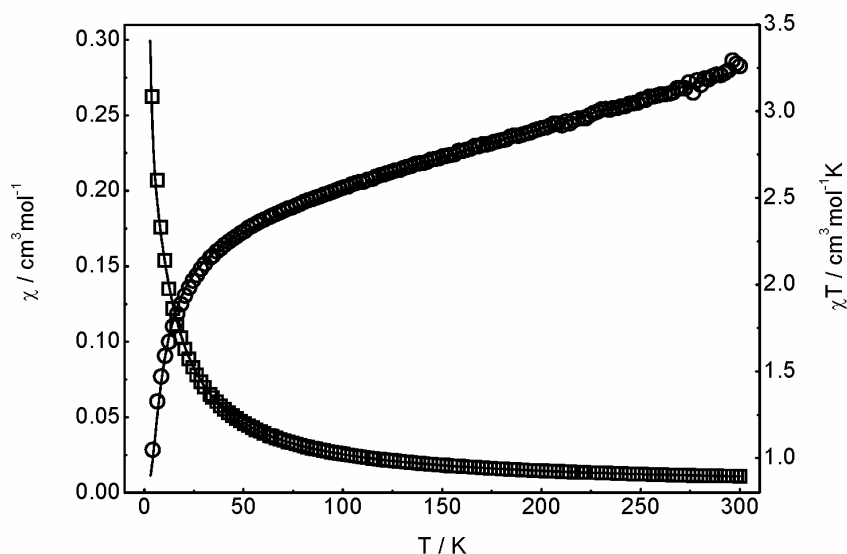


Figura 12. Dependencia de χ y χT con la temperatura para el compuesto $Fe^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Cr^{III}$. (O) χT exp., (□) χ exp., (—) curvas simuladas. Campo aplicado, 1T.

Los parámetros del hamiltoniano de spin que se obtienen son los siguientes:

$$g_{Cr} = 1.96 \quad g_{Fe} = 2.31 \quad J = -2.5 \text{ cm}^{-1}$$

Es necesario incluir un TIP de $320 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este alto valor para el TIP, en relación a los obtenidos para los compuestos simétricos junto con el valor de 2.31 para el g_{Fe} , es posible que esté dando cuenta de la contribución angular del Fe(III) de forma fenomenológica. El valor que se obtiene para la constante de acoplamiento isotrópica J es comparable al que se observa en el compuesto simétrico de Cr. A partir de este resultado, se hace evidente que la asimetría en las diferencias de energía entre los orbitales magnéticos de los metales terminales (capítulo 3) y los orbitales llenos del centro metálico puente, es la responsable del pequeño valor de J .

En resumen, hemos observado que en estos compuestos trinucleares, el puente diamagnético $\{Ru^{II}L_4\}$, acopla de forma antiferromagnética los centros metálicos portadores de spin terminales, debido a la interacción extendida del sistema π , $\{M^{III}-CN-Ru^{II}-NC-M^{III}\}$ mediante los orbitales de simetría E. La magnitud del acoplamiento está

modulada por el grado de mezcla de los metales terminales con el centro de Ru(II), el cual fue analizado en el capítulo 3.

4.3 Compuestos de fórmula $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}$.

En esta sección se estudiarán las propiedades magnéticas de los compuestos trinucleares de fórmula $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}$. La principal característica de los mismos es que el fragmento central, posee al centro metálico Ru en estado de oxidación III, lo que lo convierte en un ión d^5 de bajo spin y por lo tanto poseedor de un $S=1/2$. Esto proporciona una vía de interacción magnética entre los centros metálicos adyacentes mediada directamente por el puente cianuro que no estaba presente en los compuestos de Ru(II).

4.3.1 El compuesto $Co^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$. El “monómero” de Ru(III).

4.3.1.1 Susceptibilidad magnética.

Dado que el Co(III) es un ión d^6 de bajo spin, el mismo posee un $S=0$. Por lo tanto el compuesto $Co^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$ a los fines del comportamiento magnético se puede considerar como un monómero de $S=1/2$, dado que el Ru(III) posee dicho valor de spin total. Al igual que en el caso del hexacianoferrato(III), este compuesto tiene configuración d^5 de bajo spin y por lo tanto su estado fundamental ${}^2T_{2g}$ bajo simetría octaédrica, posee momento angular orbital. No obstante, y a diferencia de lo que se observa en el compuesto $[Fe(CN)_6](TFF)_3$, la curva de susceptibilidad magnética no se aleja demasiado del comportamiento esperado para un $S=1/2$ sin componente orbital. Esto se debe fundamentalmente a que este centro de Ru(III) se encuentra en un entorno con una fuerte distorsión axial, que lo hace pertenecer al grupo puntual de simetría D_4 , como se viera en los primeros capítulos. Esta distorsión enmascara la presencia del momento orbital como veremos enseguida. No obstante esto, se realizó el ajuste de la curva experimental de

susceptibilidad magnética, medida para la sal de TFF^+ , mediante el mismo hamiltoniano descrito en la sección 4.2.2.1.1. Los resultados del mismo se muestran en la figura 13.

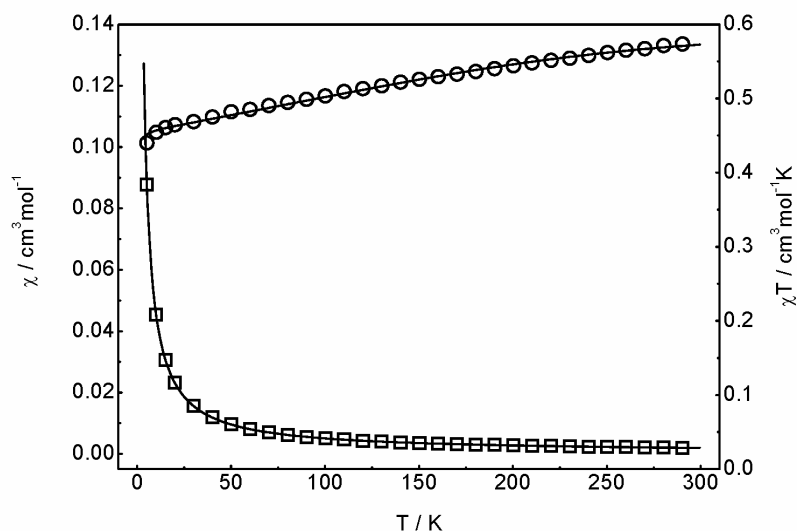


Figura 13. Dependencia de χ y χT con la temperatura para el compuesto $Co^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$. (O), χT exp., (\square), χ exp., (—), curvas simuladas. Campo aplicado, 1T.

Los parámetros que se obtienen del ajuste son los siguientes:

$$\lambda = -594 \text{ cm}^{-1} \quad \kappa = 0.61 \quad \Delta = -1908 \text{ cm}^{-1}$$

Se puede observar el alto valor de la distorsión axial, cuyo signo negativo indica que el término 2E es el de menor energía, es decir que el electrón desapareado se encuentra en los orbitales de simetría E tal como se había establecido en el capítulo 2. El valor de κ y el de λ , apreciablemente inferior al del ión libre ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$),¹³⁹ indican un importante grado de covalencia, hecho que se vincula con la fuerte interacción π del Ru(III) con las DMApy. A partir de estos parámetros se obtiene un patrón de niveles de energía para el desdoblamiento del término ${}^2\Gamma_{2g}$ como el que se muestra en la figura 14.

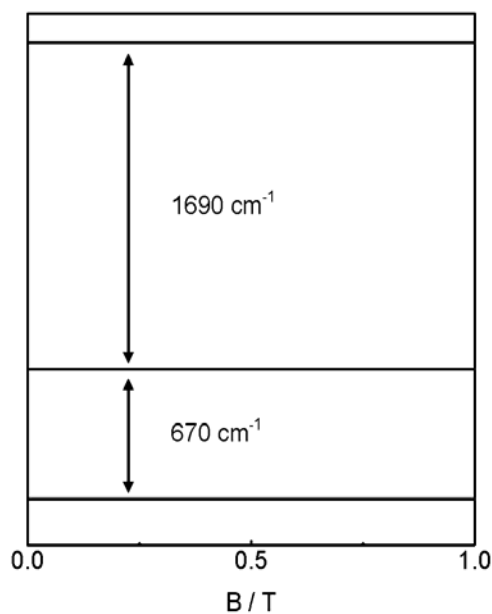


Figura 14. Niveles de energía provenientes del desdoblamiento del término ${}^2T_{2g}$ por acción del acoplamiento spin-órbita y la distorsión axial en el compuesto $Co^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$.

Este diagrama, establece que a 290 K, sólo un 3% de la población se encuentra en el primer doblete de Kramers excitado. Esto justifica claramente, porqué la curva de χT varía muy ligeramente con la T y posee un comportamiento muy similar al esperado para un $S=1/2$ sin contribución orbital. Esto se puede verificar al ajustar la curva experimental (fig. 15) a partir de un hamiltoniano para un $S=1/2$ como el siguiente:

$$\hat{H} = \beta \vec{g} \hat{S} \vec{H}$$

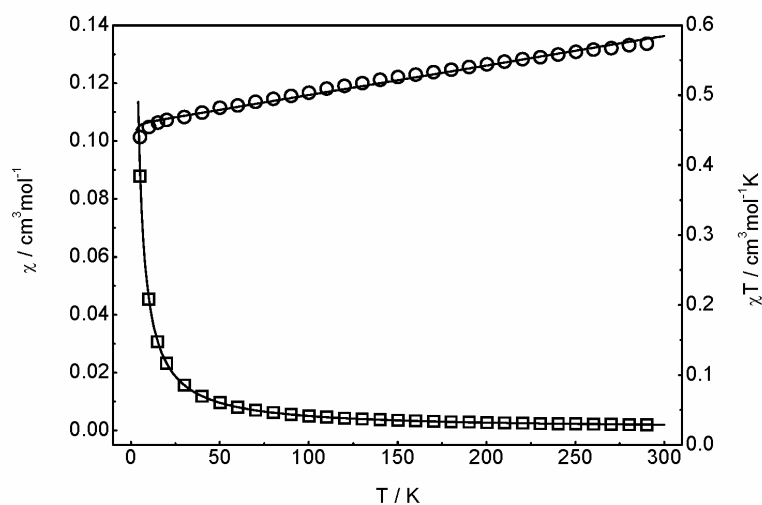


Figura 15. Dependencia de χ y χT con la temperatura para el compuesto $Co^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$. (O) χT exp., (\square) χ exp., (—) curvas simuladas con un hamiltoniano puro de spin. Campo aplicado, 1T.

Los parámetros que se obtienen de este ajuste son: $g=2.21$ y $TIP = 422 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Es decir, que la fracción de momento angular orbital residente en el centro de Ru(III) se puede contemplar fenomenológicamente con un valor de g isotrópico de 2.21 y una pequeña contribución en forma de TIP. Utilizaremos este último resultado en el análisis de los compuestos trinucleares que contienen el fragmento $\{Ru^{III}(DMApy)_4\}$.

4.3.2 Compuestos de fórmula $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$.

4.3.2.1 Susceptibilidad magnética.

Los compuestos asimétricos de fórmula, $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Co^{III}$, al poseer el centro diamagnético de Co(III) con $S=0$, permiten estudiar la naturaleza de la interacción magnética entre el otro metal terminal, portador de un $S \neq 0$ y el centro de Ru(III), que posee un $S=1/2$ y que están vinculados por el cianuro puente. Las curvas de susceptibilidad magnética experimentales, medidas como en todos los casos, a partir de las sales de TFF⁺,

muestran un comportamiento diferente según sea M, Cr o Fe como se puede apreciar en la figura 16.

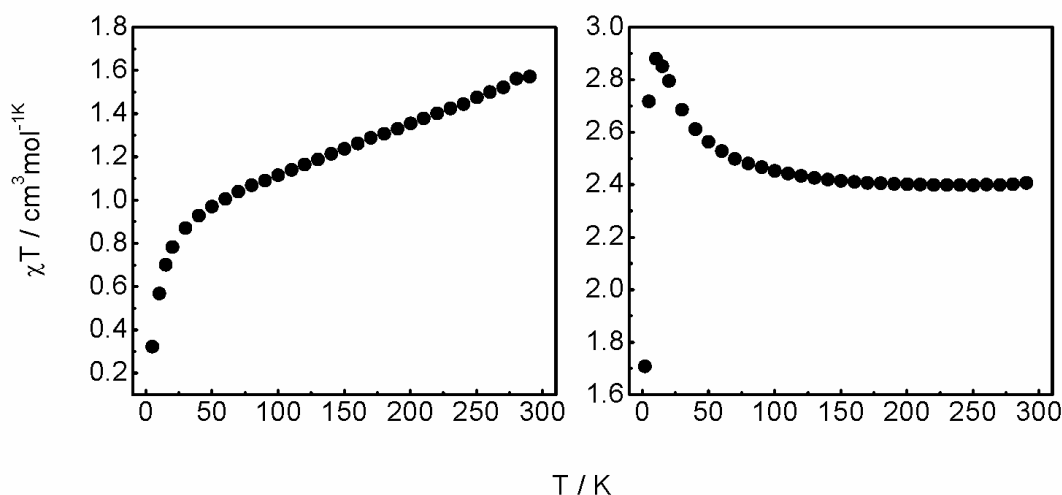


Figura 16. Dependencia de χT con la temperatura de los compuestos $M^{III}-Ru^{III}(\text{DMApy})_4\text{-Co}^{III}$. $M = \text{Fe}$ (izq.), Cr (der.). Campo magnético aplicado, 1T.

El comportamiento que se observa en la curva del “dímero” $\{\text{Fe}^{III}\text{-Ru}^{III}\}$, es típico de la presencia de interacción antiferromagnética entre ambos centros de spin, como ya se discutió en las secciones anteriores. El alto valor que adopta χT a 290 K, de aproximadamente $1.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, muy por encima del esperado para dos $S=1/2$ no interactuantes, con $g=g_e$, de $0.75 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, indica la existencia de un TIP apreciable y/o valores de g superiores al g_e . A diferencia del “dímero” $\{\text{Fe}^{III}\text{-Ru}^{III}\}$, el comportamiento que se observa para el “dímero” $\{\text{Cr}^{III}\text{-Ru}^{III}\}$, es característico de la presencia de interacción ferromagnética entre ambos centros de spin. El máximo que se alcanza a una T de 10 K en χT de $2.88 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ se encuentra próximo al valor de $3.00 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, correspondiente a un $S=2$ con $g=g_e$, consecuente con el S total esperado para el acoplamiento ferromagnético de un $S=3/2$ con un $S=1/2$.

Para el ajuste de ambas curvas de susceptibilidad magnética se utilizó el mismo hamiltoniano de spin utilizado en la sección 4.2.3:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + \beta(\hat{S}_1\vec{g}_1 + \hat{S}_2\vec{g}_2)\vec{H}$$

Mediante la metodología ya descrita, se ajustaron las curvas experimentales a las simuladas (fig. 17), obteniéndose los parámetros que se muestran en la tabla 6.

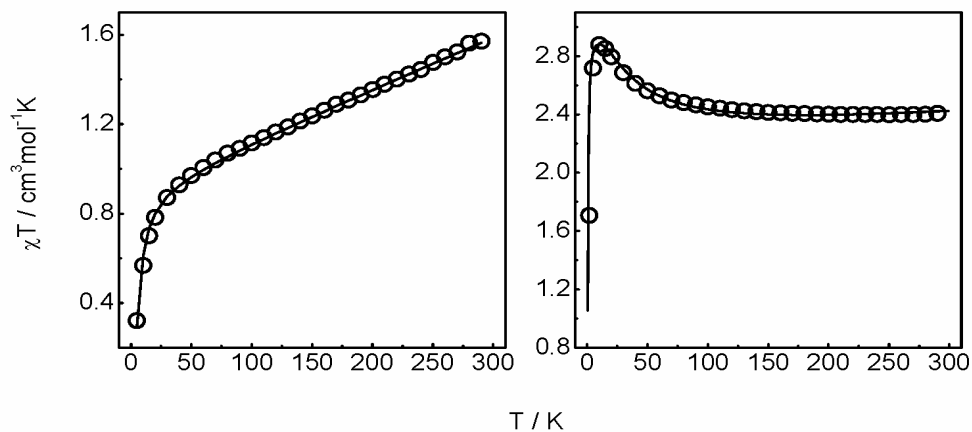


Figura 17. Ajuste de la dependencia de χT con la temperatura de los compuestos $M^{III}-Ru^{III}(\text{DMApy})_4-\text{Co}^{III}$. $M = \text{Fe}$ (izq.), Cr (der.). (O) exp. (—) simul. Campo magnético aplicado, 1T.

Tabla 6. Parámetros del hamiltoniano de spin que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad experimentales de los compuestos $M^{III}-Ru^{III}(\text{DMApy})_4-\text{Co}^{III}$.

compuesto	g_M isotrópico	g_{Ru} isotrópico	J / cm^{-1}	TIP / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\{\text{Fe}^{III}-\text{Ru}^{III}(\text{DMApy})_4-\text{Co}^{III}\}$	2.20	2.20	-4.1	231×10^{-5}
$\{\text{Cr}^{III}-\text{Ru}^{III}(\text{DMApy})_4-\text{Co}^{III}\}$	1.94	2.05	8.6	641×10^{-6}

Los valores en módulo de J , son moderados, de unos pocos cm^{-1} , pero se encuentran en el rango habitual de los que se observan para centros metálicos acoplados a

través de un puente cianuro.⁴⁵ Son muy escasos los ejemplos que se encuentran en la literatura donde el Ru(III) es uno de los dos centros metálicos que se acoplan magnéticamente a través del cianuro.^{170,171} Los valores de g que se obtienen son similares a los hallados para los compuestos de Ru(II). En particular los valores de g para el Ru(III) son similares al que se halla en el “monómero”. El alto valor de TIP encontrado en el caso del compuesto $\{Fe^{III}-Ru^{III}\}$ puede estar relacionado con la presencia de momento angular orbital en el centro de Fe(III) el cual no hemos considerado debido al satisfactorio ajuste que se obtiene mediante el hamiltoniano de spin puro.

La característica más sobresaliente que se observa en estos compuestos es el cambio en la naturaleza de la interacción de intercambio isotrópico al ser Fe o Cr el metal que se acopla con el Ru(III) central. Este comportamiento se puede interpretar una vez más, en términos de las reglas enunciadas por Goodenough-Kanamori en relación a la ortogonalidad o no de los orbitales magnéticos interactuantes. A partir de la información espectroscópica que surge del análisis del espectro electrónico de estos compuestos (cap. 2), se puede relacionar el signo del parámetro J con la naturaleza del orbital magnético centrado en el Ru(III). Como ya se ha discutido, el electrón impar en el Ru(III) puede estar ubicado en el orbital d_{xy} de simetría B_2 o en el par degenerado (d_{xz}, d_{yz}) de simetría E . Dependiendo de la capacidad π aceptora del metal terminal y de la capacidad aceptora del medio, queda establecida la configuración electrónica sobre el Ru(III). En el caso del compuesto $Cr^{III}-Ru^{III}-Co^{III}$, el orbital magnético del Ru(III) es el d_{xy} . Este orbital es estrictamente ortogonal a los orbitales π de los cianuros puente, de simetría E , los cuales median la interacción entre los centros metálicos adyacentes. Como consecuencia de esto, se observa un comportamiento ferromagnético en la interacción entre los centros de spin, Cr(III) y Ru(III).

A diferencia del compuesto con Cr y tal como se desprende de la observación experimental, la interacción antiferromagnética en el caso del compuesto $Fe^{III}-Ru^{III}-Co^{III}$ se debe a que el orbital magnético del Ru(III) corresponde en este caso al par degenerado (d_{xz}, d_{yz}), de simetría E , el cual interactúa a través de los orbitales π del cianuro puente con el orbital magnético del Fe(III), que también corresponde al par degenerado (d_{xz}, d_{yz}). La existencia de solapamiento no nulo entre ambos orbitales magnéticos, establece el signo negativo de J .

La posibilidad de que cambie el orbital magnético centrado en el Ru(III) surge de la competencia entre la capacidad π donora de las DMApy ecuatoriales que son las únicas que

interactúan con el orbital d_{xy} y la capacidad π aceptora del metal adyacente (Cr(III) o Fe(III) en este caso) la cual controla la densidad electrónica sobre los orbitales π del cianuro puente que son los que interactúan con los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) del Ru(III).

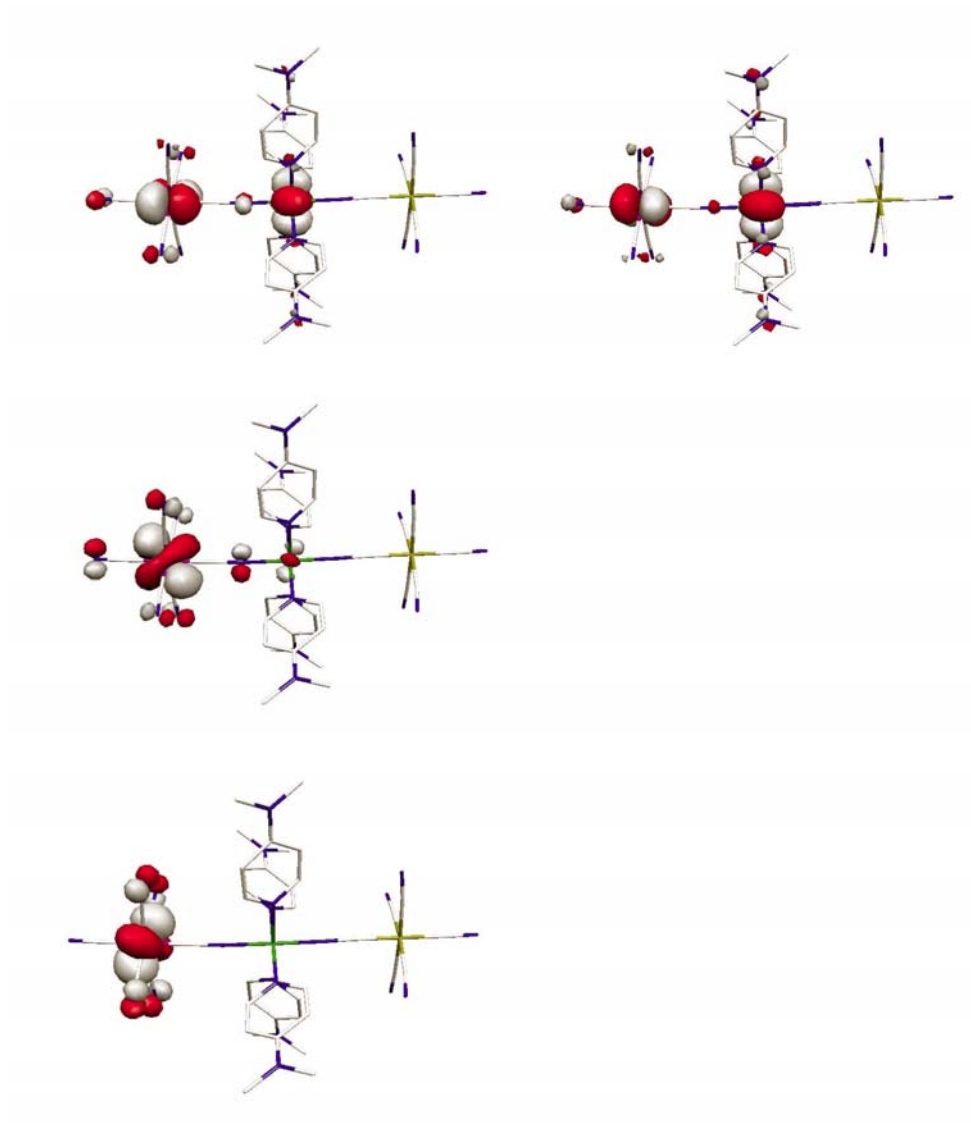


Figura 18. Orbitales naturales con ocupación simple que surgen del cálculo de DFT (B3LYP/LanL2DZ) no restringido de máxima multiplicidad de spin del compuesto $Cr^{III}-Ru^{III}-Co^{III}$.

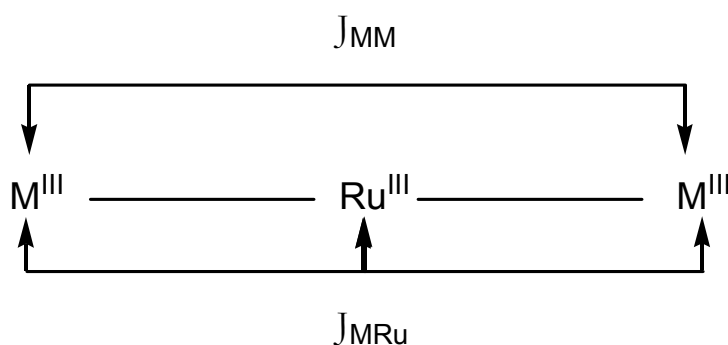
Para el caso del compuesto $Cr^{III}-Ru^{III}-Co^{III}$, fue posible realizar el cálculo de J mediante DFT-Broken Symmetry. El mismo se realizó utilizando la geometría de rayos X

del compuesto relacionado de Fe. Para lograr la descripción adecuada de los orbitales magnéticos fue necesario incorporar cargas puntuales en el cálculo, tal como se describió en el capítulo 2. El valor de J que se obtiene es $J_{\text{calc}} = 8 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ que concuerda de forma muy satisfactoria con el valor experimental que surge de las medidas de susceptibilidad magnética. El signo positivo de este parámetro se corresponde con la ortogonalidad de los orbitales magnéticos de los centros de spin. La figura 18 muestra los orbitales naturales con ocupación simple. A partir de los mismos se observa que los OM con ocupación simple que involucran al Cr y al Ru están compuestos por orbitales en cada centro ortogonales entre sí.

4.3.3 Compuestos de fórmula $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}$.

4.3.3.1 Susceptibilidad magnética.

Una vez estudiado el comportamiento magnético de los “dímeros” $\{M^{III}-Ru^{III}\}$, se analiza en esta sección qué ocurre en el caso de los compuestos trinucleares simétricos, $\{M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}\}$, con $M=Cr$ y $M=Fe$. En estos, a diferencia de los estudiados en la sección anterior, existen dos tipos de interacciones de intercambio entre los centros metálicos. Esto se debe a que ahora los tres centros metálicos que componen el compuesto trinuclear de configuración lineal poseen $S \neq 0$. En el siguiente esquema se muestran las dos posibles interacciones entre los centros de spin:



El hamiltoniano de spin correspondiente a un sistema de esta naturaleza, y adecuado para la interpretación de la susceptibilidad magnética es el siguiente:

$$\hat{H} = -2J_{M-Ru} \left(\hat{S}_{M1} \hat{S}_{Ru} + \hat{S}_{M2} \hat{S}_{Ru} \right) - 2J_{M-M} \hat{S}_{M1} \hat{S}_{M2} + \beta \left[\bar{g}_M (\hat{S}_{M1} + \hat{S}_{M2}) + \bar{g}_{Ru} \hat{S}_{Ru} \right] \bar{H}$$

La presencia de dos tipos de interacciones magnéticas hace que, *a priori*, no sea evidente la naturaleza de las mismas al observar el comportamiento de la susceptibilidad magnética con la temperatura. No obstante en el caso de estos compuestos y conociendo el comportamiento magnético de los pares $\{M^{III}-Ru^{III}\}$ y $\{M^{III}-M^{III}\}$ a partir de los estudios de los compuestos $\{M^{III}-Ru^{III}-Co^{III}\}$ y $\{M^{III}-Ru^{II}-M^{III}\}$ respectivamente, esta tarea se simplifica. Se observa que la naturaleza de las interacciones magnéticas entre estos centros metálicos se corresponde con la observada en los compuestos “diméricos” ya estudiados. Mediante la metodología ya descrita, se ajustaron las curvas de susceptibilidad magnética medida para las sales de TFF⁺ (fig. 16) y de esta forma se obtuvieron los parámetros para el hamiltoniano de spin que se detallan en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros del hamiltoniano de spin que se obtienen del ajuste de las curvas de susceptibilidad experimentales de los compuestos $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}$.

compuesto	g_M isotrópico	g_{Ru} isotrópico	J_{MRu} / cm^{-1}	J_{MM} / cm^{-1}	TIP / $cm^3 mol^{-1}$
$\{Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Fe^{III}\}$	2.20	2.20	-3.0	-0.6	111×10^{-5}
$\{Cr^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}\}$	1.94	2.06	6.2	-1.0	358×10^{-5}

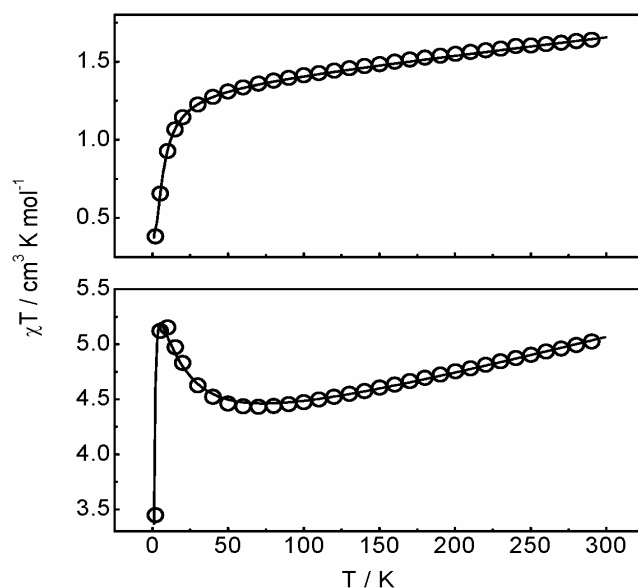


Figura 19. Dependencia de χT con la temperatura para los compuestos $M^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-M^{III}$. $M=Fe$ (arriba), Cr (abajo). (O) exp., (—) curvas simuladas. Campo aplicado, 1T.

Se puede observar que el aspecto de las curvas de susceptibilidad magnética es similar al que se observa para los compuestos $\{M^{III}-Ru^{III}-Co^{III}\}$. Es interesante destacar, para el caso del Cr , que el valor de χT , $5.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, que se alcanza en el máximo, $T=5 \text{ K}$, es bastante inferior al que se espera para un $S=7/2$, $7.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, que corresponde al S total esperado para la configuración de máxima multiplicidad que surge del acoplamiento de dos $S=3/2$ y un $S=1/2$. Esto se debe a que el J_{CrCr} , de naturaleza antiferromagnética,

compite con el J_{CrRu} ferromagnético en una proporción no despreciable, $\left| \frac{J_{CrCr}}{J_{CrRu}} \right| = 0.16$

.Esto se conoce habitualmente con el término “frustración de spin”.¹³⁶

Los valores de J_{MRu} son muy similares a los que se observan en los “dímeros” correspondientes $\{M^{III}-Ru^{III}\}$ mostrando que se conserva el patrón de interacción ya analizado anteriormente. Respecto a los valores de J_{MM} , se observa una disminución muy marcada en el caso de J_{FeFe} , lo que indica que el $Ru(III)$ es mucho más ineficiente para mediar la interacción entre los dos centros de $Fe(III)$ en comparación con el $Ru(II)$. Esto es

comprensible a partir de un aumento importante en la diferencia de energías de los orbitales magnéticos debido a la estabilización de los orbitales d_{π} del Ru(III). En el caso de J_{CrCr} , el valor de este parámetro es sólo algo menor al que se observa en el “dímero Cr-Cr”. Esto se debe a que la oxidación de Ru(II) a Ru(III) no modifica sustancialmente la interacción entre los Cr ya que esta es de por sí muy moderada.

4.3.4 Compuesto de fórmula $Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}$.

En esta sección, al igual que se hizo para el compuesto de Ru(II), se analiza el comportamiento magnético del compuesto trinuclear asimétrico, $Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}$. La curva de susceptibilidad magnética medida para la sal de TFF⁺ de este compuesto se muestra en la figura 20.

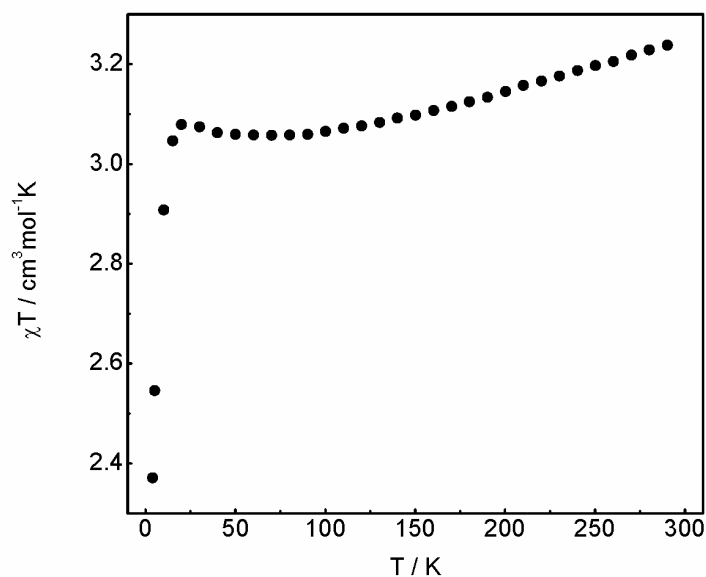


Figura 20. Dependencia de χT con la temperatura del compuesto $Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}$. Campo magnético aplicado, 1T.

El aspecto de esta curva experimental, es similar al que se observa en el compuesto $Cr^{III}-Ru^{III}-Cr^{III}$. Esto sugiere la existencia de acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos adyacentes, ya que la interacción entre los centros metálicos terminales tiene que ser necesariamente antiferromagnética como ya se observó en las secciones previas. Dado que esta interacción ferromagnética se debe a que el orbital magnético en el Ru(III) central es el d_{xy} , necesariamente ambas constante J_{CrRu} y J_{FeRu} deben ser positivas, ya que los orbitales magnéticos en ambos centros metálicos son ortogonales a este orbital del Ru(III).

Teniendo en cuenta esta consideración y a partir del siguiente hamiltoniano de spin, se ajustó la curva experimental (fig. 21):

$$\hat{H} = -2J_{FeRu} \hat{S}_{Fe} \hat{S}_{Ru} - 2J_{CrRu} \hat{S}_{Cr} \hat{S}_{Ru} - 2J_{FeCr} \hat{S}_{Fe} \hat{S}_{Cr} + \beta \left(\vec{g}_{Fe} \hat{S}_{Fe} + \vec{g}_{Cr} \hat{S}_{Cr} + \vec{g}_{Ru} \hat{S}_{Ru} \right) \vec{H}$$

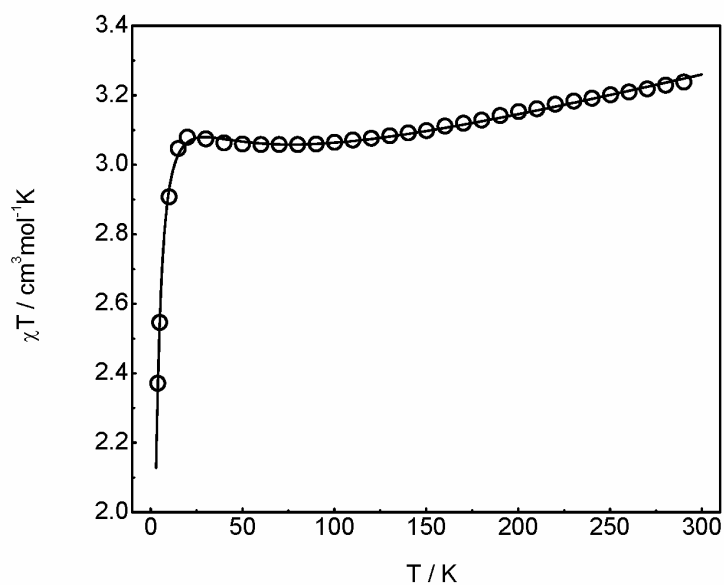


Figura 21. Ajuste de la dependencia de χT con la temperatura del compuesto $Fe^{III}-Ru^{III}(DMApy)_4-Cr^{III}$. (O) exp., (—) simul. Campo magnético aplicado, 1T.

Los parámetros que se obtienen a partir del ajuste son los siguientes:

$$g_{Fe} = 2.27 \quad g_{Cr} = 1.99 \quad g_{Ru} = 2.24 \quad TIP = 135 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$J_{FeRu} = 16.8 \text{ cm}^{-1} \quad J_{CrRu} = 5.2 \text{ cm}^{-1} \quad J_{FeCr} = -4.2 \text{ cm}^{-1}$$

Como se ve en la curva experimental, la interacción de intercambio entre los centros metálicos adyacentes es efectivamente ferromagnética. El J_{CrRu} es comparable al que se observa en los otros compuestos que poseen este motivo $\{Cr^{III}-Ru^{III}\}$ ya estudiados. Sin embargo el J_{FeRu} , es bastante mayor. No obstante, hay que ser cuidadosos al comparar los valores de J_{FeRu} , ya que en este compuesto el mismo posee signo positivo, mientras que en los otros compuestos estudiados donde se encuentra este par de metales el signo es negativo, es decir la interacción es antiferromagnética. Dado que el origen del antiferromagnetismo no es el mismo que el del ferromagnetismo¹³⁶ no es válida la comparación directa de las magnitudes de J_{FeRu} . De todas formas, la magnitud de este parámetro en el compuesto $Fe^{III}-Ru^{III}-Cr^{III}$ está dentro del rango encontrado en literatura para centros metálicos puenteados por cianuro.⁴⁵ A partir de este resultado, se puede observar que la interacción ferromagnética entre el Fe y el Ru en este compuesto es algo superior a la interacción Cr-Ru. En lo que concierne a la interacción antiferromagnética entre los centros distantes de Cr y Fe, la magnitud de la misma es comparable a la que se observa en los compuestos que contienen el par $\{Fe^{III}-Ru^{III}\}$. Esto sugiere que el fragmento que contiene al Fe es el que ejerce mayor control en la interacción magnética con el Ru(III).

Al igual que se observa en el compuesto $Cr^{III}-Ru^{III}-Cr^{III}$, el J_{FeCr} compite de forma apreciable con la interacción ferromagnética, $\left| \frac{J_{FeCr}}{J_{FeRu}} \right| = 0.25$, $\left| \frac{J_{FeCr}}{J_{CrRu}} \right| = 0.81$. Por este

motivo, el máximo que se observa en χT a 24 K, de $3.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ es marcadamente inferior al valor de $4.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ que es el que se espera para un $S=5/2$ correspondiente a la máxima multiplicidad para un sistema de spines $S=3/2$, $S=1/2$ y $S=1/2$ acoplados.

Apéndice 4.

A 4.1 Procedimientos experimentales.

A continuación se detallan los procedimientos experimentales llevados a cabo en este capítulo.

Medidas de susceptibilidad magnética.

Las medidas de susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas se llevaron a cabo con un susceptómetro SQUID (Super Quantum Interference Device) MPMS Quantum Design. Las mismas fueron realizadas en el Instituto Max Planck de Química Bioinorgánica de Mülheim an der Ruhr en Alemania y en el Instituto de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad de Mainz en Alemania. Todas ellas fueron realizadas a un campo externo de 1 Tesla y barriendo un rango de temperaturas entre 2 y 300 K sobre muestras sólidas muy bien pulverizadas.

Todos los datos extraídos fueron corregidos por el diamagnetismo del portamuestra y por el diamagnetismo del propio compuesto en cuestión, utilizando las tablas de Pascal en este último caso, previo a su análisis.

Medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Los espectros de EPR de banda X se midieron en el Instituto Max Planck de Química Bioinorgánica de Mülheim an der Ruhr en Alemania; con un equipo Bruker ESP 300E equipado con una cavidad standard T102, un criostato de flujo continuo de He (Oxford Instruments), un gaussímetro de RMN y un frecuencímetro. Las simulaciones se realizaron con el paquete de distribución gratuita EasySpin 2.0, cuyos principios de funcionamiento están muy bien detallados en la literatura y posee un manual muy completo también de libre disponibilidad.¹⁵¹

A 4.2 Procedimientos para la simulación y ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética.

Tal como se detalla en el capítulo 4, todas las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se simularon a partir de la expresión fundamental para la misma:

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)}, \chi = \frac{M}{H}$$

El cálculo de las susceptibilidades para cada temperatura que implica la diagonalización de los hamiltonianos correspondientes, el cálculo de las derivadas de las energías así obtenidas, de los factores de Boltzmann y su incorporación en la expresión arriba presentada, se llevaron a cabo utilizando un programa *ad-hoc* desarrollado con el paquete comercial MatLab 7.0 R14. Este programa *ad-hoc*, posee una rutina general válida para cualquier sistema de spines sin momento angular orbital.¹⁰⁵ Para el caso de los hamiltonianos que describen el comportamiento de un ión d^5 de bajo spin con término fundamental ${}^2T_{2g}$ y para un sistema de dos de estos centros acoplados isotrópicamente se utilizó un programa diferente, también implementado en MatLab 7.0 R14, que calcula la susceptibilidad de igual forma que el programa más general. En los casos donde fue necesario considerar la anisotropía del sistema, la integración para las diferentes orientaciones del campo magnético aplicado se implementó utilizando una grilla de Lebedev. Los diagramas de niveles de energía se obtuvieron con estos mismos programas ya que surgen simplemente de la diagonalización del hamiltoniano correspondiente.

Los ajustes se realizaron utilizando un algoritmo Simplex contenido en el paquete MatLab 7.0 R14, de forma de minimizar la suma de los cuadrados de la diferencia entre las curvas experimentales y las simuladas.

A 4.3 Cálculos de J mediante DFT utilizando el formalismo de Broken-Symmetry.

Los cálculos de J mediante DFT, se realizaron con el paquete comercial Gaussian 03. Se utilizó el formalismo de “Broken Symmetry” desarrollado por Noodleman¹³⁵ y que

ha tenido un impacto importante en el área de magnetismo molecular en la última década.¹⁷² El mismo consiste en obtener el valor de J para un par de centros de spin acoplados, a partir del cálculo de la energía de dos únicos determinantes. Uno de ellos, y que posee un estado de spin bien definido es el de máxima multiplicidad o de alto spin (AS) y el otro es el que se conoce como estado de Broken Symmetry (BS), cuyo spin no está bien definido pero puede ser expandido en la base de los estados puros de spin. La diferencia de energía entre estos dos estados está directamente vinculada a la magnitud de J .

El cálculo del estado de BS, se logra modificando el estado de spin de uno de los centros acoplados, manteniendo una simetría especular para la densidad de spin. La implementación práctica puede elaborarse de diferentes maneras, la más habitual es reducir la simetría de la molécula por pequeñas modificaciones en las distancias de enlace.¹⁴⁹ En el caso de este capítulo, el cálculo del estado de BS se logró utilizando un comando de Gaussian que permite mezclar la ocupación inicial de los orbitales α y β y que conduce a la descripción adecuada del estado de BS.

La principal ventaja de este método radica en la no utilización de determinantes correspondientes a configuraciones excitadas, lo que convierte a los cálculos computacionales extremadamente costosos en tiempo.

Para los cálculos desarrollados en este capítulo, se utilizó la aproximación de Yamaguchi.¹⁴⁶ al modelo original de Noodleman, que establece la siguiente expresión para J :

$$J = - \frac{(E_{AS} - E_{BS})}{\langle S^2_{AS} \rangle - \langle S^2_{BS} \rangle}$$

Donde E_{AS} corresponde a la energía del estado de máxima multiplicidad y E_{BS} a la energía del estado de Broken Symmetry. La expresión que aparece en el denominador corresponde a la diferencia de los valores medio del operador S^2 , tanto para el estado AS como el BS.

Todos los cálculos se realizaron con el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ que incorpora potenciales efectivos para los átomos pesados. Los mismos fueron todos del tipo no restringido, que es el método adecuado para sistemas de capa abierta, con $S \neq 0$. Las geometrías utilizadas fueron en todos los casos las obtenidas a partir de las determinaciones de rayos X. El criterio de convergencia utilizado fue de 10^{-6} en unidades

atómica tanto para la energía como para la matriz de densidad. Los cálculos puntuales en presencia de cargas puntuales se realizaron utilizando el comando a tal efecto disponible en Gaussian. Las cargas se ubicaron a una distancia fija de 1 Å y con un ángulo de 180° respecto de los cianuros. La magnitud de las mismas se ajustó de forma de obtener la descripción de orbitales deseada.

Para la visualización de los caminos de interacción entre los orbitales magnéticos se realizó la transformación de orbitales correspondientes mediante un programa *ad-hoc* desarrollado en MatLab 7.0 R14.¹⁰⁵ Esta transformación, la cual se realiza sobre los orbitales moleculares que surgen del cálculo del estado de BS, deja tres conjuntos diferentes de pares α y β : (1) un conjunto con solapamiento esencialmente unitario que corresponde al conjunto de orbitales que surgirían de un cálculo de capa cerrada; (2) un conjunto de orbitales con solapamiento menor a 1 pero diferente de 0 que corresponden a los pares de orbitales magnéticos interactuantes y (3) un conjunto de orbitales que no tienen correspondencia en el caso donde el número de electrones desapareados en ambos centros metálicos es diferente y que corresponden a los SOMO's de la molécula.

En algunos casos se visualizaron los orbitales magnéticos a partir de los orbitales naturales con ocupación simple. La generación de los mismos está implementada en el paquete Gaussian 03.

Capítulo 5:
Compuestos multinucleares:
pentámeros y heptámeros.

5.1 Introducción.

La preparación y caracterización de arreglos unidimensionales conteniendo metales de transición constituye un desafío muy importante en lo que se refiere al diseño de sistemas que se comportan como “cables moleculares”.³⁶ La comprensión de la estructura electrónica de los mismos es un paso indispensable en el camino hacia la interpretación de las posibles propiedades eléctricas de estos sistemas. No son muchos los ejemplos existentes en la literatura de sistemas moleculares unidimensionales preparados a partir de unidades discretas conteniendo metales de transición y con control de su estructura electrónica.^{39,41,173,174}

A partir del estudio desarrollado en los primeros capítulos sobre la preparación de los compuestos trinucleares y su estructura electrónica, y aprovechando la posibilidad que ofrece la presencia de los cianuros terminales de extender las dimensiones de estos sistemas, se han preparado oligómeros superiores conteniendo cinco y siete centros metálicos dispuestos en una configuración lineal garantizada por la naturaleza del puente cianuro y la voluminosidad de los fragmentos $\{\text{RuL}_4\}$.

En este capítulo se desarrolla la estrategia sintética de estos oligómeros, haciendo énfasis en el aspecto controlado de la misma. Asimismo se presenta una sólida caracterización estructural de los mismos, principalmente sustentada en imágenes de microscopía de efecto túnel de estas moléculas, que confirman de manera concluyente la configuración lineal de las mismas. El estudio electroquímico y espectroscópico en solución de estas moléculas muestra evidencias de interacción de largo alcance entre los centros metálicos distantes que componen estos oligómeros, lo que permite avizorar un potencial comportamiento de los mismos como “cables moleculares”. La complejidad de la espectroscopía electrónica de estos oligómeros, obliga a desarrollar una extensión del modelo de tres centros de Mulliken-Hush para adaptarlo, mediante aproximaciones razonables, al estudio de las TCMM en estos compuestos multimetálicos.

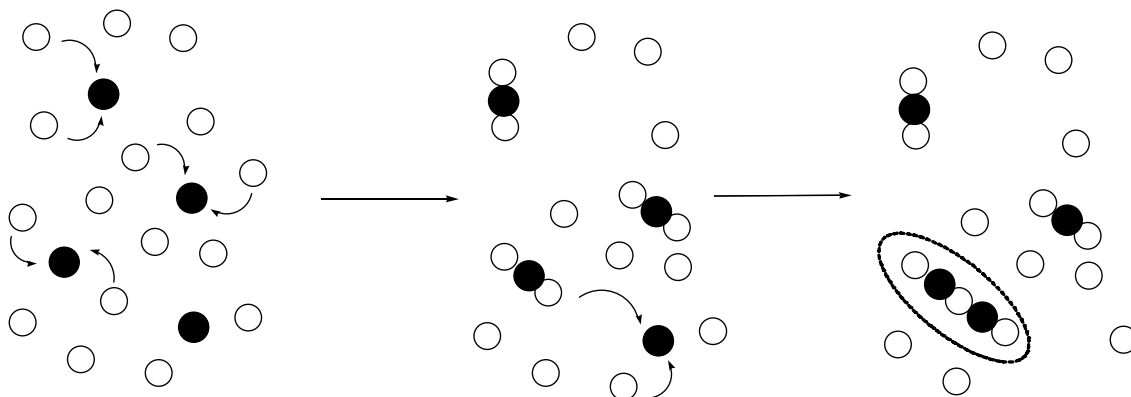
Finalmente, se pone en perspectiva la viabilidad de seguir aumentando aún más las dimensiones de estos oligómeros así como los estudios pendientes sobre estos sistemas y las posibles modificaciones que se pueden efectuar sobre los mismos en vista de aumentar su versatilidad como unidades para el diseño de materiales funcionales.

5.2 Estrategia sintética.

5.2.1 Pentámeros.

La estrategia sintética para la obtención de los compuestos trinucleares del capítulo 1 está basada en la reacción de un gran exceso del hexacianometalato, completamente disuelto en el medio de reacción, con el fragmento monomérico de rutenio, el cual se encuentra parcialmente disuelto. Estas condiciones de reacción, aseguran que el producto mayoritario de la misma sea el deseado. Sin embargo, no inhibe por completo la formación de compuestos de nuclearidad superior, hecho que queda establecido al analizar los productos de reacción mediante cromatografía de exclusión y encontrar fracciones con tiempo de retención menor que el compuesto trinuclear.

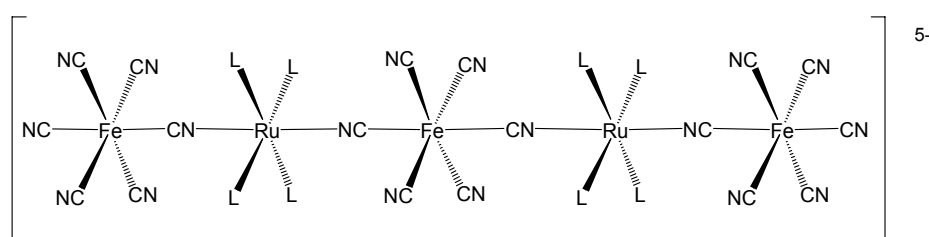
Si se analizan las condiciones de esta reacción, se ve que el segundo producto estadísticamente favorecido, es el compuesto pentanuclear, que se puede obtener mediante la reacción del compuesto trinuclear con un monómero de rutenio y su posterior reacción con un hexacianometalato, como se indica en el siguiente esquema:



No obstante, para que esto ocurra es necesario que la velocidad de reacción del hexacianometalato con el precursor de rutenio sea comparable a la velocidad de reacción del compuesto trinuclear con el monómero de rutenio. Dado que el fragmento de rutenio, $trans\text{-RuL}_4\text{Cl}_2$, es neutro y tanto el hexacianometalato como el compuesto trinuclear, son aniónicos, de carga -3 y -4 respectivamente, se presupone que, al menos en lo que respecta a la formación del par iónico previo a la reacción, las velocidades no han de ser muy

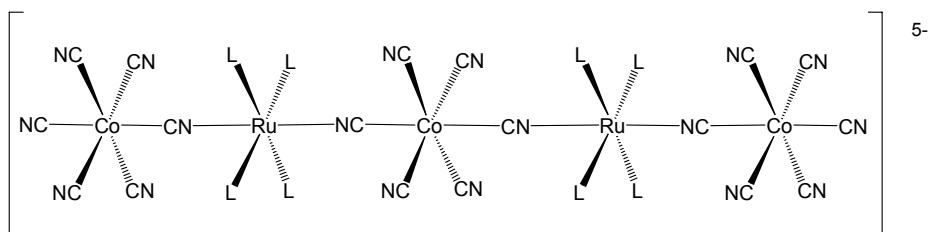
diferentes. Por otro lado, la necesidad de llevar a cabo la reacción en condiciones de reflujo, indica que las velocidades no son excesivamente rápidas.

El análisis de la segunda fracción mayoritaria que surge del proceso cromatográfico correspondiente a la purificación en la síntesis de los compuestos trinucleares, indica que se trata efectivamente de un arreglo pentanuclear de configuración: $M^{III}-Ru^{II}-M^{III}-Ru^{II}-M^{III}$. De los posibles compuestos pentanucleares que es posible obtener a partir de la familia de compuestos trinucleares estudiados, sólo se han caracterizado exhaustivamente los que presentan la fórmula:



L= 4-*tert*-butilpiridina

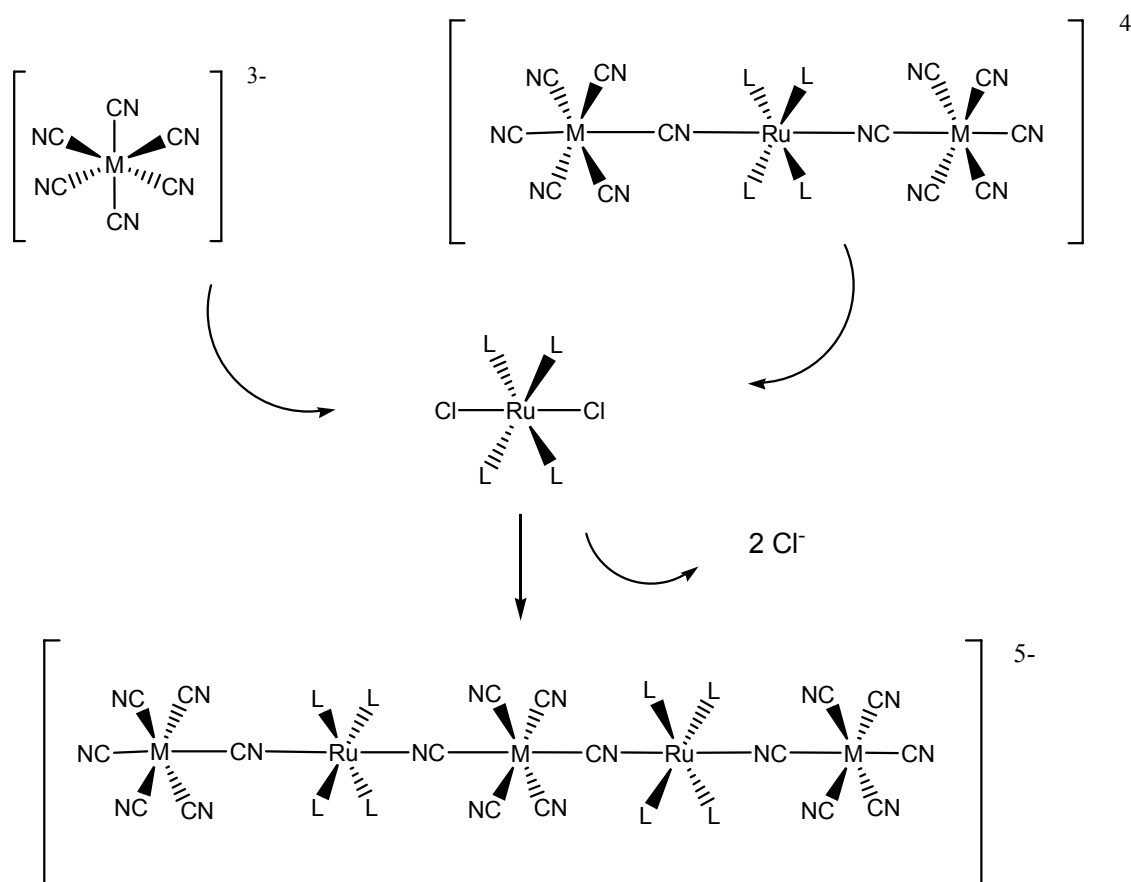
1



L= 4-metoxipiridina

2

Por lo tanto, generalizando, la estrategia sintética de obtención de los compuestos pentanucleares reside en la preparación de una cantidad grande de compuesto trinuclear que permita obtener cantidades importantes del subproducto mayoritario:

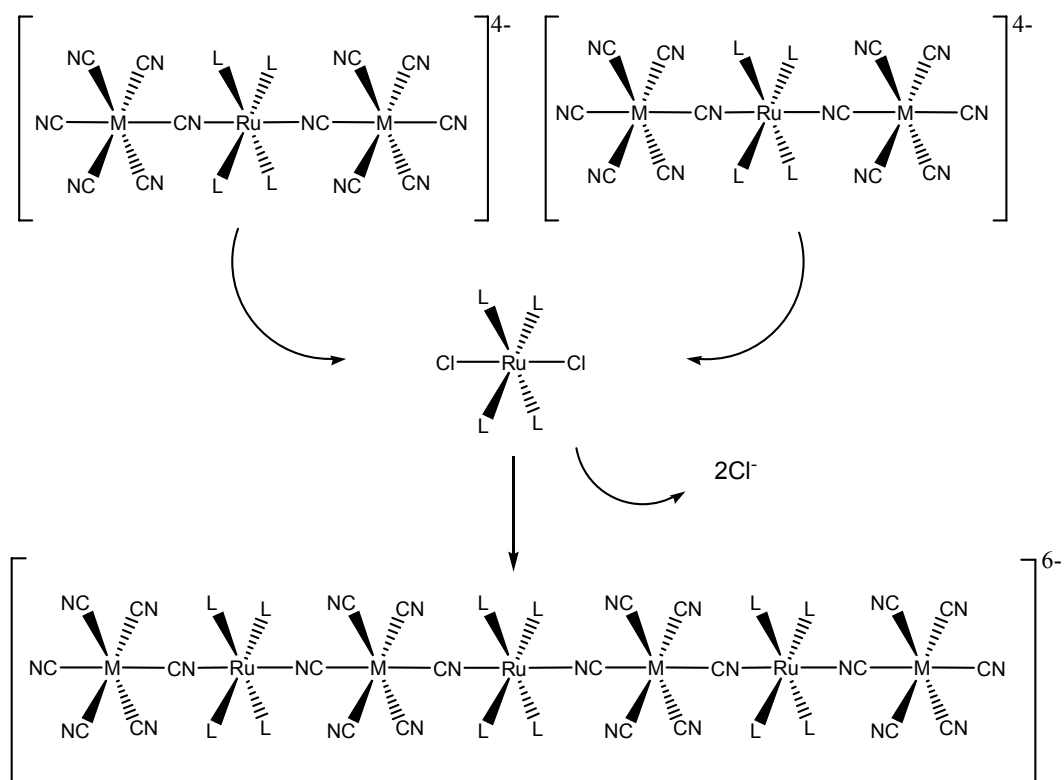


El intento de mejorar el rendimiento de los oligómeros superiores, en detrimento del compuesto trinuclear, a través de la disminución del exceso de hexacianometalato, no ha dado el resultado deseado. En el límite de la reacción estequiométrica, se obtienen mezclas no identificadas, presumiblemente oligómeros de alta nuclearidad según las evidencias electroquímicas, y no se obtiene nada del compuesto trinuclear. Una mejor alternativa para maximizar el rendimiento de este compuesto pentanuclear debe estar basada en reacciones por etapas.

5.2.2 Heptámeros.

5.2.2.1 Reacción que involucra *trans*- RuL_4Cl_2 .

A partir de las conclusiones que se extraen respecto a la ruta sintética de los compuestos trinucleares, no es difícil imaginar una alternativa para la preparación de compuestos heptanucleares de configuración: $M^{III}-Ru^{II}-M^{III}-Ru^{II}-M^{III}-Ru^{II}-M^{III}$. La idea surge de asemejar el bloque de partida que es el hexacianometalato, con los compuestos trinucleares. Si los hexacianometalatos aniónicos son capaces de reaccionar con la familia de *trans*- RuL_4Cl_2 para dar los compuestos trinucleares, es posible que estos últimos puedan cumplir ese papel para dar lugar a los compuestos heptanucleares según el siguiente esquema de reacción:

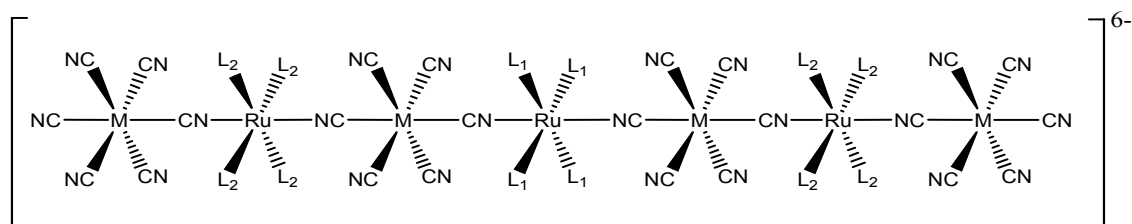


Efectivamente, así ocurre y es posible la obtención, en forma controlada, de estos compuestos heptanucleares. Uno de los aspectos fundamentales del éxito de esta reacción es la alta solubilidad que poseen tanto los compuestos trinucleares que se utilizan como reactivos, como los productos, especialmente en metanol. El principal problema que posee esta ruta sintética radica en que, al igual que ocurre en la preparación de los compuestos trinucleares, es necesario garantizar el exceso del reactivo cianurado respecto al precursor mononuclear de rutenio. En este caso el reactivo cianurado es alguno de los compuestos trinucleares, y para poder obtener cantidades cercanas al gramo, de los compuestos

heptanucleares, es necesario utilizar alrededor de 20 gramos del compuesto trinuclear, hecho que no es logísticamente sencillo. Debido a esto, las preparaciones han permitido obtener cantidades de compuestos heptanucleares sólo en la escala de los miligramos. Para poder garantizar el exceso del reactivo trinuclear, se aprovecha la baja solubilidad del precursor de rutenio y se lo agrega al medio de reacción en etapas. De esta manera la relación estequiométrica entre los reactivos no corresponde a un gran exceso, pero durante el transcurso de la reacción sí se satisface esta condición.

Al igual que sucede en la reacción de obtención de los compuestos trinucleares, el compuesto heptanuclear no es el único producto y se obtienen oligómeros superiores, los cuales no se han caracterizado. Si se extiende lo que ocurre en el caso de la síntesis de los trímeros, es de esperar que el subproducto mayoritario sea el undecámero.

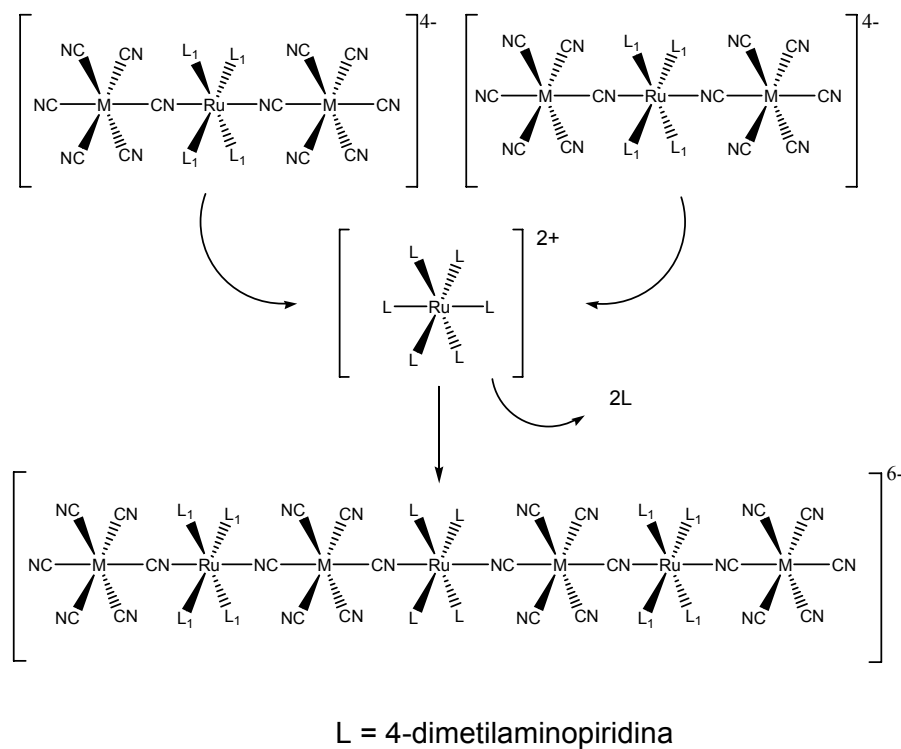
Mediante esta estrategia sintética se han preparado, como sales de tetrafenilfosonio, los siguientes compuestos:



Compuesto	M	L ₁	L ₂
3	Fe	4-MeOpy	Py
4	Fe	4-MeOpy	4- <i>t</i> -Bupy
5	Fe	4-MeOpy	4-MeOpy
6	Co	4-MeOpy	4-MeOpy

5.2.2.2 Reacción que involucra [Ru(DMApy)₆]²⁺.

Dado que el fragmento de rutenio que posee 4-dimetilaminopiridina es el que exhibe el mayor grado de interacción entre los centros metálicos y el que permite alcanzar todos los estados de oxidación disponibles en los compuestos trinucleares, es muy importante lograr la preparación de sistemas de mayor nuclearidad en base a este fragmento con el objetivo puesto en los materiales moleculares conductores y/o magnéticos. Sin embargo, no es tan sencilla la química con este precursor. Dado que los compuestos trinucleares que involucran al fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$ no tienen la alta solubilidad que sí poseen los otros miembros de la familia, no es posible utilizarlos para la obtención de los correspondientes compuestos heptanucleares. Debido a esto, se optó por extender la serie de compuestos heptanucleares pero utilizando el $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{2+}$ como el material de partida monomérico y los compuestos trinucleares utilizados anteriormente. En este caso, el precursor de rutenio es altamente soluble, por lo tanto no se puede utilizar la estrategia del agregado en etapas. No obstante, dado que el mismo es mucho más reactivo que los *trans*- RuL_4Cl_2 frente a la reacción con hexacianometalatos, se puede llevar adelante la reacción en un sólo paso pero con un tiempo de reacción menor. Bajo estas condiciones se obtienen los productos heptanucleares deseados según el esquema:



A partir de esta ruta de reacción se prepararon los siguientes compuestos heptanucleares:

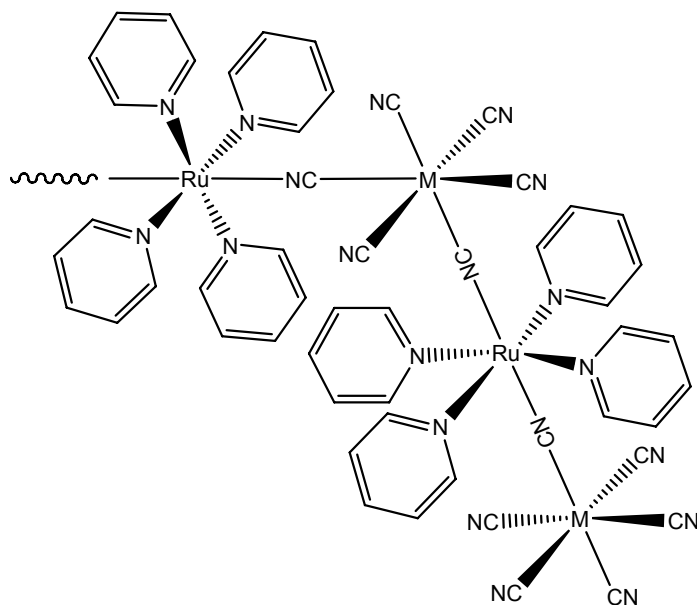
Compuesto	M	L ₁
7	Fe	Py
8	Fe	4- <i>t</i> -Bupy
9	Fe	4-MeOpy

5.3 Caracterización estructural.

5.3.1 Resonancia magnética nuclear de ¹H (RMN-¹H).

Si bien el análisis elemental, las evidencias cromatográficas y los estudios electroquímicos y espectroscópicos que se mostrarán más adelante corroboran la naturaleza multinuclear de esta serie de compuestos, es necesario establecer cuál es la geometría de los mismos. Lamentablemente, no fue posible obtener monocristales para la determinación estructural por cristalografía de rayos X.

La voluminosidad de las piridinas coordinadas a los Ru centrales anticipa que es muy improbable la estabilidad termodinámica de un hipotético arreglo angular de estos compuestos. Los mismos se obtienen a partir de los compuestos trinucleares, cuya configuración *trans* y por lo tanto lineal, está claramente establecida. Sin embargo, existe la posibilidad que el producto heptanuclear posea una configuración angular como consecuencia de la coordinación del compuesto trinuclear al Ru central mediante alguno de los cianuros ecuatoriales:



Como ya se ha comentado, esta configuración angular queda prácticamente descartada debido a la gran repulsión que existiría entre los anillos de las piridinas de los Ru vecinos. Un modelo sencillo construido a partir de la estructura de rayos X del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{Py})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$ confirma esta apreciación (fig. 1).

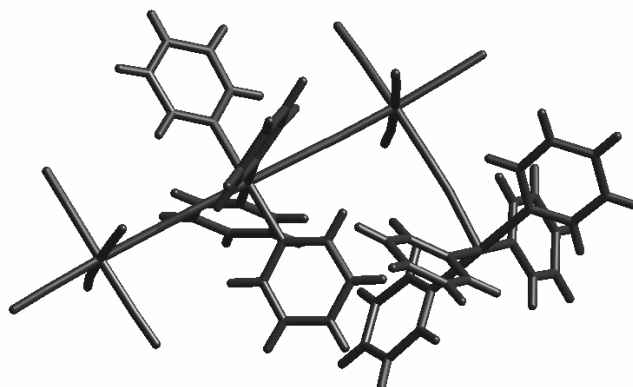


Figura 1. Hipotética configuración *cis* del intermediario tetranuclear en la ruta sintética de los oligómeros lineales.

No obstante esto, es necesario mostrar firmes evidencias experimentales que corroboren este resultado anticipado. Para ello se realizaron medidas de RMN- ^1H , de los oligómeros preparados. Ya que los compuestos que poseen Fe(III) son paramagnéticos, lo cual dificulta enormemente la medida de RMN, fueron reducidos *in situ* previo a la obtención del espectro (ver apéndice 5). Los compuestos heptanucleares que contienen el fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$ no fueron medidos dado que no fue posible realizar la reducción debido a la extremada reactividad frente al oxígeno.

Antes de comenzar con el análisis de los espectros de RMN, es necesario mostrar como, la característica particular que poseen las piridinas coordinadas al Ru de adoptar la configuración de “aspas de ventilador”, da lugar a estereoisómeros en este tipo de compuestos. Se comienza analizando el caso más sencillo que es el del monómero de Ru, la ya estudiada familia de *trans*- RuL_4Cl_2 . Se puede mostrar que estos compuestos presentan un centro estereogénico, emplazado en el Ru, es decir que posee imágenes especulares no superponibles. Esto se debe a que las piridinas una vez coordinadas al Ru no pueden invertir su orientación debido a la repulsión que sufren los protones de las posiciones orto entre las piridinas adyacentes (fig. 2).

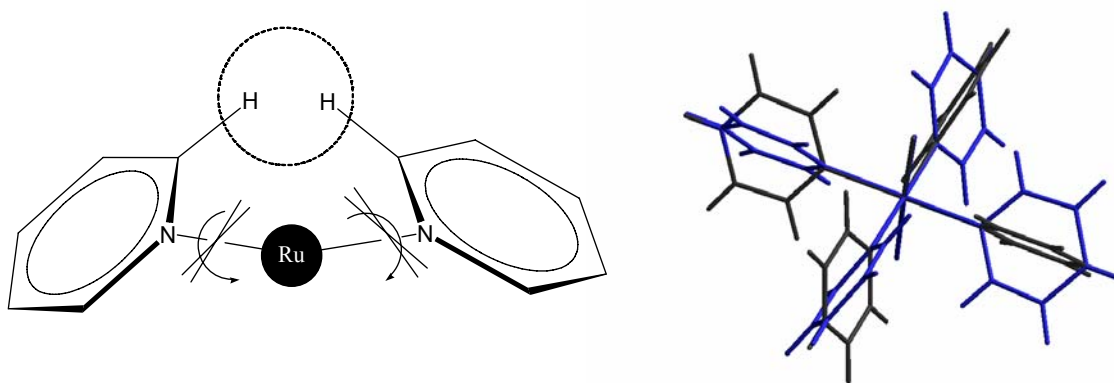


Figura 2. Izq.: Esquema de la repulsión entre los H de las piridinas vecinas que restringe la libre rotación. Der.: Imágenes especulares superpuestas del fragmento estereogénico $\{\text{RuL}_4\}$.

Esto da lugar a un par de enantiómeros, M y P, nomenclatura usada habitualmente cuando se hace referencia a centros estereogénicos con origen en estructuras helicoidales.

Dado que los enantiómeros presentan idéntico desplazamiento químico, el RMN-¹H de estos compuestos monoméricos presentan el patrón correspondiente a un único tipo de piridina (la molécula posee un eje C₄ que hace a las 4 piridinas químicamente equivalentes entre sí). Este patrón también se observó en los compuestos trinucleares estudiados en los primeros capítulos, dado que el fragmento central de Ru en los mismos, está situado en una simetría análoga a la de los *trans*-RuL₄Cl₂.

Una vez que se ha reconocido al fragmento {RuL₄} como un centro estereogénico se pueden abordar los espectros de RMN-¹H de los compuestos oligonucleares que presentan más de uno de estos centros.

5.3.1.1 Pentámeros.

La figura 3 muestra la región aromática del espectro de RMN-¹H del compuesto **1** totalmente reducido. Las señales observadas se indican en la tabla 1.

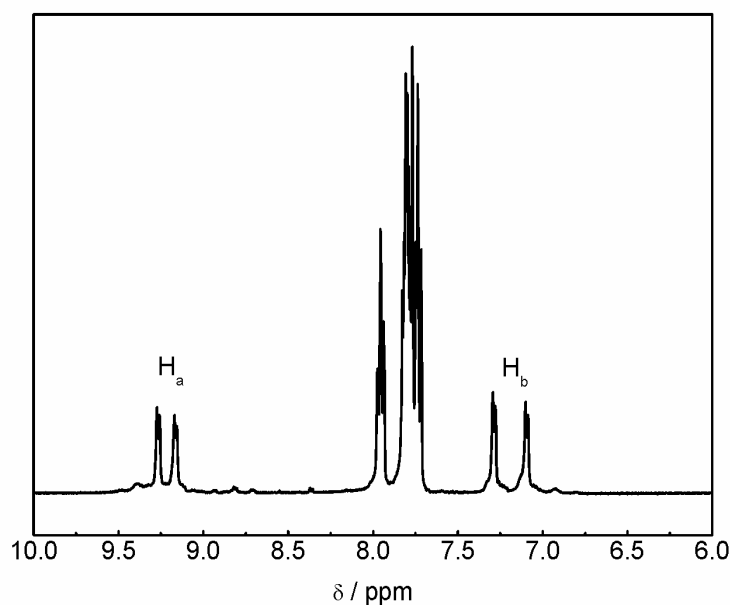


Figura 3. RMN -¹H en CD₃OD del compuesto **1** totalmente reducido.

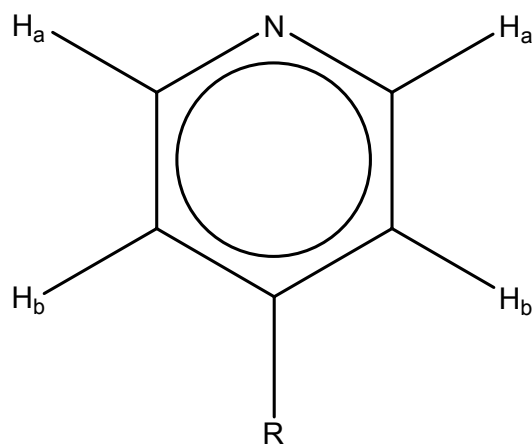
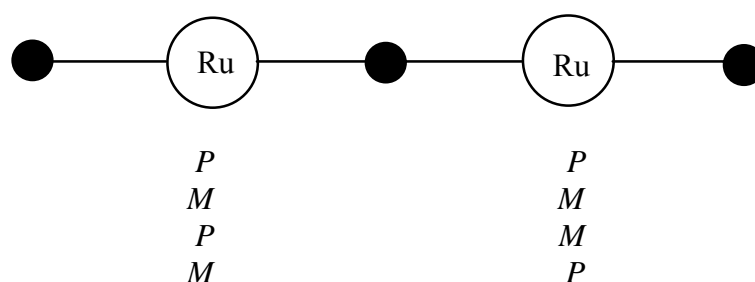


Tabla 1. Señales observadas en el espectro de RMN – ^1H de la figura 3.

δ / ppm	multiplicidad	integración	asignación
7.09	d	8H	H_b de las 4- <i>t</i> -Bupy
7.29	d	8H	H_b de las 4- <i>t</i> -Bupy
7.6-8.1	m	100H	H de los TFF
9.16	d	8H	H_a de las 4- <i>t</i> -Bupy
9.26	d	8H	H_a de las 4- <i>t</i> -Bupy

Se observa un patrón correspondiente a dos 4-*tert*-butilpiridinas en entornos diferentes. El patrón que se observa para un fragmento $\{\text{Ru}(4\text{-}t\text{-Bupy})_4\}$ es el típico para una piridina *para*-sustituida y presenta dos dobletes correspondientes a los H aromáticos de los ligandos piridínicos.⁶⁸ Debido a la presencia del eje C_4 , los cuatro ligandos son equivalentes químicamente. Está bien establecido que los H en posición orto respecto al heteroátomo en estos ligandos, aparece a campos bajos respecto a los H en posición meta.⁷⁵

¿Cómo se interpreta la presencia de dos tipos diferentes de 4-*t*-butilpiridinas en el espectro de RMN-¹H? Hay que tener presente la naturaleza quiral de los centros de Ru los cuales pueden ser M o P. Si la reacción de formación del compuesto pentanuclear no presenta selectividad estereoquímica entonces es de esperar que se obtenga el siguiente conjunto de estereoisómeros de dicho producto:



Esto da lugar a dos pares de enantiómeros: $\{P-P ; M-M\}$ y $\{P-M ; M-P\}$. Por lo tanto, cada uno de estos pares puede dar lugar a señales con diferente desplazamiento químico. Esto es lo que efectivamente se observa en el caso del compuesto **1**. Se puede notar que las señales correspondientes a los H en posición meta se diferencian más que los H en posición orto. Además, se observa que la integración de los H que corresponden a los contraiones está de acuerdo con la carga total correspondiente al compuesto pentanuclear.

Es llamativo lo que se observa en el caso del compuesto pentanuclear **2**, que por estar constituido por fragmentos de $\{Co^{III}(CN)_6\}$, es diamagnético y por lo tanto se puede obtener su espectro de RMN sin necesidad de una reducción previa como ocurre en el caso de los compuestos que poseen Fe^{III} . Es de esperar que el mismo presente un patrón similar al observado para el compuesto **1**, dado que el sustituyente en los fragmentos de Ru es también una piridina *para* sustituida, en este caso 4-metoxipiridina. No obstante, no es esto lo que se encuentra. La figura 4 muestra el espectro de RMN-¹H para este compuesto.

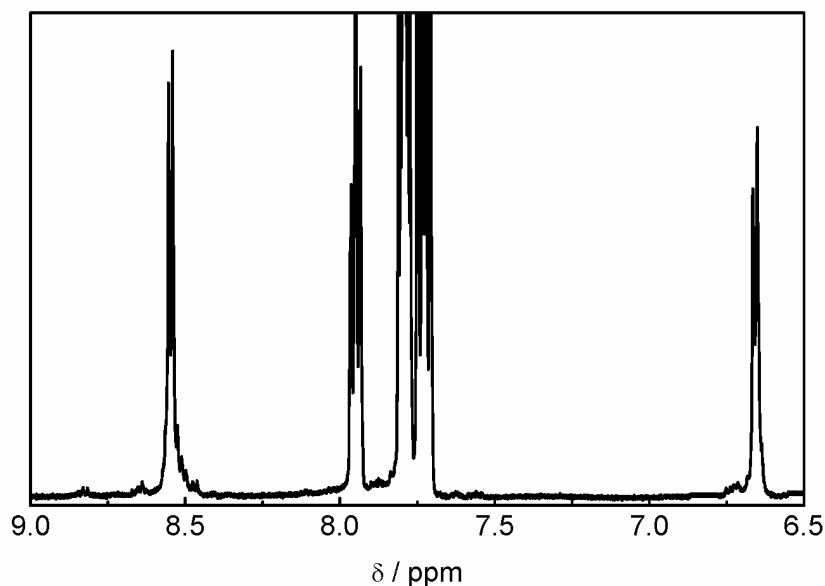


Figura 4. RMN ^{-1}H , 500 MHz en CD_3OD del compuesto **2**.

Se observa un patrón que corresponde a un único entorno para las 4-metoxipiridinas (8.54, doblete y 6.66, doblete). Esto mismo se observa en el RMN- ^{-1}H del compuesto *trans*- $[\text{Cl-Ru}(\text{Py})_4\text{-pZ-(Py)}_4\text{Ru-Cl}]^{+2}$.⁶⁸ Ya que la hipótesis en favor de que la reacción de formación de este compuesto pentanuclear transcurre con total estereoselectividad, dando lugar a un único, de los dos posibles, par de enantiómeros no parece sustentable, sólo cabe aceptar que hay superposición de las señales. Esto significa que los entornos químicos de los diferentes estereoisómeros no son suficientemente distintos y por lo tanto no se resuelven en el espectro. En este caso los pares $\{P-P; M-M\}$ y $\{P-M; M-P\}$ dan lugar a señales con las mismas ppm.

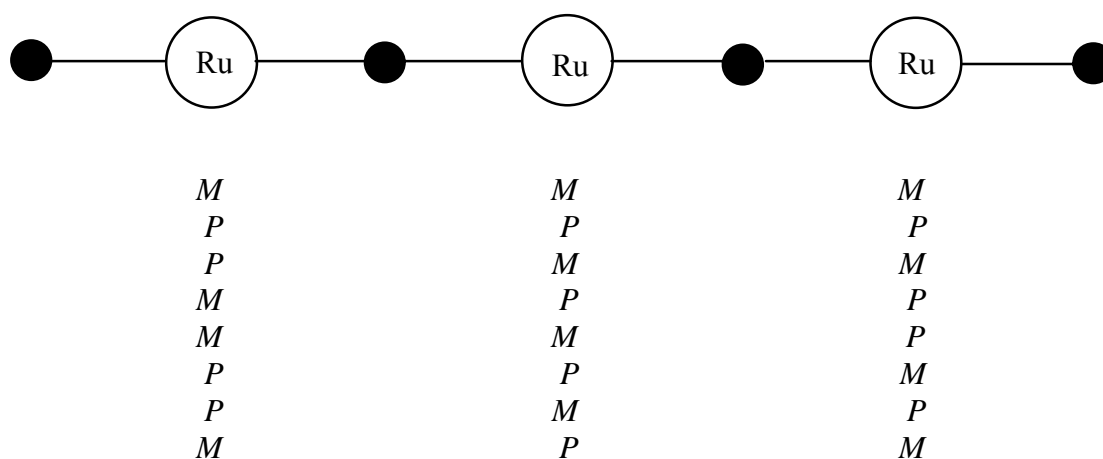
La integración de los contraiones confirma la carga esperada para este compuesto aniónico pentanuclear.

5.3.1.2 Heptámeros.

En el caso de los compuestos heptanucleares, el patrón que se observa en el espectro de RMN- ^{-1}H es más complicado debido a que se incorpora un nuevo centro quiral. Es importante remarcar en este punto, que sólo en presencia de un eje principal C_4 los

cuatro ligandos piridínicos ecuatoriales son químicamente equivalentes y por lo tanto presentan un patrón idéntico al de uno solo de ellos. Por lo tanto, sólo una configuración lineal de estos compuestos heptanucleares preserva dicho eje C_4 .

Nuevamente, si la reacción de formación de los mismos no tiene selectividad estereoquímica, es posible obtener el siguiente conjunto de estereoisómeros:



El par de enantiómeros $\{P-M-M$ y $M-P-P\}$ son las mismas moléculas que el par $\{M-M-P$ y $P-P-M\}$ ya que una se convierte en la otra por una rotación de 180° a través de un eje perpendicular al eje principal de la molécula que pasa por el fragmento de Ru central. Por lo tanto, se obtiene el siguiente conjunto de pares enantioméricos: $\{M-M-M$; $P-P-P\}$, $\{P-M-M = M-M-P$; $M-P-P = P-P-M\}$ y $\{P-M-P$; $M-P-M\}$. Si la quiralidad sólo se manifiesta en el RMN para los fragmentos de Ru vecinos, entonces se esperan 3 señales en relación de intensidad 1:2:1 para los H del fragmento central y 2 señales en relación 1:1 para los H de los fragmentos terminales, ya que estos sólo presentan dos posibles entornos diferentes, $M-P$ ($P-M$) y $P-P$ ($M-M$) (lo mismo que ocurre en los pentámeros). Efectivamente, los espectros de RMN- 1H de los compuestos heptanucleares **3-5** totalmente reducidos presentan patrones consistentes con el análisis previo y confirman la naturaleza lineal de estos oligómeros puenteados por cianuro (fig. 5). La tabla 2 lista las señales observadas en el espectro de RMN- 1H de estos compuestos. Para interpretar las señales del compuesto **3** hay que recordar que el fragmento conteniendo piridina, da lugar a señales aromáticas en el

RMN-¹H consistente en dos tripletes (H_b, H_c) y un doblete (H_a) en relación de intensidades 2:1:2 respectivamente:

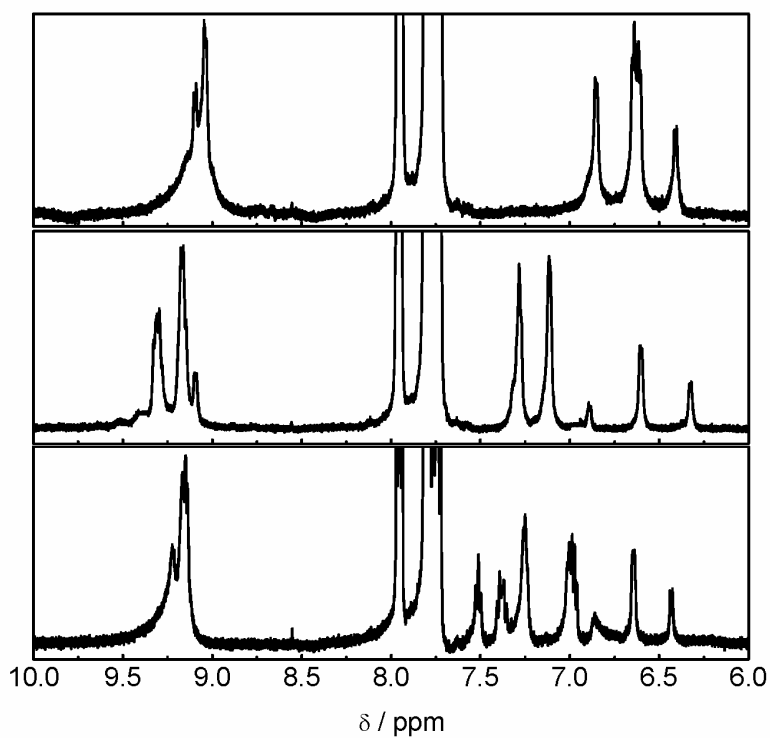
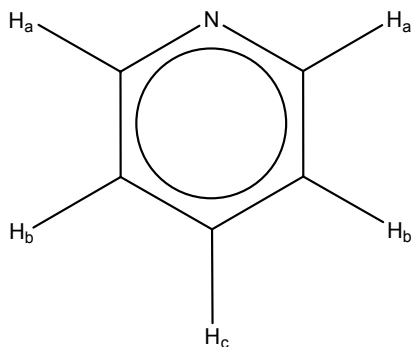


Figura 5. Espectros de RMN - ¹H, 500 MHz en CD₃OD de los compuestos 3-5 (de abajo hacia arriba) totalmente reducidos.

Tabla 2. Señales observadas en el espectro de RMN – ¹H de la figura 5.

compuesto	δ / ppm	multiplicidad	integración	asignación
3	6.43	d	2H	H _b de las 4-MeOpy
	6.64	d	4H	H _b de las 4-MeOpy
	6.88	d	2H	H _b de las 4-MeOpy
	6.98	t	8H	H _b de las Py
	7.25	t	8H	H _b de las Py
	7.38	t	4H	H _c de las Py
	7.51	t	4H	H _c de las Py
	7.6-8.1	m	120H	H de los TFF
	9.1-9.3	m	24H	H _a de las Py y las 4-MeOpy
4	6.32	d	2H	H _b de las 4-MeOpy
	6.60	d	4H	H _b de las 4-MeOpy
	6.89	d	2H	H _b de las 4-MeOpy
	7.12	d	8H	H _b de las 4- <i>t</i> -Bupy
	7.28	d	8H	H _b de las 4- <i>t</i> -Bupy
	7.6-8.1	m	120H	H de los TFF
	9.0-9.4	m	24H	H _a de las 4- <i>t</i> -Bupy y las 4-MeOpy
5	6.41	d	4H	H _b de las 4-MeOpy
	6.63	m	12H	H _b de las 4-MeOpy
	6.85	m	8H	H _b de las 4-MeOpy
	7.6-8.1	m	120H	H de los TFF
	9.0-9.1	m	24H	H _a de las 4-MeOpy

Los fragmentos terminales de Ru presentan dos tipos de señales en relación 1:1 y el fragmento central, tres tipos de señales en relación 2:1:1 como se había anticipado. En el caso del compuesto **4**, los dos dobletes en 7.12 y 7.28 de igual integración, corresponden a los protones meta de los fragmentos terminales de $\{\text{Ru}(t\text{-Bupy})_4\}$ y aparecen a las mismas ppm en el compuesto pentanuclear **1** confirmando la asignación. Los dobletes entre 6.32 y 6.89 ppm en relación de intensidades 1:2:1 corresponden a los protones meta del fragmento central $\{\text{Ru}(4\text{-MeOpy})_4\}$. El mismo patrón de señales se observa para el compuesto **3**, los tripletes que se observan en 7.38 y 7.51 corresponden a los protones *para* de los fragmentos terminales mientras que los tripletes que se encuentran en 6.98 y 7.25 corresponden a los protones meta de dichos fragmentos. Al igual que en el compuesto **4**, las señales entre 6.43 y 6.88 ppm corresponden a los protones meta del fragmento central $\{\text{Ru}(4\text{-MeOpy})_4\}$. En el caso del compuesto **5**, dado que los fragmentos terminales son iguales al fragmento central, se observa superposición de las señales. Lamentablemente no fue posible aislar el pentámero conteniendo $\{\text{Ru}(4\text{-MeOpy})_4\}$ que permitiría la asignación de las señales de los fragmentos terminales.

Hay que destacar que las señales correspondientes al fragmento $\{\text{Ru}(4\text{-MeOpy})_4\}$, aparecen en la misma región del espectro en los tres compuestos lo que confirma la idéntica naturaleza del fragmento central en los mismos. La integración de los protones correspondientes a los contraiones corrobora la carga que poseen estas moléculas.

En el caso del compuesto heptanuclear **6**, conformado por los fragmentos $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$ y $\{\text{Ru}(4\text{-MeOpy})_4\}$, el espectro de RMN que se observa (fig.6), difiere de los descritos anteriormente. Esto se debe a lo ya expuesto para el compuesto pentanuclear, precursor de este compuesto heptanuclear. A raíz de esto, se obtiene un patrón de señales con diferente relación de intensidades que el compuesto análogo conteniendo Fe (tabla 3). Por comparación con lo que ocurre en el caso de los compuestos con Fe, donde las señales de los fragmentos terminales en los compuestos heptanucleares coinciden con las que se observan en el pentámero emparentado se pueden asignar las señales del compuesto **6**. El doblete que se encuentra en 6.67 ppm, corresponde a los protones meta de los fragmentos terminales ya que se encuentran a las mismas ppm que el compuesto pentanuclear **2**. Es decir que los dobletes restantes en 6.49 y 6.85 provienen de los protones meta del fragmento central. Sólo se observan dos señales (en lugar de las 3 posibles) dado que como se deduce del RMN del pentámero **2** existe superposición de los diferentes isómeros. En

este caso los pares $\{M-M-M ; P-P-P\}$ y $\{P-M-P ; M-P-M\}$ dan lugar a un único doblete y los pares $\{P-M-M=M-P-P ; M-P-P=P-M-M\}$ dan lugar al otro doblete.

Una vez más, la integración de las señales correspondientes a los contraiones está de acuerdo con la carga prevista para el compuesto heptanuclear.

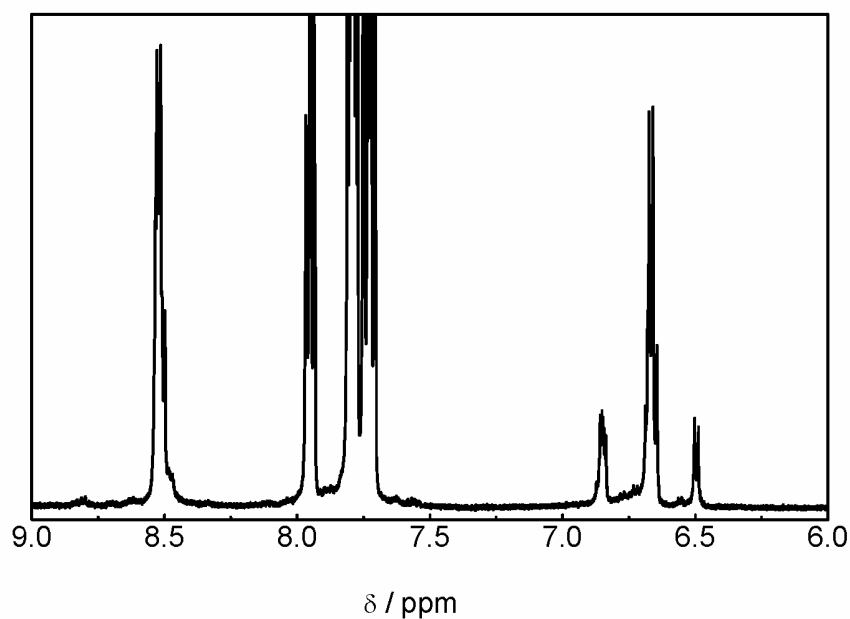


Figura 6. RMN ^1H , 500 MHz en CD_3OD del compuesto **6**.

Tabla 3. Señales observadas en el espectro de RMN ^1H del compuesto **6**.

δ / ppm	multiplicidad	integración	asignación
6.49	d	4H	H_b de las 4-MeOpy
6.67	d	16H	H_b de las 4-MeOpy
6.85	d	4H	H_b de las 4-MeOpy
7.6-8.0	m	120H	H de los TFF
8.52	d	24H	H_a de las 4-MeOpy

A pesar de la complejidad de los espectros de RMN de estos compuestos oligonucleares, vinculada con los centros estereogénicos de los fragmentos de Ru, la información que se extrae provee una evidencia importante apoyando la hipótesis de la estructura colineal de todos los centros metálicos en estos compuestos multinucleares.

5.3.2 Microscopía de barrido de efecto túnel.

Con el objetivo de confirmar la estructura molecular de estos compuestos multinucleares, y ante la imposibilidad de obtener monocristales adecuados para la determinación estructural por cristalografía de rayos X, se realizaron medidas de microscopía de efecto túnel, técnica más conocida como STM debido a sus siglas en inglés (scanning tunneling microscopy). Esta técnica es una de las herramientas más utilizadas y poderosas en la caracterización de sistemas superficiales. Los fundamentos de la misma pueden encontrarse en diversas fuentes bibliográficas.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ Básicamente consiste en explorar la superficie asentada sobre un material conductor con una punta metálica muy fina y determinar la corriente que se desarrolla entre la misma y el soporte conductor a través del espacio libre entre la superficie y la punta exploradora, es decir, por tuneo de electrones. Aplicando un determinado voltaje entre la punta y el soporte conductor, la corriente desarrollada va generando la imagen correspondiente a la topología explorada. Es posible obtener con esta técnica resolución atómica

Dado que los sistemas en estudio son moleculares, es necesario encontrar la manera de depositarlos sobre una superficie para su análisis por STM. Es posible inmovilizar el compuesto heptanuclear **5** sobre una superficie de Au derivatizada con cisteamina.^{178,179} Esto se logra por inmersión de la superficie en una solución metanólica del compuesto en cuestión, ligeramente acidificada con HCl. Los detalles experimentales se desarrollan en el apéndice 5. El medio ácido garantiza la presencia de cargas positivas sobre la superficie, mediante la protonación de los grupos amino de las cisteaminas. Las mismas interactúan fuertemente con los cianuros ecuatoriales del compuesto heptanuclear a través de puentes hidrógeno, manteniéndolo anclado a la superficie como se esquematiza en la figura 7.

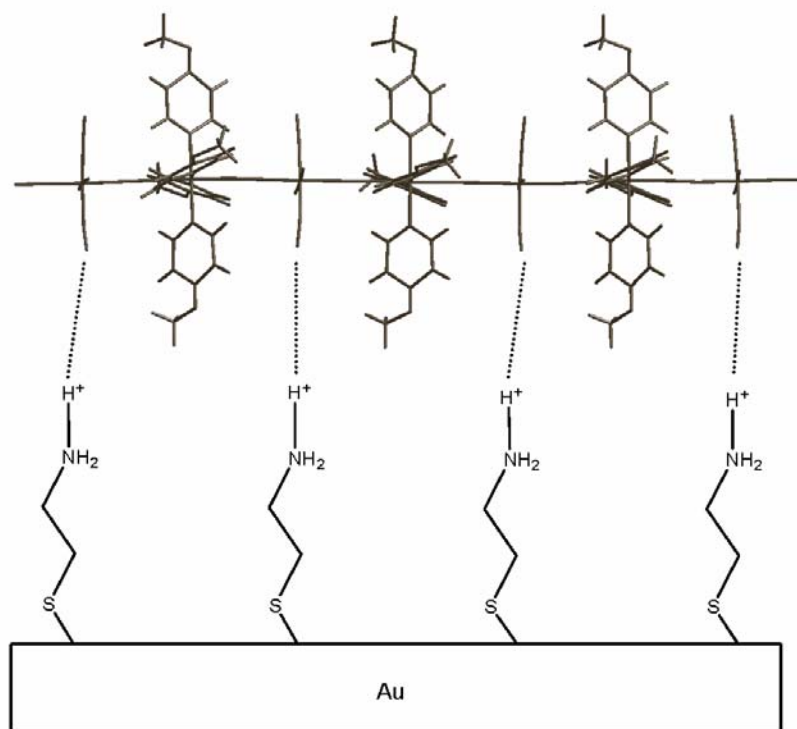


Figura 7. Esquema del anclado del compuesto heptanuclear sobre la superficie de Au derivatizada con cisteamina.

A partir de este anclado, es factible la determinación de las dimensiones de estas moléculas mediante la técnica de STM. Para confirmar la inmovilización del compuesto sobre la superficie, se somete la misma a espectroscopía Auger (ver apéndice 5) y se compara el espectro obtenido con el de la superficie libre del compuesto heptanuclear. Estos espectros se muestran en la figura 8.

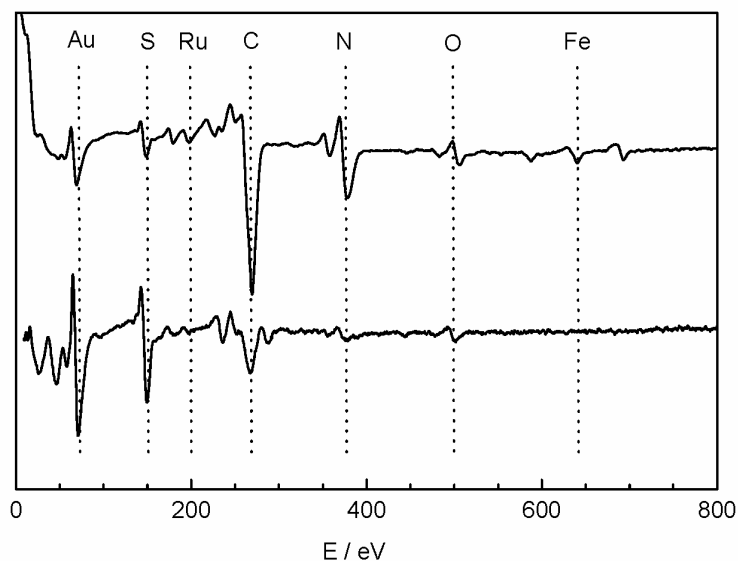


Figura 8. Espectro Auger de la superficie de Au con cisteamina (abajo) y de la superficie de Au con cisteamina conteniendo el heptámero (arriba).

Se observan los picos característicos de Fe y Ru así como un claro incremento en la intensidad de los picos correspondientes al C y N en relación a lo observado en la superficie antes de la inmovilización. Esto es una clara muestra de la presencia del compuesto heptanuclear sobre la superficie. La ausencia de señal correspondiente al P, corrobora que no existe inmovilización de los contraiones. La electroquímica realizada en solución acuosa a pH=3 (ver apéndice 5), utilizando como electrodo de trabajo a la superficie conteniendo el compuesto heptanuclear, presenta procesos redox en la región de potenciales correspondientes a las cuplas $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ y $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$ que se observan en las medidas en solución de estos compuestos (fig. 9). Esto confirma la presencia de los heptámeros sobre la superficie de Au derivatizada con cisteamina mostrando además, que los mismos se mantienen electroactivos sobre esta superficie.

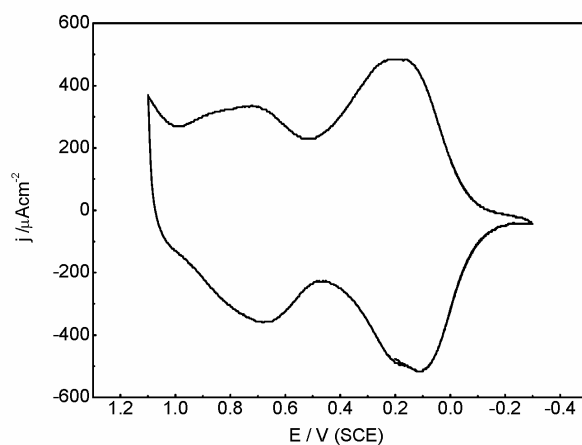


Figura 9. Voltametría cíclica de la superficie de Au/cisteamina con el depósito del compuesto heptanuclear.

Una vez confirmada la inmovilización del compuesto heptanuclear, las imágenes obtenidas permiten establecer la estructura lineal de estos compuestos.

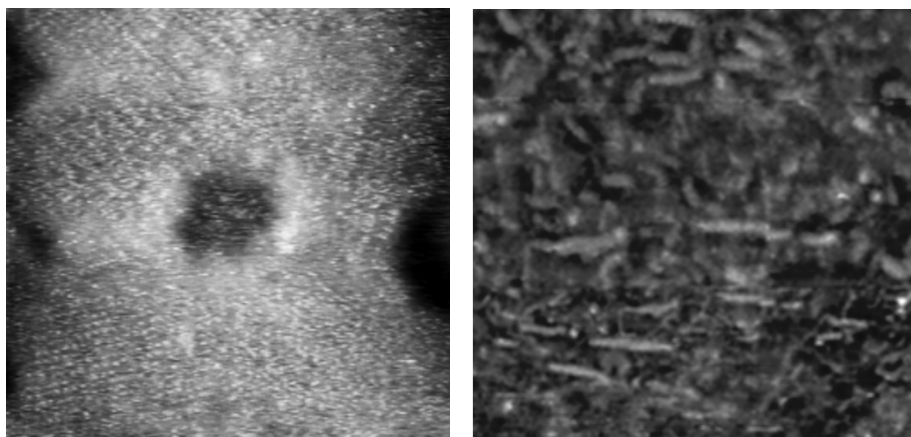


Figura 10. Imágenes de STM de la superficie de Au derivatizada con cisteamina (izq.) y la superficie de Au/cisteamina conteniendo el compuesto heptanuclear (der.).

Las mismas se presentan en la figura 10 así como la de la superficie de Au/cisteamina libre del compuesto heptanuclear. Se observa muy bien la diferencia con la superficie antes de la inmovilización, lo que ratifica la presencia de estas moléculas sobre la

superficie no quedando dudas sobre la configuración lineal de este compuesto heptanuclear.

Se puede ver que existen arreglos lineales que sobrepasan la longitud esperada para este compuesto heptanuclear, que es de aproximadamente 3.7 nm. Estos provienen, sin duda, de la asociación sobre la superficie a través de puentes de hidrógeno de varios heptámeros. Un análisis estadístico permite obtener una distribución de longitudes de las moléculas inmovilizadas (fig. 11).

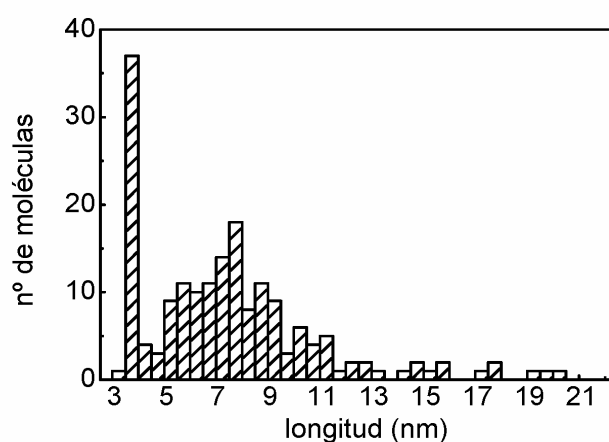


Figura 11. Histograma que refleja la distribución de longitudes de las especies moleculares observadas por STM sobre la superficie de Au/cisteamina.

Se encuentra que la mayor cantidad de moléculas poseen una distancia de 4 nm en muy buena concordancia con la longitud del heptámero. El ancho de estas moléculas que se observa es de entre 1.7 y 2 nm, correspondiéndose muy bien con el esperado para estos compuestos. Por otra parte, el pequeño máximo que se observa alrededor de 7 nm (dos moléculas heptanucleares) corrobora la hipótesis sobre la asociación de estas moléculas como se ha mencionado anteriormente (fig. 12).

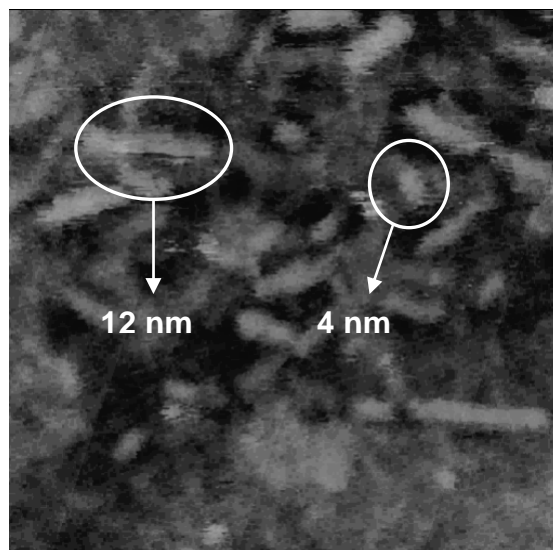


Figura 12. Ampliación de la imagen de STM del compuesto heptanuclear anclado sobre la superficie de Au/cisteamina.

Para validar de alguna manera estas imágenes, se inmoviliza también sobre la misma superficie (Au/cisteamina), el compuesto trinuclear precursor de este heptámero, {Fe-Ru(4-MeOpy)-Fe}. Se caracteriza la superficie por espectroscopía Auger y electroquímica, encontrándose resultados similares a los del compuesto heptanuclear. Las imágenes obtenidas para este compuesto trinuclear se muestran en la figura 13.

En este caso, como era de esperar, se encuentra que las moléculas poseen dimensiones menores a las encontradas para el compuesto heptanuclear y comparables a las que corresponden al compuesto trinuclear de aproximadamente 2 nm x 2 nm. Se observa también asociación entre las moléculas en la superficie aunque en menor proporción que para el caso del compuesto heptanuclear.

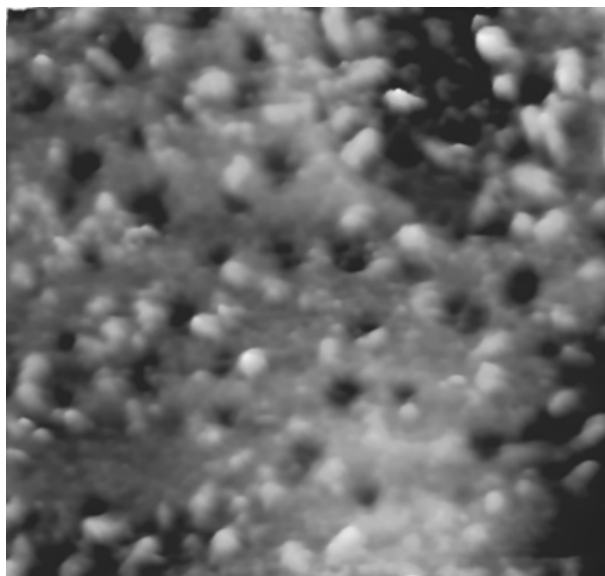


Figura 13. Imagen de STM del compuesto trinuclear $\text{Fe-Ru(MeOpy)}_4\text{-Fe}$ anclado sobre la superficie de Au/cisteamina.

El intento de inmovilizar tanto el compuesto heptanuclear como el trinuclear directamente sobre la superficie de Au sin cisteamina no produce buenas imágenes. Sin bien la inmovilización transcurre con éxito, sólo se observan estructuras granulares conteniendo posiblemente muchas de estas moléculas sin ordenamiento alguno.

5.3 Propiedades electroquímicas y espectroscópicas.

5.3.1 Electroquímica.

5.3.1.1 Pentámeros.

La electroquímica de los compuestos pentanucleares presenta características similares a los compuestos trinucleares precursores de los mismos. Se observan los procesos redox asociados a las cuplas Ru(III)/Ru(II) y a las cuplas Fe(III)/Fe(II) . Todos

ellos muestran separaciones de pico similares a las observadas en los trímeros. En el caso del compuesto pentanuclear **2**, sólo se analizan las cuplas correspondientes a los procesos redox centrados en el Ru ya que los Co presentan procesos químicamente irreversibles (fig. 14).

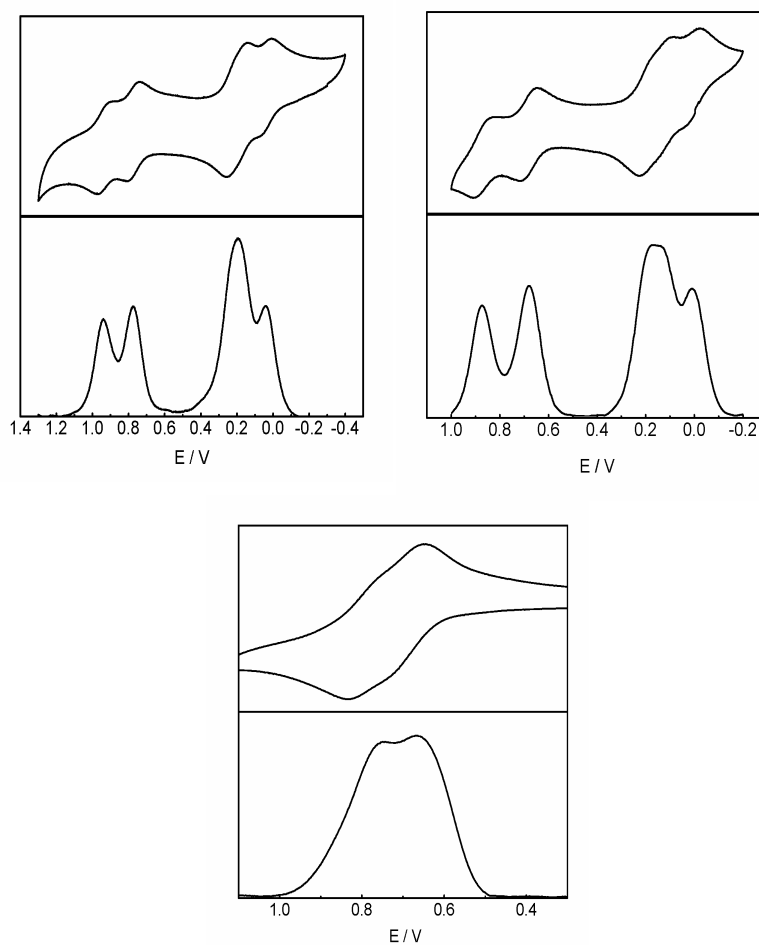


Figura 14. Voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada del compuesto **1** (arriba, der.) en agua, del pentámero **Fe-Ru(Py)₄-Fe-Ru(Py)₄-Fe** (arriba, izq.) en agua y del compuesto **2** (abajo) en metanol.

Así como en los compuestos simétricos trinucleares estudiados en los primeros capítulos, la electroquímica permite establecer la existencia o no de comunicación electrónica entre los metales terminales químicamente equivalentes a través del puente

“metálico”, $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_4\}$, en el caso de los compuestos pentanucleares es posible analizar la comunicación electrónica entre los dos centros de Ru, químicamente equivalentes, a través del puente “metálico”, $\{\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_4\}$. Pero este par no es el único que se puede utilizar como sensor de la comunicación electrónica en el compuesto pentanuclear. Los M terminales en este compuesto, también son químicamente equivalentes y pueden estar acoplados a través del extenso puente de aproximadamente 1.6 nm, $\{-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_4-\text{NC}-\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_4-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_4-\text{NC}-\}$. El desdoblamiento en dos, de los procesos redox asociados a estos centros metálicos, es la evidencia que entrega la electroquímica respecto al grado de comunicación electrónica entre dichos centros metálicos.¹⁸⁰ Los potenciales redox observados para los diferentes procesos redox de los compuestos **1** y **2** se listan en la tabla 4. Se incluyen en la misma los datos electroquímicos obtenidos para el compuesto análogo a **1**, que en lugar de 4-*tert*-butilpiridina posee piridina, el cual fue caracterizado únicamente mediante estas medidas electroquímicas.

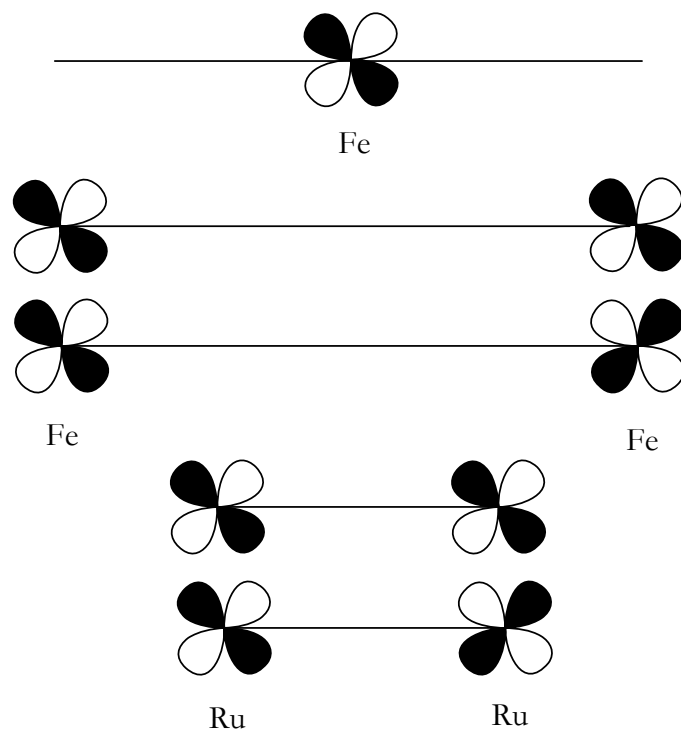
Tabla 4. Potenciales redox para los compuestos pentanucleares: $\text{M}_1\text{-Ru-M}_2\text{-Ru-M}_1$.

Compuesto	solvente	$E^\circ \text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)	$E^\circ \text{M}_1^{\text{III}} \rightarrow \text{M}_1^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)	$E^\circ \text{M}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{M}_2^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)
1	agua	0.68 (70) 0.87 (90)	0.19 (~70) 0.14 (~70)	0.00 (~60)
[Fe-RuPy ₄ -Fe-RuPy ₄ -Fe]	agua	0.77 (70) 0.93 (90)	0.20 (120)	0.04 (70)
2	metanol	0.69 (90) 0.79 (80)	-	-

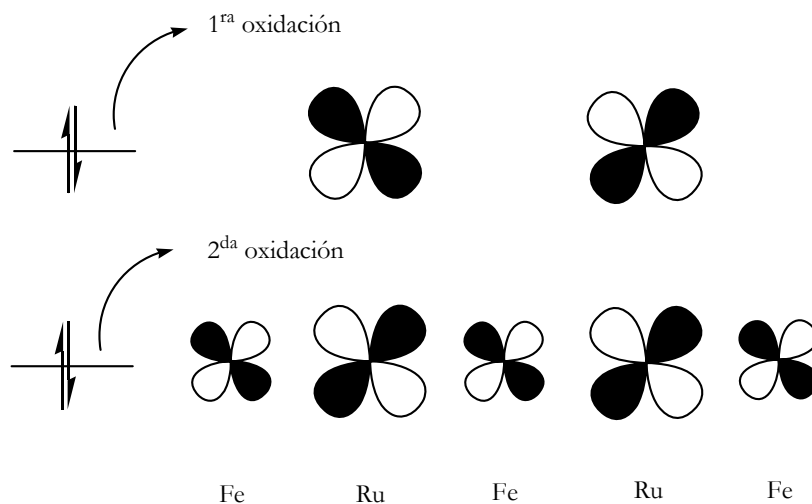
En el caso del compuesto **2**, sólo se puede extraer información acerca de la comunicación electrónica entre los dos centros de Ru. Se puede observar un desdoblamiento de aproximadamente 100 mV, que corresponde a una K_c de 5×10^1 .

Para los dos compuestos conteniendo Fe se observa un mayor desdoblamiento de los procesos redox sobre los centros de Ru en comparación con el mencionado compuesto de Co. El compuesto **1** presenta un desdoblamiento de 190 mV, mientras que el compuesto análogo con piridinas exhibe un desdoblamiento un poco menor, de 160 mV. Estos valores corresponden a K_c de 1.6×10^3 y 5×10^2 respectivamente. En este caso las K_c hacen referencia a la estabilización termodinámica del compuesto de valencia mixta $\{M-Ru^{II}-M-Ru^{III}-M\}$. Al igual que se observa en el caso de los compuestos trinucleares respecto al factor que modula el desdoblamiento de estos procesos redox, el mismo se correlaciona con la proximidad de los E° de los centros metálicos vecinos. A medida que el E° correspondiente a los procesos centrados en M se acerca al E° que corresponde a los procesos centrados en el Ru, la comunicación electrónica entre los dos centros de Ru aumenta, hecho que se manifiesta en un aumento de K_c .

El potencial que corresponde al primer proceso de oxidación sobre el Ru se mantiene prácticamente idéntico a los que se observan en los compuestos trinucleares precursores de estos compuestos pentanucleares. El segundo proceso de oxidación se encuentra desplazado a mayor potencial en relación al compuesto trinuclear de referencia. Es este desplazamiento el responsable de la estabilización del compuesto de valencia mixta, $\{Ru^{II}-Ru^{III}\}$. Al comparar lo que ocurre al modificar el tipo de piridina coordinada a los centros de Ru, se observa que la presencia de piridinas más donoras da lugar a un aumento de la K_c como ocurre en los dos pentámeros de Fe, donde se reemplaza piridina por 4-*tert*-butilpiridina. ¿Cómo puede explicarse esto? Al igual que se hizo para los compuestos trinucleares, es posible dar una explicación cualitativa en términos de orbitales moleculares. Asumiendo que estos compuestos mantienen la simetría puntual D_4 , los orbitales de frontera localizados en los centros metálicos corresponden al par degenerado (d_{xz}, d_{yz}) . Para los dos Ru y para los dos Fe terminales se obtienen dos combinaciones adaptadas por simetría que corresponden a la representación irreducible E. Las mismas, por analogía al caso de los trímeros, corresponden a la suma y la resta de los orbitales de cada centro metálico. Por lo tanto se obtiene el siguiente conjunto de orbitales, construidos a partir de los orbitales (d_{xz}, d_{yz}) de los centros metálicos, adaptados por simetría, todos correspondientes a la representación irreducible E:



Estos orbitales interactúan entre sí a través de los orbitales π de los cianuros puente. Los únicos orbitales de los Fe terminales y de los Ru que se mezclan con el orbital del Fe central, son los que corresponden a la combinación en fase. Dada la naturaleza aceptora del Fe central y de los Fe terminales, el orbital centrado en los Ru de mayor energía es el que no interactúa con los centros de Fe mientras que el que sí lo hace se encuentra a menor energía. Esto permite asignar los dos procesos de oxidación sobre los Ru, despreciando los procesos de relajación:



A partir de esta asignación, se concluye que la primera oxidación está esencialmente gobernada por el tipo de piridina coordinada al Ru, mientras que la segunda depende del grado de interacción entre los Ru y los Fe adyacentes. Cuando aumenta la capacidad donora de las piridinas coordinadas al Ru, la interacción con los Fe aceptores se ve incrementada y por lo tanto este orbital se estabiliza en comparación con lo que ocurre en presencia de una piridina menos donora. Esto explica el aumento en el desdoblamiento de los potenciales redox asociados al proceso Ru(III)/Ru(II) al aumentar la capacidad donora de las piridinas.

Los potenciales redox vinculados con los procesos Fe(III)/Fe(II), pueden separarse en dos. El que corresponde al Fe central y el que corresponde a los dos Fe terminales. Este último puede mostrar desdoblamiento dependiendo del grado de comunicación electrónica existente entre ambos centros metálicos. Efectivamente en el caso del compuesto **1** existe un pequeño desdoblamiento de aproximadamente 50 mV. Esto da lugar a una K_c , asociada a la estabilización del compuesto $\{Fe^{II}-Ru-Fe-Ru-Fe^{III}\}$, de ~ 7 . Este pequeño valor evidencia una comunicación no nula entre los Fe terminales separados por una distancia de 1 nm. El E° que corresponde al primer proceso de reducción es prácticamente idéntico al que se observa en el compuesto trinuclear precursor. Esto se debe a que estos Fe poseen un entorno muy similar al del compuesto trinuclear. La segunda reducción ocurre a menores potenciales y da lugar al desdoblamiento observado. La explicación para esto es idéntica a la ya desarrollada para el compuesto trinuclear. El segundo proceso de reducción ocurre en el orbital adaptado por simetría que interactúa con los Ru, el cual se encuentra más desestabilizado en presencia de un Ru más donador y en consecuencia ligandos piridínicos coordinados al mismo de mayor basicidad. Por este motivo el compuesto pentanuclear que contiene piridinas no muestra desdoblamiento para el proceso de reducción sobre los Fe terminales mientras que sí se observa en el caso conteniendo 4-*tert*-butilpiridina. El último proceso de reducción corresponde al que involucra el Fe central y está asociado al orbital centrado en el mismo el cual interactúa con los dos centros de Ru y por lo tanto sufre la mayor desestabilización. Los tres procesos de reducción sobre los Fe se esquematizan en la figura 15.

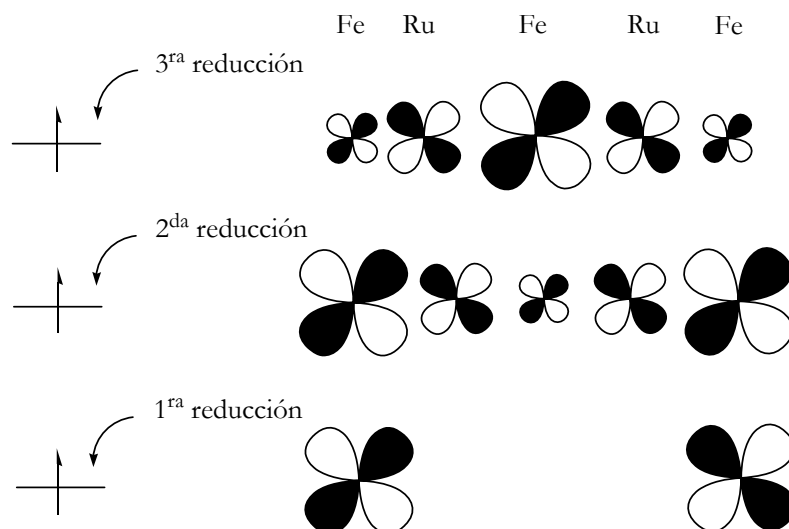


Figura 15. Asignación de los procesos de reducción sobre los Fe en los compuestos pentanucleares.

Se ha mostrado como la electroquímica de estos compuestos pentanucleares se puede interpretar utilizando las mismas herramientas que para el análisis de los compuestos trinucleares precursores de estos oligómeros superiores. El grado de comunicación electrónica entre los centros metálicos de estos compuestos de configuración lineal está modulado por los mismos factores que modulan la interacción en la unidad más sencilla representada por los compuestos con tres centros metálicos.

5.3.1.2 Heptámeros.

La electroquímica de los compuestos heptanucleares, el siguiente miembro en la familia de oligómeros, se puede interpretar en los mismos términos que los compuestos pentanucleares, basándose en la electroquímica de los precursores trinucleares. La mayor cantidad de centros metálicos, como es de esperar, complica la interpretación, principalmente por una mayor superposición de los potenciales redox correspondientes a los procesos que ocurren sobre los siete centros metálicos. Al igual que en los compuestos de menor nuclearidad de esta familia, se observan las ondas electroquímicas correspondientes a los procesos Ru(III)/Ru(II) y a los procesos Fe(III)/Fe(II), todas ellas

con separaciones de pico comparables a las observadas en los ya mencionados miembros de menor nuclearidad de esta serie de compuestos (fig. 16).

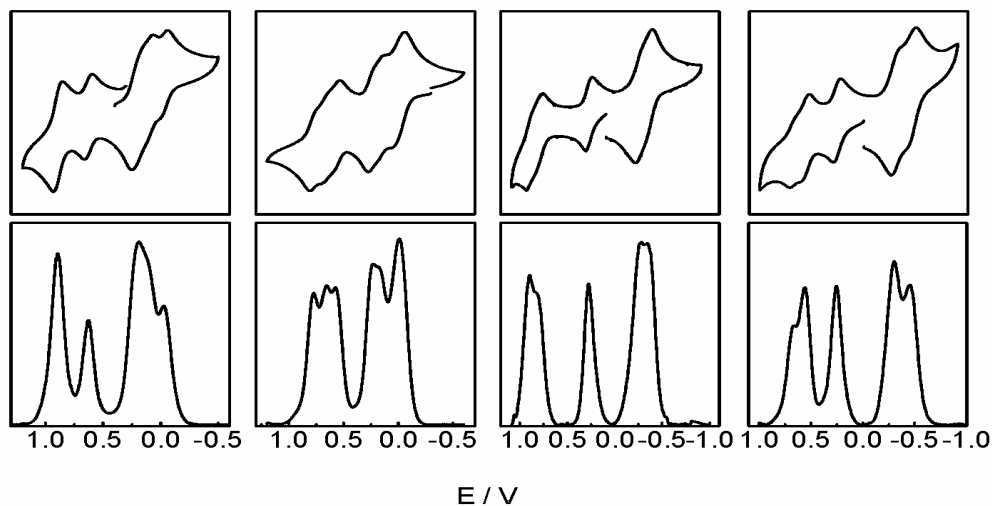


Figura 16. Voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada de los compuestos heptanucleares. De izq. a der.: **3** (agua), **5** (agua), **7** (metanol) y **9** (metanol).

En el caso del compuesto heptanuclear **9**, conteniendo Co, sólo se analizan los procesos redox sobre los centros de Ru, dada la irreversibilidad química de la reducción sobre los Co(III). Los potenciales redox medidos son similares a los que se observan en el análogo conteniendo Fe, compuesto **5**. (fig. 17).

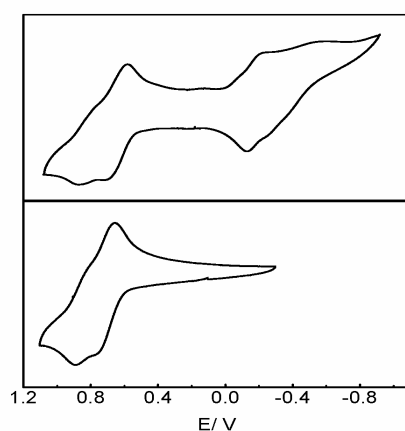


Figura 17. Voltametría cíclica en metanol de los compuestos **5** (arriba) y **6** (abajo).

En la tabla 5 se presentan todos los potenciales redox observados para los compuestos heptanucleares **3-9**.

Tabla 5. Potenciales redox para los compuestos: M_1 -Ru₁-M₂-Ru₂-M₂-Ru₁-M₁.

Compuesto	solvente	$E^\circ \text{ Ru}_1^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}_1^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)	$E^\circ \text{ Ru}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)	$E^\circ \text{ M}_1^{\text{III}} \rightarrow \text{M}_1^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)	$E^\circ \text{ M}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{M}_2^{\text{II}}$ / V (ΔE_p / mV)
3	agua	0.89 (80)	0.63 (70)	0.21 (~100)	0.09 (~60) -0.03 (~60)
4	agua	0.80 (100)	0.64 (70)	0.17 (~80)	0.01 (~100)
5	agua	0.57 (~70) 0.65 (~70)	0.77 (~60)	0.23 (~60) 0.17 (~60)	-0.01 (~100)
	metanol	0.64 (130)	0.88 (~100)	-0.17 (~100)	-0.33 (~130)
6	metanol	0.70 (100)	0.86 (70)	-	-
7	metanol	0.83 (~60) 0.91 (~60)	0.28 (60)	-0.26 (~60)	-0.34 (~60)
8	metanol	0.75 (~60) 0.84 (~80)	0.21 (70)	-0.17 (70)	-0.35 (100)
9	metanol	0.56 (~70) 0.67 (~60)	0.26 (70)	-0.30 (80)	-0.45 (80)

Los compuestos **3, 4, 7, 8 y 9** fueron preparados intencionalmente para que el potencial redox asociado al fragmento central de Ru sea significativamente diferente al de los centros de Ru periféricos. De esta manera, es sencillo asignar las ondas electroquímicas observadas que corresponden a los centros de Ru. El Ru central posee piridinas marcadamente más básicas que las que se encuentran coordinadas a los Ru periféricos, alejados entre sí por aproximadamente 2 nm. La primera oxidación en estos compuestos

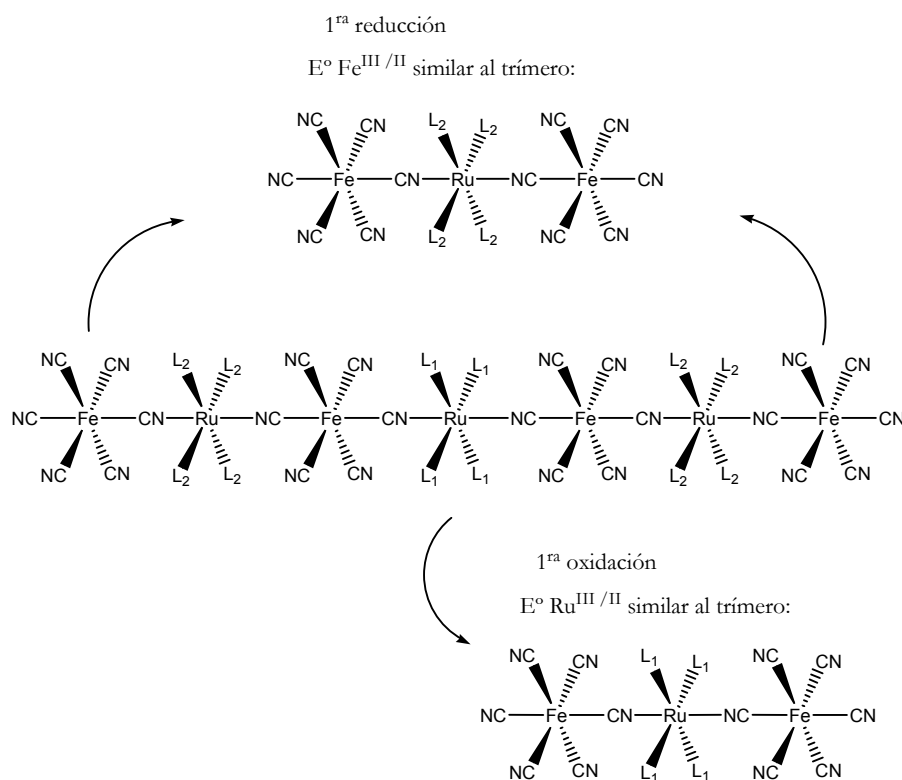
por lo tanto, corresponde al Ru central. El E° de este proceso es similar al que se observa en el compuesto trinuclear, formado por el fragmento del heptámero que componen el Ru central y los Fe adyacentes al mismo. Una vez asignada esta onda electroquímica, se puede evaluar la existencia o no de desdoblamiento de las ondas de oxidación para los Ru distantes. En los compuestos **3** y **4** no se observa desdoblamiento alguno y por lo tanto la comunicación electrónica entre estos centros metálicos no es significativa. El E° que corresponde a estos Ru periféricos está desplazado anódicamente respecto al que se observa para el compuesto trinuclear formado por este fragmento de Ru y los Fe adyacentes. Esto se debe al incremento de la capacidad aceptora del Ru central, ahora en estado de oxidación (III).

Consecuentemente con la falta de comunicación electrónica entre los Ru periféricos, tampoco se observa desdoblamiento de las ondas redox asociadas a la reducción de los Fe terminales. Tampoco se observa desdoblamiento apreciable entre el par restante de Fe. Esto contrasta con el comportamiento que se observa en el compuesto trinuclear compuesto por el fragmento formado por estos dos Fe y el Ru central. Esto se debe a que el potencial de reducción del primero de estos Fe está desplazado a valores más negativos respecto al primer potencial de reducción en el compuesto trinuclear y por lo tanto se encuentra más alejado del potencial para la cupla Ru(III)/Ru(II) del metal central. Este corrimiento catódico en el potencial de los Fe centrales se debe a que los Fe terminales se encuentran ahora en estado de oxidación (II) y por consiguiente poseen una mayor capacidad donora.

En el caso de los compuestos **7-9**, sí se observa desdoblamiento de la onda redox correspondiente a la segunda oxidación y localizada en los Ru más externos. Esto se debe a la disminución del potencial redox asociado al Ru central por la presencia de las DMApy y por consiguiente su aproximación al potencial redox asociado a los Fe adyacentes. Como ya se observó anteriormente, la proximidad de los potenciales redox de los centros metálicos vecinos garantiza una mejor comunicación electrónica entre ellos. En este caso, la mayor proximidad de los potenciales redox asociados al fragmento $\{\text{Fe-Ru(DMApy)}_4\text{-Fe}\}$ promueve cierto grado de comunicación entre los Ru periféricos vinculados a través de este puente de tres centros metálicos. Se observan desdoblamientos de 80, 90 y 110 mV para los compuestos **7**, **8** y **9**, que corresponden a K_c de 2×10^1 , 3×10^1 y 7×10^1 , respectivamente. Esta progresión en la estabilidad del compuesto de valencia mixta $\{\text{Fe-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe-Ru-Fe-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}\}$ está vinculada con la capacidad donora de las piridinas coordinadas a los Ru

periféricos. Hay que recordar del análisis para los compuestos pentanucleares, que existen dos orbitales de simetría E, asociados con estos dos centros de Ru. Uno que es la suma de los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) y el otro es la resta de los mismos. El primero interactúa con los otros metales del compuesto a través de los orbitales de simetría π de los cianuros puente mientras que el segundo no. Por este motivo el primero de ellos, se encuentra estabilizado en energía en relación al segundo. La primera oxidación ocurre, entonces, en un orbital que está compuesto exclusivamente por los Ru periféricos mientras que la segunda oxidación ocurre sobre el orbital que interactúa con los Fe vecinos y en menor medida con los siguientes centros metálicos. El incremento en la capacidad donora de los Ru periféricos promueve una mayor interacción con el fragmento central aceptor, $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{III}}-(\text{DMApy})_4-\text{Fe}^{\text{III}}\}$ y por lo tanto la estabilización de este último orbital. Esto explica el aumento en el desdoblamiento de la onda redox asociada a la oxidación de los Ru periféricos al aumentar la capacidad donora de las piridinas coordinadas a los mismos.

En todos estos compuestos analizados hasta el momento, se ha observado que los E° para la primera oxidación y para la primera reducción se corresponden muy bien con los observados en los compuestos trinucleares emparentados, tal como ocurre en los compuestos pentanucleares:



La segunda oxidación así como la segunda reducción, involucran la posibilidad del desdoblamiento de la onda electroquímica y por consiguiente la existencia significativa o no de comunicación electrónica entre los pares de metales químicamente equivalentes más distantes. La existencia o no de este desdoblamiento está controlada por los mismos factores ya desarrollados en el análisis de los pentámeros. Es importante destacar como regla general observada, que la proximidad de los potenciales redox de los centros metálicos promueve un incremento en el grado de comunicación electrónica a lo largo de estas moléculas.

Todos estos compuestos analizados hasta el momento poseen un Ru central significativamente distinto, en cuanto a su densidad electrónica, del par de Ru más alejados, debido a las diferentes piridinas coordinadas a ellos. El compuesto **5** permite analizar qué ocurre cuando los tres centros de Ru poseen el mismo tipo de piridinas.

¿Cómo se asignan en este compuesto las ondas electroquímicas correspondientes a la oxidación $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$? Por analogía con lo que se observa para las cuplas Fe(III)/Fe(II) en el compuesto pentanuclear **1**, el cual posee también el mismo tipo de piridinas en todos los Ru, la primera oxidación ocurre en los Ru periféricos y con un E° similar al del compuesto trinuclear emparentado. La onda correspondiente a la misma se encuentra desdoblada en unos 80 mV cuando el solvente es agua, indicando algún grado de comunicación electrónica entre estos Ru a 2 nm de distancia. En este caso, el bajo potencial redox de estos fragmentos de Ru promueve una vez más la interacción a lo largo de la cadena. Luego, la tercera oxidación ocurre en el Ru central y se encuentra desplazada anódicamente debido al incremento en la capacidad aceptora de los fragmentos adyacentes, $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$. Al pasar a un solvente de menor número aceptor, el potencial redox asociado a los procesos de reducción sobre los Fe se vuelve más negativo y en consecuencia disminuye la interacción a lo largo de la cadena y ya no se observa desdoblamiento entre los Ru periféricos.

Es interesante observar lo que ocurre en el caso de los procesos de reducción de este compuesto heptanuclear. Una vez más, y por comparación con el comportamiento de los pentámeros, la primera reducción transcurre sobre los Fe terminales. En consecuencia, en el caso donde el solvente es agua, se observa un desdoblamiento de la onda electroquímica correspondiente a esta reducción, de 60 mV. Esto es un indicio de la existencia de comunicación electrónica entre estos centros metálicos de Fe que se encuentran separados por una distancia de 3 nm. ¿Qué es lo que promueve esta interacción

de tan largo alcance? Sin dudas la cercanía de los potenciales redox de los fragmentos de Ru y de Fe sumada al hecho de que todas las unidades de Ru poseen el mismo entorno de piridinas. Resulta llamativo que la reducción sobre los Fe centrales no se encuentre desdoblada, dada la mayor cercanía entre estos metales en comparación con los Fe más externos. Probablemente, la presencia de Fe(II) en los extremos promueve un incremento en la densidad electrónica de los Fe centrales desacoplando la interacción de los mismos a través del Ru central. Al pasar a un solvente menos aceptor, los Fe se tornan más difíciles de reducir y por lo tanto disminuye la interacción a lo largo de la cadena y ya no se observa comunicación electrónica de largo alcance.

5.3.2 Espectroscopía electrónica.

El espectro electrónico de estos compuestos oligonucleares mantiene las características principales de los precursores trinucleares. Se observa la banda correspondiente a las TCML de los fragmentos $\{\text{RuL}_4\}$ en la zona del UV-visible y se observan bandas de TCMM en la zona del infrarojo cercano. Precisamente, es en esta región espectral donde se encuentra la principal diferencia en la espectroscopía de los compuestos pentanucleares y heptanucleares en relación a los compuestos trinucleares. La presencia de más de un centro de Ru(II) da origen a una mayor cantidad de TC de naturaleza $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. Se analizará primero la espectroscopía electrónica del compuesto pentanuclear **1** y a continuación la de los compuestos heptanucleares **3-5** y **7-9**. Los compuestos de Co no presentan mayor interés dado que como ya se ha analizado, no exhiben transiciones de TCMM en su espectro electrónico.

5.3.2.1 Pentámero $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$.

El espectro del compuesto **1** en metanol, presenta una banda de TCMM con un marcado hombro a mayor energía como se observa en la figura 18.

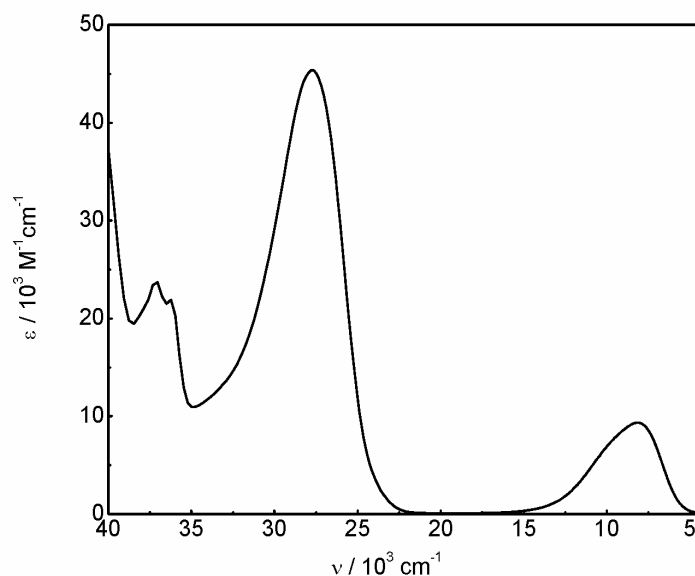
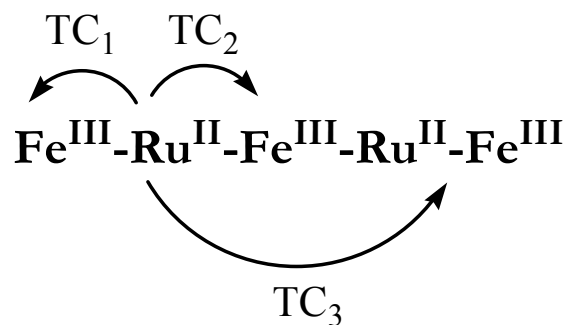


Figura 18. Espectro electrónico del compuesto 1 en metanol.

Si se analizan las posibles transferencias de carga de naturaleza Ru(II) \rightarrow Fe(III), se encuentran tres posibilidades:



La simetría de esta molécula impone una situación idéntica para el otro centro de Ru. Es de esperar que la TC₃ sea de muy baja intensidad dada la lejanía existente entre los centros metálicos involucrados en la misma. Por lo tanto sólo quedan dos posibles TC y es lo que se observa experimentalmente. Basándose en las experiencias electroquímicas, la banda de menor energía se atribuye a la TC₁, asignándose la TC₂ al hombro que se observa

a mayor energía. La energía correspondiente al máximo de esta banda de TCMM es de $8.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, algo menor a la energía que se observa en el compuesto trinuclear emparentado. La banda de TCML se encuentra a la misma energía, $27.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, que en el compuesto trinuclear, y presenta aproximadamente una absorptividad molar del doble, $45.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, consistente con la presencia de dos cromóforos, $\{\text{RuL}_4\}$ en esta molécula.

¿Cómo modelar el espectro de este compuesto pentanuclear? La extensión del modelo de tres estados desarrollado en el capítulo 3 a uno de siete estados, cantidad que corresponde a este compuesto, es factible. Sin embargo, la necesidad de incrementar el número de coordenadas de reacción, en este caso a seis, vuelve muy costosa, computacionalmente la simulación del espectro, principalmente por el tamaño elevado de la grilla a explorar, correspondiente a las coordenadas de reacción. Por este motivo se decidió modelar este sistema pentanuclear a partir de dos sistemas trinucleares asimétricos no interactuantes entre sí. Es decir, el compuesto pentanuclear se lo puede modelar como la superposición de dos compuestos trinucleares asimétricos idénticos. Este compuesto trinuclear asimétrico está centrado en uno de los dos Ru: $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}\}$, donde $\text{M}^{\text{III}} = \{\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$. Esto es una buena aproximación al pentámero, siempre que el grado de mezcla sea bajo y se desprecie la TC_3 . Hay que notar que este procedimiento es equivalente al modelado del compuesto trinuclear $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, a partir de la superposición de dos “dímeros” equivalentes $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$, hecho que se muestra válido dentro de la restricción de baja mezcla y reproduce satisfactoriamente la espectroscopía de la TCMM.

Nada hace suponer que este requisito de baja mezcla no sea válido también para el compuesto pentanuclear, ya que las unidades monoméricas que interactúan son idénticas a las del compuesto trinuclear. A partir de esta premisa, se ajusta el espectro experimental del compuesto **1** en metanol a partir de la superposición de dos trímeros asimétricos equivalentes, utilizando los mismos lineamientos ya desarrollados en el capítulo 3. En la figura 19 se muestra la calidad del ajuste mencionado.

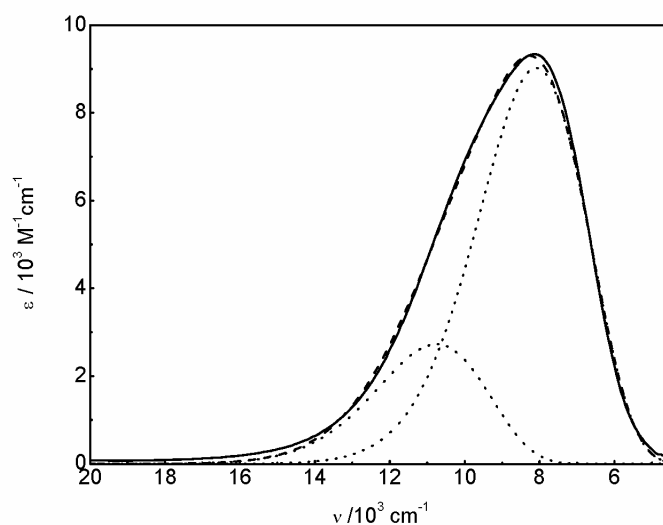


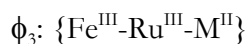
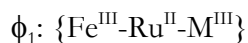
Figura 19. Ajuste de la banda de TCMM del compuesto **1** en metanol.

(—) exp., (---) simul., (...) componentes de la simulación.

Los parámetros que corresponden al ajuste son los siguientes:

λ_1 10^3 cm^{-1}	λ_2 10^3 cm^{-1}	λ_3 10^3 cm^{-1}	ΔE_{12} 10^3 cm^{-1}	ΔE_{13} 10^3 cm^{-1}	H_{12} 10^3 cm^{-1}	H_{13} 10^3 cm^{-1}
1.3	3.0	3.0	5.3	7.6	1.4	1.1

Los estados diabáticos utilizados se muestran a continuación:



Se observa que los valores de λ (λ_i describe el paraboloides de ϕ_i) son similares a los encontrados en el compuesto trinuclear mientras que el valor de H_{12} es comparable al que corresponde al compuesto trinuclear, mientras que H_{13} es algo menor. Respecto a los

valores de las energías diabáticas ΔE_{12} y ΔE_{13} , la primera es menor a la que se observa en el compuesto trinuclear, que es $6.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la segunda es mayor. Esto puede interpretarse a partir del aumento de la densidad electrónica que existe sobre el Fe central en comparación con el compuesto trinuclear por la presencia del fragmento de Ru central adyacente. Por este motivo, el mismo se torna menos aceptor y en consecuencia aumenta la energía diabática correspondiente a la TC_2 , ΔE_{13} , y disminuye el valor de H_{13} . Las dos bandas de TCMM que se obtienen del ajuste están centradas en energías de 8.0×10^3 y $10.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y presentan un valor de μ^2 de 1.66 y 0.41 ($\text{e}\text{\AA}$)², cuya suma se aproxima al doble del valor que corresponde al compuesto trinuclear ($2 \times 0.89 (\text{e}\text{\AA})^2$).

5.3.2.2 Heptámeros $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$.

La espectroscopía electrónica de estos compuestos heptanucleares puede interpretarse a partir de la observada para el compuesto pentanuclear estudiado en la sección anterior. Se observan las bandas de TCML que involucran a los fragmentos $\{\text{RuL}_4\}$ en la región del UV – visible y en la región del IR cercano se observan las bandas de TCMM vinculadas a los procesos $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ (fig. 20).

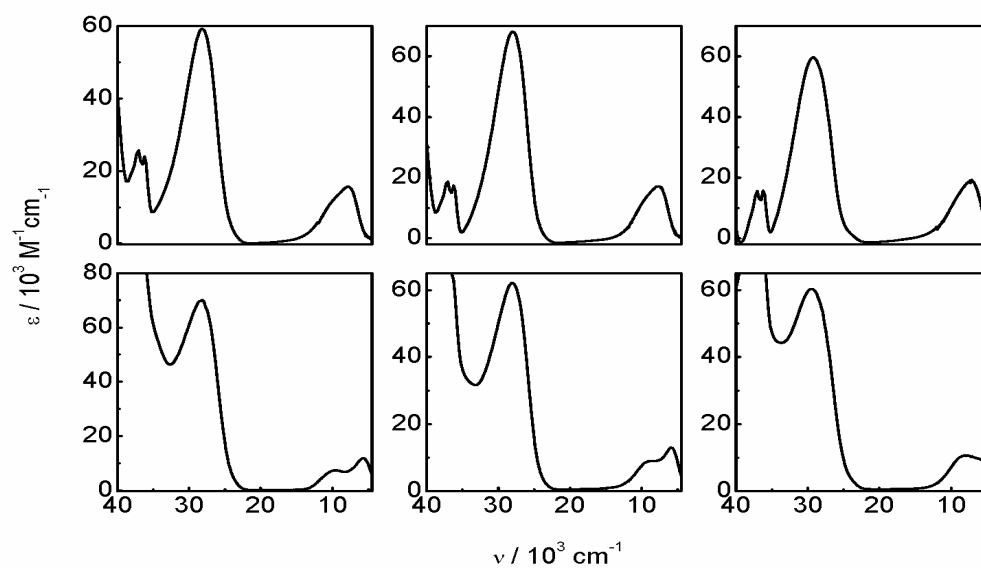


Figura 20. Espectros electrónicos en metanol de los compuestos **3** (arriba, izq.), **4** (arriba, centro), **5** (arriba, der.), **7** (abajo, izq.), **8** (abajo, centro) y **9** (abajo, der.).

La absorptividad molar de las primeras sigue la regla observada hasta el momento y posee valores aproximadamente tres veces mayores al observado en los compuestos trinucleares como es de esperar para la presencia de tres cromóforos $\{\text{RuL}_4\}$. En la tabla 6 se detalla la información espectroscópica de estos compuestos.

Tabla 6. Datos espectroscópicos en metanol de los compuestos heptanucleares.

compuesto	$TCML$ $d_{\pi}\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^* L$ $\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / M^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$TCMM$ $d_{\pi}\text{Ru(II)} \rightarrow d_{\pi}\text{Fe(III)}$ $\nu / 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon / M^{-1}\text{cm}^{-1}$)
3	28.1 (59100)	7.8 (15700) 10.1 (11700) ^a
4	27.9 (68100)	7.7 (17200) 9.7 (12500) ^a
5	29.2 (59800)	7.3 (18900) 9.1 (14000) ^a
7	28.2 (71100)	5.7 (13000) 9.6 (8500)
8	28.1 (62100)	5.9 (13000) 9.0 (9000)
9	29.4 (60300)	6.0 (9600) ^a 8.1 (10700)

^a hombro.

En todos los casos se observa la presencia de, al menos, dos bandas en lo que concierne a la TCMM, siendo evidente en el caso de los compuestos **7-9**, que contienen $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$ como fragmento central. Dado que los compuestos **3-5** poseen el fragmento central, $\{\text{Ru}(\text{MeOpy})_4\}$, en común y los compuestos **7-9** el fragmento central $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$, es razonable asignar la banda de menor energía, la cual se modifica sólo ligeramente al modificar la naturaleza de los fragmentos de Ru periféricos, como correspondiente a la transición $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ originada en los fragmentos centrales de Ru. La banda que se observa a mayor energía y como un hombro en el caso de los compuestos **3-5**, corresponde a la transición $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ originada en los Ru periféricos. Esta asignación está apoyada en la comparación de las energías de estas bandas con la observada en los compuestos trinucleares que componen estos heptámeros. Está claro que los fragmentos de Ru que poseen las piridinas más donoras, dan origen a las bandas de menor energía: la banda centrada entre $7.3\text{-}7.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ en el caso de los

compuestos **3-5** corresponde a la TCMM originada en el fragmento central $\{\text{Ru}(\text{MeOpy})_4\}$, mientras que la banda centrada entre $5.7\text{-}6.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para el caso de los compuestos **7-9** corresponde a la TCMM donde el donador es el fragmento central $\{\text{Ru}(\text{DMApy})_4\}$. Aprovechando el bajo potencial redox de la cupla $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$ de este fragmento de Ru, se midieron los espectros del producto de oxidación por un electrón de los compuestos **7-9**. Esta oxidación se realiza agregando un equivalente de Ce (IV) a una solución de estos compuestos en metanol (ver apéndice 5). Los espectros así obtenidos corroboran la anterior asignación de la banda de TCMM de menor energía, la cual desaparece al oxidar el fragmento central $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\}$ a $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMApy})_4\}$. Asimismo, aparece la banda de TCLM característica de este fragmento oxidado (fig. 21).

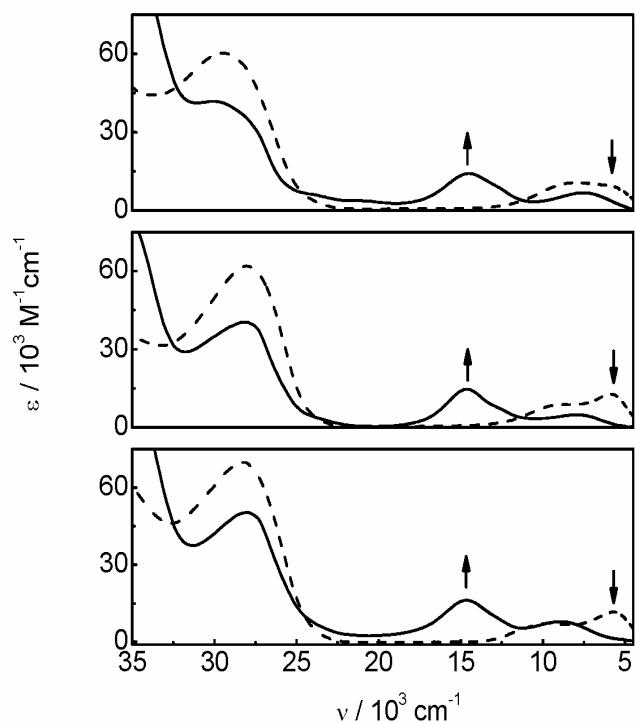
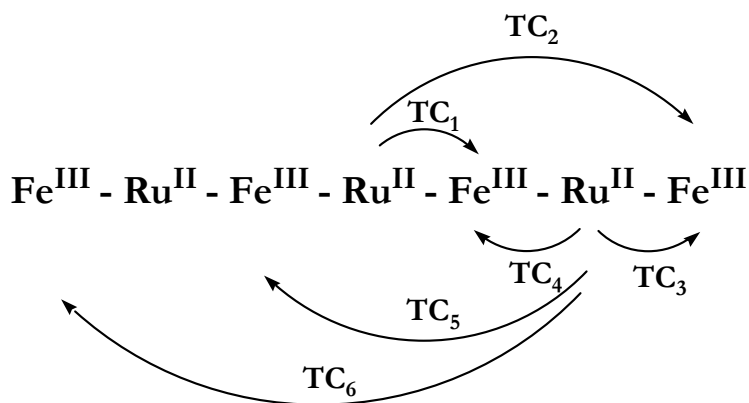


Figura 21. Espectros electrónicos en metanol de los compuestos **7** (abajo), **8** (centro) y **9** (arriba). (—) sin oxidar, (—) oxidados por un electrón. Las flechas indican los cambios espectrales al producirse la oxidación.

No obstante esta asignación preliminar, la complejidad de estas moléculas requiere un análisis más detallado. Si se consideran todas las posibles transiciones de TCMM, Ru(II) → Fe(III) en estos compuestos, se obtienen un total de 12, cuyo origen es el siguiente:



Debido a la simetría de estos compuestos, existen otras 6 transiciones equivalentes. De más está decir, que en este caso, es aún más difícil la simulación del espectro electrónico a partir de un modelo de Mulliken-Hush, lo cual ya se había descartado para los compuestos pentanucleares. El número de coordenadas de reacción necesarias para la descripción de las superficies de energía potencial (imposibles de visualizar), es de 12, lo que torna computacionalmente muy costosa la exploración de dichas superficies. La alternativa consiste entonces, en extender la aproximación realizada para la simulación del espectro del compuesto pentanuclear al caso de estos compuestos heptanucleares. El primer paso es considerar que las TC que involucran centros metálicos no adyacentes tienen intensidad nula, esto hace que sólo permanezcan activas las TC₁, TC₃ y TC₄. La TC₁ se simula como originada a partir de un compuesto trinuclear simétrico, M^{III}-Ru^{II}-M^{III}, siendo M: {-Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}}. Las TC₃ y TC₄ se simulan como originadas a partir de un compuesto trinuclear asimétrico, Fe^{III}-Ru^{II}-M^{III}, siendo M: {-Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}}. La superposición de estos dos espectros, el segundo con un factor de degeneración 2, conforman el espectro correspondiente al compuesto heptanuclear. Al igual que para el pentámero, la validez de esta aproximación se fundamenta en la condición de bajo grado de mezcla de los estados excitados con el estado fundamental.

Para la simulación de la componente del espectro proveniente del trímero asimétrico, son necesarios 7 parámetros: λ_1 , λ_2 , λ_3 , ΔE_{12} , ΔE_{13} , H_{12} y H_{13} ; mientras que para la simulación proveniente del trímero simétrico son necesarios 4 parámetros: λ_4 , λ_5 , ΔE_{45} ,

H_{45} . Esto da un total de 11 parámetros que es un número elevado para el ajuste de estos espectros que exhiben como máximo dos bandas. Por lo tanto, se realizan los ajustes utilizando la misma metodología descrita en el capítulo 3, pero con la siguiente restricción: tanto para el conjunto de compuestos **3-5** como **7-9**, independientes entre sí, se fija un único conjunto de parámetros λ . Esta restricción está basada en los resultados obtenidos para los compuestos trinucleares (cap. 3). La calidad de los ajustes realizados se puede observar en la figura 22, mientras que en la tabla 7 se presentan los parámetros que surgen de los mismos.

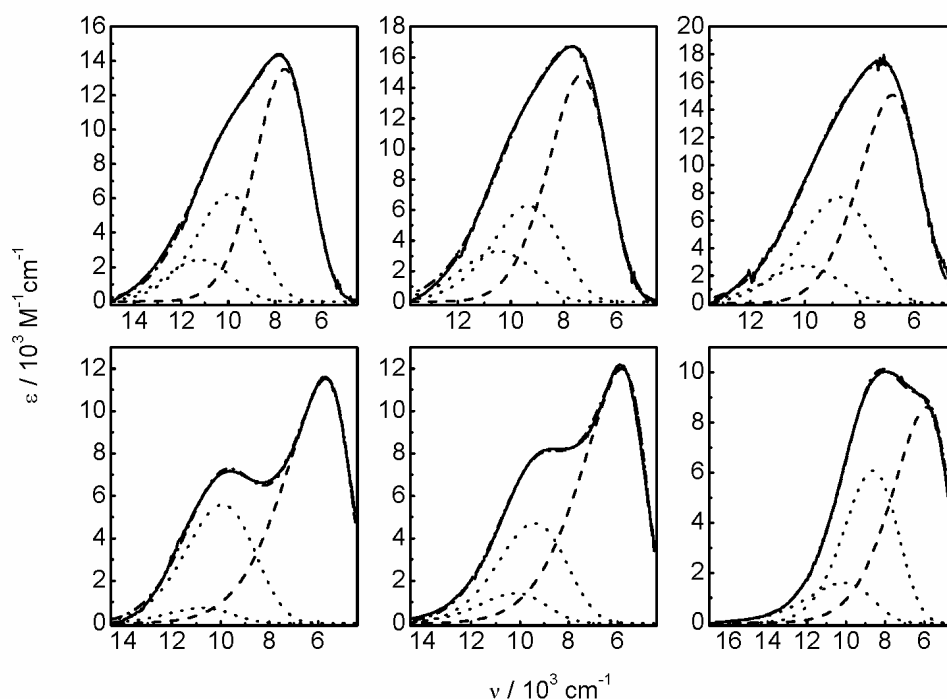


Figura 22. Ajustes de las bandas de TCM en metanol de los compuestos **3** (arriba, izq.), **4** (arriba, centro), **5** (arriba, der.), **7** (abajo, izq.), **8** (abajo, centro) y **9** (abajo, der.). (—) exp., (— · —) simul., (...) componentes de la simulación del trímero asimétrico, (— —) componente de la simulación del trímero simétrico.

Tabla 7. Parámetros que surgen del ajuste de las bandas de TCMM de los compuestos heptanucleares en metanol.

	$\lambda_1 = 1.4, \lambda_2 = 2.9, \lambda_3 = 3.1, \lambda_4 = 2.0, \lambda_5 = 2.8$ / 10^3 cm^{-1}					
compuesto	ΔE_{12} / 10^3 cm^{-1}	ΔE_{13} / 10^3 cm^{-1}	ΔE_{45} / 10^3 cm^{-1}	H_{12} / 10^3 cm^{-1}	H_{13} / 10^3 cm^{-1}	H_{45} / 10^3 cm^{-1}
3	7.5	8.1	4.9	1.6	0.15	1.6
4	6.9	7.2	4.7	1.6	0.17	1.7
5	6.3	7.0	4.1	1.6	0.23	1.6
	$\lambda_1 = 1.7, \lambda_2 = 3.0, \lambda_3 = 4.2, \lambda_4 = 1.1, \lambda_5 = 3.0$ / 10^3 cm^{-1}					
7	7.1	8.1	3.7	1.4	0.02	1.5
8	6.7	6.8	3.8	1.3	0.27	1.5
9	6.0	6.3	3.8	1.2	0.79	1.3

El análisis de los parámetros obtenidos permite extraer algunas conclusiones importantes: los valores de λ son comparables a los que describen las superficies de energía potencial de los compuestos trinucleares mientras que las energías diabáticas ΔE_{12} , son esencialmente las mismas que se observan en los compuestos trinucleares correspondientes, mientras que las energías diabáticas ΔE_{13} son algo mayores, especialmente en los compuestos **3-5**. Este aumento en la energía diabática ΔE_{13} está vinculado a la presencia del Ru central adyacente al Fe que cumple el rol de aceptor en la TC₄, tal como ocurre en el compuesto pentanuclear. En lo que respecta a los valores de acoplamiento electrónico H_{ab} , se observa que tanto H_{12} como H_{45} poseen valores similares a los de los compuestos trinucleares mientras que el parámetro H_{13} es sustancialmente menor. De alguna forma, este parámetro H_{13} es el que describe cómo se ensamblan las estructuras electrónicas de los dos tipos de compuestos trinucleares que dan lugar al heptámero. Observando los valores que adopta este parámetro, se puede concluir que el

mismo se incrementa cuando el fragmento central de Ru posee mayor densidad electrónica, es decir cuando aumenta la basicidad de las piridinas coordinadas al centro de Ru y además se incrementa, cuando los fragmentos de Ru adyacentes también poseen energías similares. Es decir para maximizar el valor de H_{13} , es necesario incrementar la densidad electrónica sobre los centros de Ru y procurar al mismo tiempo utilizar fragmentos $\{RuL_4\}$ con similar densidad electrónica, idealmente iguales entre sí. El aumento de la densidad electrónica sobre los fragmentos de Ru, trae aparejado una disminución en el potencial redox asociado a la cupla Ru(III)/Ru(II) y por lo tanto su mayor proximidad al potencial redox de la cupla Fe(III)/Fe(II) del fragmento $\{Fe(CN)_6\}$. Esto, como ya se ha observado en toda esta familia de compuestos provoca un aumento en la interacción entre estos centros metálicos unidos por cianuros. Los compuestos **5**, **8** y **9** son los que mejor cumplen estos requisitos y en concordancia con este análisis espectroscópico son los que exhiben evidencia de comunicación electrónica a lo largo de la cadena de centros metálicos en las medidas electroquímicas.

Las propiedades de las 3 bandas de TCMM que surgen de estos ajustes y que corresponden a las TC_1 , TC_3 y TC_4 se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Datos espectroscópicos de las bandas de TCMM de los compuestos heptanucleares que surgen del ajuste.

compuesto	TC_1		TC_3		TC_4	
	ν / 10^3 cm^{-1}	μ^2 / $(e\text{\AA})^2$	ν / 10^3 cm^{-1}	μ^2 / $(e\text{\AA})^2$	ν / 10^3 cm^{-1}	μ^2 / $(e\text{\AA})^2$
3	7.6	2.07	10.0	0.83	11.2	0.30
4	7.4	2.28	9.4	0.87	10.5	0.43
5	6.8	2.49	8.8	1.13	10.0	0.36
7	5.7	2.74	9.9	0.80	10.6	0.09
8	5.8	2.75	9.4	0.70	10.2	0.19
9	5.9	2.12	8.6	0.98	10.1	0.27

Resulta interesante notar que la banda que corresponde a la TC_3 posee la misma energía y momento de transición que la banda de TCMM que se observa en el compuesto trinuclear relacionado. Esto muestra que los fragmentos terminales $\{-Ru^{II}-Fe^{III}\}$ dentro del heptámero mantienen esencialmente la misma estructura electrónica que en el compuesto trinuclear. Esto le brinda mayor solidez al argumento utilizado en la asignación de los E° correspondientes a la primera reducción que se observa en la electroquímica de estos heptámeros. La banda de TC_4 posee propiedades consistentes con una interacción débil entre el donador y el aceptor que componen dicha transición. El rasgo sin dudas más significativo corresponde al gran incremento del momento de transición de la banda de TC_1 que corresponde al proceso $Ru(II) \rightarrow Fe(III)$ del fragmento central de Ru en el heptámero. El mismo se observó también al analizar las bandas de TCMM del compuesto pentanuclear **1**. Este incremento está acompañado por una apreciable disminución en la energía de dicha banda en comparación con lo observado en el compuesto trinuclear. Para el caso de los compuestos **3-5**, el momento de transición entre 2.1 y 2.5 ($e\text{\AA}$)² es aproximadamente dos veces mayor que el que corresponde a la TCMM del compuesto trinuclear $\{Fe^{III}-Ru^{II}(MeOpy)_4-Fe^{III}\}$, que es de 1.1 ($e\text{\AA}$)²; mientras que la energía entre 6.8 y $7.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ es apreciablemente menor que los $8.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la banda del compuesto trinuclear. En los compuestos **7-9** se observa un comportamiento similar pero las diferencias respecto a lo que se observa en el compuesto $\{Fe^{III}-Ru^{II}(DMApy)_4-Fe^{III}\}$ son menores. El momento de transición que se observa entre 2.1 y 2.7 ($e\text{\AA}$)² es algo mayor que los 1.9 ($e\text{\AA}$)² del trímero; mientras que la energía entre 5.7 y $5.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ es algo menor a los $6.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ del mencionado compuesto trinuclear. El compuesto **9** exhibe una característica particular, la TC_1 posee una intensidad bastante menor a la que se observa en los compuestos **7** y **8**. Esto está acompañado de un aumento importante en la intensidad de la TC_4 , lo que hace suponer que existe “robo” de intensidad entre estas bandas a partir de la cercana energía de las mismas. La complejidad del sistema no permite profundizar más el análisis y requiere de una mayor elaboración teórica.

5.3.3 Perspectivas.

Es evidente que el estudio de estos sistemas multinucleares no ha sido agotado y todavía es necesario más trabajo sobre los mismos. En lo que respecta a su caracterización

estructural, queda pendiente la obtención de monocristales para la determinación de la estructura de los mismos por cristalografía de rayos X. La alternativa con mayor probabilidad de éxito es posible que sea un ensayo sistemático de diferentes cationes, dado que la modificación del solvente de cristalización no ha dado resultado. La medida de EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) de estos compuestos en solución aparece como una alternativa muy promisoría si se tiene en cuenta la estructura lineal de los centros metálicos que debería intensificar las señales por “scattering” múltiple.⁹⁴

En cuanto a los estudios electroquímicos y espectroscópicos es necesario extender el mismo a diferentes solventes como se hizo para los compuestos trinucleares y realizar las medidas espectroscópicas sobre los productos de reducción y oxidación de los mismos. Esto permitirá establecer la capacidad de modulación existente sobre estos sistemas multimetálicos. Los espectros de reducción por un electrón probablemente sean los más importantes para establecer la capacidad de estas moléculas de funcionar como unidades transportadoras de electrones a lo largo de la cadena unidimensional. Hay que recordar que sólo en los productos de reducción por un electrón de los compuestos trinucleares existen mínimos estables para los isómeros electrónicos de los mismos.

La estrategia sintética desarrollada para estos compuestos permite ser optimistas respecto a la preparación de compuestos de mayor nuclearidad, sencillamente haciendo extensivo el procedimiento sintético pero utilizando como unidades precursoras los mismos compuestos heptanucleares o pentanucleares. Asimismo, es natural la extensión de estos sistemas a compuestos conteniendo el fragmento $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}$ para desarrollar sistemas con mayor número de S total que junto con la eventual oxidación de los centros de Ru(II) a Ru(III), podría permitir la obtención de cadenas ferromagnéticas.

Es un desafío pendiente la obtención de oligómeros con diferentes centros metálicos, siguiendo la idea desarrollada en la preparación de los trímeros asimétricos. La misma permitiría poseer un grado de modulación muy grande de las propiedades electrónicas y magnéticas de estos sistemas. Esto, combinado con la fehaciente posibilidad de incorporar estos oligómeros sobre superficies abre un campo muy importante hacia la preparación de materiales moleculares con funcionalidad controlada.

Apéndice 5.

A 5.1 Procedimientos experimentales.

A continuación se detallan los procedimientos experimentales llevados a cabo en este capítulo.

Preparación de los compuestos estudiados en este capítulo.

Los compuestos: NaClO_4 y $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ son comerciales y fueron utilizados sin una purificación adicional.

Los solventes de reacción utilizados fueron calidad p.a. y se usaron sin ninguna purificación adicional. El agua utilizada fue monodestilada.

Las aguas de hidratación se midieron mediante experimentos de termogravimetría sobre los sólidos obtenidos en un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu y resultaron consistentes con las determinaciones de C, H y N por análisis elemental realizadas en un equipo Carlo Erba 1108.

Los espectros de infrarojo fueron tomados en pastilla de KBr o en una suspensión de Nujol utilizando un FTIR Nicolet 510P.

Los espectros de RMN- ^1H se midieron en un equipo de 500 MHz Bruker AM 500 y se utilizó el solvente como referencia interna. Los solventes deuterados utilizados fueron provistos por Sigma-Aldrich Co.

El tamiz molecular Sephadex LH-20 fue provisto por Pharmacia Amersham y Sigma-Aldrich Co.

***trans*-[TFF]₅[{(NC)₅Fe(CN- μ)Ru(4-*tert*-Bupy)₄(μ -NC)}₂-Fe(CN)₄].2H₂O:** este compuesto se obtiene como uno de los subproductos de la síntesis del compuesto *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN- μ)}₂-Ru(4-*tert*-Bupy)₄].7H₂O, la cual fue detallada en el apéndice 1. El mismo se aísla como la primera fracción mayoritaria que eluye de la cromatografía en tamiz molecular, Sephadex LH-20 en metanol. Esta fracción se separa y se vuelve a repurificar por el mismo procedimiento cromatográfico. Luego se evapora a sequedad y se seca al vacío en presencia de sílicagel. El rendimiento basado en el precursor monomérico de Ru es del 10%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{210}H_{204}N_{26}O_2P_5Fe_3Ru_2$. *Calculado*, C: 69.1; H: 5.7; N: 10.0. *Encontrado*, C: 69.1; H: 6.3; N: 9.2.

IR, pastilla de KBr: 2107 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[TFF]₅[{(NC)₅Co(CN-μ)Ru(4-MeOpy)₄(μ-NC)}₂-Co(CN)₄].3H₂O:** este

compuesto se obtiene como uno de los subproductos de la síntesis del compuesto *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Co(CN-μ)}₂-Ru(4-MeOpy)₄] · 2H₂O, la cual fue detallada en el apéndice 1.

El mismo se aísla como la primera fracción mayoritaria que eluye de la cromatografía en tamiz molecular, Sephadex LH-20 en metanol. Esta fracción se separa y se vuelve a repurificar por el mismo procedimiento cromatográfico. Luego se evapora a sequedad y se seca al vacío en presencia de sílicagel. El rendimiento basado en el precursor monomérico de Ru es del 6%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{186}H_{162}N_{26}O_{11}P_5Co_3Ru_2$. *Calculado*, C: 64.4; H: 4.7; N: 10.5. *Encontrado*, C: 64.1; H: 4.4; N: 11.0.

IR, pastilla de KBr: 2121 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1612 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(Py)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-MeOpy)₄]**

.20H₂O: se disuelven 620 mg de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(Py)₄] · 9H₂O en aproximadamente 15 ml de metanol. A esta solución verde se le agregan 10 mg de *trans*-Ru(MeOpy)₄Cl₂. Esta suspensión resultante se calienta a reflujo con enérgica agitación y protegida de la luz durante 30 min. Luego de este período, la suspensión inicial se convierte en una solución verde límpida. Se agregan otros 10 mg de *trans*-Ru(MeOpy)₄Cl₂ y se continúa el calentamiento a reflujo por 40 min. más. Finalizado este período, la solución verde obtenida se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se evapora a sequedad en rotaevaporador. El residuo sólido obtenido se disuelve en mínima cantidad de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluye con metanol. Una primera fracción azul se descarta y se junta la segunda fracción de color verde que corresponde al producto. La tercera fracción, también de color verde, corresponde al compuesto trinuclear en exceso. La segunda fracción se vuelve a purificar por este mismo procedimiento. La fracción del

compuesto deseado así obtenida, se evapora a sequedad en rotaevaporador y luego se seca al vacío en presencia de sílicagel. Se obtienen 25 mg de un sólido verde laminar que corresponden a un rendimiento del 16 %.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{232}H_{228}N_{36}O_{24}P_6Fe_4Ru_3$ *Calculado*, C: 60.4; H: 4.9; N: 10.9. *Encontrado*, C: 60.1; H: 4.9; N: 10.5.

IR, pastilla de KBr: 2108 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1612 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(4-*tert*-Bupy)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-**

MeOpy)₄].18H₂O: este compuesto se prepara de la misma forma que el compuesto *trans*-

[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(Py)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-MeOpy)₄].20H₂O,

manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos con la diferencia que en

lugar de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(Py)₄].9H₂O se utiliza *trans*-

[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(4-*tert*-Bupy)₄].7H₂O. En este caso el rendimiento que se

obtiene es del 25%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{264}H_{288}N_{36}O_{22}P_6Fe_4Ru_3$ *Calculado*, C: 63.0; H: 5.7; N: 10.0. *Encontrado*, C: 63.1; H: 5.5; N: 9.9.

IR, pastilla de KBr: 2106 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1612 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(4-MeOpy)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-**

MeOpy)₄].18H₂O: este compuesto se prepara de la misma forma que el compuesto

trans-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(Py)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-MeOpy)₄].20H₂O,

manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos con la diferencia que en

lugar de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(Py)₄].9H₂O se utiliza *trans*-

[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(4-MeOpy)₄].10H₂O. En este caso el rendimiento que se

obtiene es del 23%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{240}H_{246}N_{36}O_{33}P_6Fe_4Ru_3$ *Calculado*, C: 59.1; H: 5.1; N: 10.3. *Encontrado*, C: 58.8; H: 4.9; N: 11.0.

IR, pastilla de KBr: 2107 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1612 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Co(CN- μ)Ru(4-MeOpy)₄(μ -NC)Co(CN)₄(CN- μ)₂-Ru(4-MeOpy)₄].4H₂O:** este compuesto se prepara de la misma forma que el compuesto

trans-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN- μ)Ru(4-MeOpy)₄(μ -NC)Fe(CN)₄(CN- μ)₂-Ru(4-MeOpy)₄].18H₂O, manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos con la diferencia que en lugar de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN- μ)₂-Ru(4-MeOpy)₄].9H₂O se utiliza *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Co(CN- μ)₂-Ru(4-MeOpy)₄].2H₂O. En este caso el rendimiento que se obtiene es del 26%.

Análisis elemental de C, H y N para C₂₄₀H₂₁₂N₃₆O₁₆P₆Co₄Ru₃ *Calculado*, C: 62.9; H: 4.6; N: 11.0. *Encontrado*, C: 63.0; H: 4.4; N: 10.9.

IR, pastilla de KBr: 2121 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-N de los cianuros, 1612 cm^{-1} pico muy intenso característico del estiramiento C-O de la 4-metoxipiridina.

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN- μ)Ru(Py)₄(μ -NC)Fe(CN)₄(CN- μ)₂-Ru(4-DMApy)₄]:** se disuelven 330 mg de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN- μ)₂-Ru(Py)₄].9H₂O en aproximadamente 12 ml de etanol y 50 mg de [Ru(DMApy)₆]Cl₂.9H₂O en aprox. 7 ml de etanol. Ambas soluciones se mezclan y luego se calienta a reflujo en oscuridad y con agitación durante 30 min. Finalizado este período, la solución verde obtenida se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se evapora a sequedad en rotaevaporador. El residuo sólido obtenido se disuelve en mínima cantidad de metanol y se siembra en una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro rellena con Sephadex-LH20 en metanol. Se eluyen con metanol 4 fracciones, las dos primeras no se identifican, la tercera corresponde al producto y la última corresponde al compuesto trinuclear en exceso. La tercera fracción se vuelve a purificar por este mismo procedimiento. La fracción del compuesto deseado así obtenida, se evapora a sequedad en rotaevaporador y luego se seca al vacío en presencia de sílicagel. Se obtienen 25 mg de un sólido verde laminar que corresponden a un rendimiento del 12%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{236}H_{200}N_{40}P_6Fe_4Ru_3$ *Calculado*, C: 65.8; H: 4.6; N: 13.0. *Encontrado*, C: 66.6; H: 4.5; N: 12.8.

IR, pastilla de KBr: 2037 cm^{-1} , pico ancho, 2107 cm^{-1} pico intenso característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1620 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(4-*tert*-Bupy)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-**

DMApy)₄]: este compuesto se prepara de la misma forma que el compuesto *trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(Py)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-DMApy)₄], manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos con la diferencia que en lugar de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(Py)₄].9H₂O se utiliza *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(4-*tert*-Bupy)₄].7H₂O. En este caso el rendimiento que se obtiene es del 22%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{236}H_{200}N_{40}P_6Fe_4Ru_3$ *Calculado*, C: 66.8; H: 5.7; N: 12.1. *Encontrado*, C: 66.5; H: 6.4; N: 11.6.

IR, pastilla de KBr: 2068 cm^{-1} , pico ancho, 2106 cm^{-1} pico intenso característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1619 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

***trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(4-MeOpy)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-**

DMApy)₄].4H₂O: este compuesto se prepara de la misma forma que el compuesto *trans*-[TFF]₆[{(NC)₅Fe(CN-μ)Ru(Py)₄(μ-NC)Fe(CN)₄(CN-μ)}₂-Ru(4-DMApy)₄], manteniendo las relaciones estequiométricas entre los reactivos con la diferencia que en lugar de *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(Py)₄].9H₂O se utiliza *trans*-[TFF]₄[{(NC)₅Fe(CN-μ)}₂-Ru(4-MeOpy)₄].10H₂O. En este caso el rendimiento que se obtiene es del 47%.

Análisis elemental de C, H y N para $C_{244}H_{224}N_{40}P_6Fe_4Ru_3$ *Calculado*, C: 63.4; H: 4.9; N: 12.1. *Encontrado*, C: 63.9; H: 5.3; N: 11.5.

IR, pastilla de KBr: 2044 cm^{-1} , pico ancho, 2106 cm^{-1} pico intenso característicos del estiramiento C-N de los cianuros, 1613 cm^{-1} , pico muy intenso característico del estiramiento C-N (del grupo 4-dimetilamino de la DMApy).

Preparación de soluciones acuosas: en los casos donde fue necesario realizar medidas en agua se prepararon soluciones acuosas de las sales de sodio de la siguiente forma: se disuelve la sal de TFF^+ en mínimo volumen de acetonitrilo y se agrega NaClO_4 sólido hasta total precipitación de la sal de Na^+ del compuesto en cuestión. Luego se filtra y se lava primero con acetonitrilo y luego con diclorometano. El sólido que queda se redissuelve en agua y se filtra para obtener una solución límpida de la sal de Na^+ en agua. Este procedimiento se puede hacer de forma cuantitativa a partir de la sal de TFF^+ , cuya composición está muy bien determinada.

Oxidación por un electrón de los compuestos heptanucleares de fórmula $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$: a una solución aproximadamente 1×10^{-4} M en metanol del compuesto sin oxidar, se le agrega un equivalente de $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. La oxidación es inmediata. Un ligero exceso de Ce(IV) no causa problemas dado el elevado potencial de las otra cuplas de Ru que se reducen inmediatamente.

Medidas de espectroscopía electrónica.

Todos los espectros electrónicos fueron medidos dependiendo del rango espectral con un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP8453 para la región ultravioleta-visible y un pequeño rango del infrarojo cercano (200-1100 nm) y con un espectrofotómetro de barrido de doble haz Shimadzu UV3100 para extender la región del infrarojo cercano hasta los 2700 nm (200-2700 nm).

En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo y dependiendo de la ocasión se midió con un paso óptico de 1 cm o de 1 mm. Para aquellas medidas en las que fue imperioso mantener la atmósfera inerte las soluciones fueron preparadas dentro de una caja de atmósfera inerte, MBraun Lab Master 130, rellena con nitrógeno y utilizando una cubeta con cierre hermético provista de una tapa a rosca.

Todos los solventes utilizados para las medidas espectrofotométricas fueron anhidros y provistos por Sigma-Aldrich. Los mismos se colocaron dentro de la caja de atmósfera inerte antes de ser abiertos por primera vez.

Medidas electroquímicas.

Las medidas de voltametría cíclica y de voltametría de onda cuadrada fueron realizadas con un potenciostato PAR273 y utilizando un arreglo de tres electrodos, un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Como electrodo de trabajo se utilizó uno de carbono vítreo de área 9.4 mm^2 , el contraelectrodo fue un alambre de platino y como electrodos de referencia se utilizaron un electrodo de AgCl/Ag en KCl 3M para las medidas en agua y un alambre de plata para las medidas en solventes no acuosos. Para este último caso se utilizó una referencia interna junto con el alambre de plata la cual fue ferroceno o decametilferroceno dependiendo de la ventana de potencial disponible.

El agua utilizada fue en todos los casos monodestilada y los solventes fueron los mismos utilizados para las medidas espectrofotométricas.

Como electrolito soporte se utilizó KNO_3 para las medidas acuosas y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) para las medidas en solventes no acuosos, ambos de origen comercial y utilizados sin una purificación adicional. En todos los casos la concentración de los mismos se ajustó a 0.1 M.

Típicamente se midieron soluciones de los compuestos a una concentración aproximada de 1mM. Para las medidas en agua se utilizó una celda abierta al aire, desoxigenándose la misma mediante burbujeo de nitrógeno. Las medidas en solventes no acuosos se realizaron en una celda de Schlenk, cargándose la misma dentro de la caja de atmósfera inerte. El posterior agregado de la referencia interna se realizó abriendo la celda en una línea de vacío bajo fuerte corriente de argón o nitrógeno.

Excepto en las situaciones ya aclaradas en la sección de resultados, todas las medidas de voltametría cíclica se realizaron típicamente a una velocidad de barrido de 100 mV/s, mientras que las medidas de voltametría de onda cuadrada se realizaron típicamente con una altura de pulso de 25 mV y una frecuencia de 60 Hz.

Todos los potenciales informados se encuentran referenciados contra el electrodo de AgCl/Ag en KCl saturado.

Determinaciones por microscopía de efecto túnel (STM).

Las medidas de STM, espectroscopía Auger y voltametría cíclica sobre las superficies conteniendo los compuestos heptanucleares y trinucleares fueron realizadas en el INIFTA en La Plata.

Las placas de Au con orientación preferencial en el plano (1 1 1) utilizadas fueron provistas por Arrandee'sTM. Luego de un tratamiento térmico bajo una llama de butano-propano durante aproximadamente 5 minutos, la placa de Au queda compuesta por cristales micrométricos con suaves terrazas de escalones monoatómicos. Para la derivatización de la misma con cisteamina se procede a su inmersión en una solución 0.05 mM de cisteamina en etanol durante 24 horas. De esta forma se obtiene una monocapa de cisteaminas sobre la superficie de Au. Una vez finalizado el proceso de inmersión, se remueve la placa, se la lava con etanol para eliminar posibles multicapas de cisteamina, luego con agua y finalmente se seca bajo corriente de nitrógeno. Esta superficie así derivatizada se caracteriza por espectroscopía Auger y STM. Para obtener resolución a escala molecular en esta determinación de STM, se utilizan corrientes típicas de 0.6 nA un voltaje base de 600 mV. Las puntas utilizadas fueron de Pt-Ir.

La inmovilización del compuesto heptanuclear así como la del compuesto trinuclear se llevó a cabo mediante un proceso de inmersión de la superficie de Au derivatizada con cisteamina en soluciones metanólicas de estos compuestos ligeramente acidificadas con HCl 0.1 M. El tiempo de inmersión fue aproximadamente de 30 minutos. Luego de este período, se retira la placa de Au, se la lava con metanol y luego con agua de MilliQ. Posteriormente se la seca bajo corriente de nitrógeno. Al igual que antes se caracteriza esta superficie mediante espectroscopía Auger y STM. En este caso se utilizan corrientes típicas entre 0.1 y 0.2 nA y un voltaje base de 1V.

Las medidas electroquímicas sobre las superficies conteniendo los compuestos de interés se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó la superficie a estudiar, midiendo su área para luego obtener la densidad superficial de corriente. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado y como contraelectrodo una malla de Pt. La medida se realizó en un buffer de fosfato acuoso ajustando el pH a aproximadamente un valor de 3. La solución se desoxigenó mediante burbujeo de nitrógeno.

Conclusiones.

Conclusiones.

El tema central de este trabajo es la preparación de oligómeros lineales puenteados por cianuro a partir de hexacianometalatos y tetrapiridinas de rutenio. Las conclusiones que se extraen del mismo se pueden agrupar en tres ejes fundamentales:

- * Versatilidad sintética.
- * Amplia modulación de la estructura electrónica
- * Interpretación teórica de las propiedades magnéticas, electroquímicas y espectroscópicas.

Versatilidad sintética.

A partir de lo expuesto en los diferentes capítulos de este trabajo, queda demostrada la gran versatilidad sintética que ofrecen estos sistemas. La misma esta principalmente sustentada en las características que poseen las unidades precursoras de síntesis, *trans*-RuL₄Cl₂, Ru(DMApy)₆²⁺ y M(CN)₆³⁻.

La posibilidad de preparar diferentes *trans* tetrapiridinas de rutenio a partir de la modificación del tipo de piridina, permite obtener fragmentos mononucleares de Ru(II), que conservan su configuración *trans* y que varían de forma sustancial en la densidad electrónica sobre el metal. En este sentido, la utilización de piridinas *para* sustituidas se muestra como la mejor alternativa, dado que esta posición de sustitución maximiza el efecto electrónico del sustituyente sobre el anillo de estos ligandos. El otro aspecto fundamental de estos fragmentos es la gran inercia que presentan frente a la sustitución de los ligandos piridínicos y la exclusiva preferencia termodinámica por la configuración *trans*.

Por su parte el compuesto Ru(DMApy)₆²⁺, que presenta el menor potencial de reducción para la cupla Ru(III)/Ru(II) de toda la serie de monómeros de rutenio estudiados, posee una reactividad diferente, siendo posible la sustitución de las DMApy en dos pasos y la obtención exclusiva de productos de configuración *trans*. Esta característica es fundamental en la preparación de sistemas mixtos que contengan diferentes metales.

La exclusiva configuración *trans* que se obtiene de la reacción de sustitución de ligandos sobre estos fragmentos mononucleares, junto con la voluminosidad de las piridinas garantiza la obtención de sistemas de mayor nuclearidad de configuración lineal.

El uso de los hexacianometalatos para la incorporación del puente cianuro en estos sistemas presenta algunas ventajas muy importantes. Poseen una accesibilidad inusual en lo que hace a los reactivos comunes de laboratorio, siendo algunos de ellos comerciales y asequibles en gran escala. La elevada cristalinidad de sus sales de tetrafenilfosfonio facilita la obtención de productos con buenas propiedades de cristalización, aspecto fundamental para la caracterización estructural de los mismos. No obstante hay que resaltar que la elevada cantidad de moléculas de solvente que incorporan estos cristales constituye un problema importante que se acentúa en el caso de los oligómeros de mayores dimensiones, haciendo muy difícil la cristalización de estos últimos. Asimismo, su alta solubilidad en los solventes no acuosos más habituales, permite disponer de la posibilidad de modificar el medio de reacción en busca de maximizar rendimientos o de obtener diferentes productos. Al igual que los compuestos de Ru ya mencionados, poseen una elevada inercia frente a la sustitución de cianuros. La utilización de hexacianometalatos con diferentes metales de transición facilita la introducción de modificaciones, en algunos casos radicales, y es un factor de modulación de la estructura electrónica muy importante. A esto debe sumarse la capacidad de interacción específica de los mismos con el solvente que amplía aún más la capacidad de modulación.

Otra propiedad importante de estos sistemas es la, claramente demostrada, posibilidad de aumentar la dimensión de los mismos, manteniendo las características estructurales y electrónicas fundamentales de los precursores de menor nuclearidad, así como la elevada solubilidad en solventes habituales de trabajo, facilitando su estudio mediante diferentes técnicas espectroscópicas. La estrategia sintética desarrollada para la preparación de los oligómeros superiores está basada en el crecimiento paso por paso de la cadena de configuración lineal. Este hecho es de una importancia fundamental, ya que posibilita mantener el control sobre la longitud del oligómero así como la posibilidad de introducir modificaciones en los eslabones, dando lugar a sistemas mixtos.

Amplia modulación de la estructura electrónica.

Otra característica importante de los sistemas desarrollados en esta tesis es la diversidad de propiedades electrónicas que presentan. A partir de la capacidad que brindan estos compuestos de modificar su composición, es posible modular la densidad electrónica de los centros metálicos logrando así variar el grado de interacción entre los mismos,

alcanzando incluso los límites de máxima interacción. Mediante la modificación de los sustituyentes en las piridinas coordinadas al Ru, se alcanza un rango de potenciales redox para la cupla Ru(III)/Ru(II) que va desde 0.2 V hasta 1V, es decir un intervalo de 800 mV. Para el caso del potencial redox asociado al proceso M(III)/M(II) de los fragmentos de hexacianometalato, mediante la modificación del solvente, se alcanzan valores de E° que van desde 0.2 V hasta -0.9 V para el caso del Fe, lo que brinda un intervalo de 1.1 V. Se logra además alcanzar valores más negativos para esta cupla modificando el metal por Cr o Co.

Este recorrido por los potenciales redox, se traduce en un recorrido por la diferencia de energía entre el centro metálico donador de Ru(II), cuyos orbitales de simetría π se encuentran completamente ocupados, y los centros metálicos aceptores M(III), cuyos orbitales de simetría π están semillenos para el caso del Fe y del Cr. Esta diferencia de energía entre donador y aceptor va desde un valor prácticamente nulo hasta una diferencia de aproximadamente $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, es decir, fundamentalmente todo el rango que es habitual observar entre centros metálicos incorporados en compuestos de coordinación. Como consecuencia de esto, se observan sistemas donde la interacción es muy baja y que en el caso de compuestos de valencia mixta como los estudiados a lo largo de este trabajo, se describen como sistemas localizados o de clase II según la clasificación de Robin y Day; pero también se observan, en el caso donde las energías del donador y el aceptor se equiparan, comportamientos de máxima interacción que corresponden a una descripción delocalizada o de clase III según la mencionada clasificación para los compuestos de valencia mixta.

La presencia en estos sistemas de estas dos situaciones límites, hacen que sea posible explorar la frontera entre ellas. En el caso del compuesto $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{DMApy})_4\text{-Fe}^{\text{III}}$, es muy claro el cambio abrupto que se observa en el espectro electrónico del mismo en relación a los otros compuestos de esa familia que exhiben un comportamiento localizado. Pero no es esta la única situación límite que se encuentra, el comportamiento de los compuestos que contienen el par $\{\text{Fe-Ru}(\text{DMApy})_4\}$ en agua se aleja también del que se observa en el resto de los compuestos e incluso en estos mismos compuestos pero en solventes menos aceptores. La información espectroscópica sugiere la existencia de isómeros electrónicos en equilibrio, lo que es otra manifestación de la presencia de un límite en la modulación de la estructura electrónica. El hecho que se encuentre y observe

este límite, es la prueba acabada que se ha inspeccionado de forma completa todo el abanico de combinaciones de estructura electrónica para el par donador-aceptor que es posible obtener en estos arreglos multimetálicos lineales.

La presencia de centros metálicos con spin total diferente de cero, permite el estudio del comportamiento magnético en estos compuestos. La utilización del Co(III), es una herramienta fundamental para el análisis, ya que se muestra “transparente” al magnetismo y a la espectroscopía electrónica. A partir del uso de este metal se logra desacoplar la interacción entre tres centros transformándola en la interacción del par relevante Ru-M. Esto posibilita el estudio de todos los pares interactuantes y su posterior extrapolación al estudio de los compuestos de mayor nuclearidad. También se alcanza cierto grado de modulación en la interacción magnética en estos compuestos. La misma no es casual, sino que es la consecuencia de la modulación de la estructura electrónica. La competencia entre la capacidad donora de las piridinas coordinadas al Ru y la de los fragmentos de hexacianometalato, se traduce en la modificación del orbital magnético centrado en el Ru(III) y por lo tanto la transformación de la interacción magnética entre este centro metálico y el M(III) de antiferromagnética a ferromagnética. Este resultado es de suma importancia, ya que la gran mayoría de los casos donde se observa este pasaje se debe a cambios estructurales los cuales no son factibles de modulación.

Los estudios preliminares sobre los sistemas de mayor nuclearidad preparados en esta tesis, exhiben interacción de los centros metálicos a lo largo de estas cadenas incluso separados por 2 nm de distancia. A la luz de lo observado en el caso del compuesto trinuclear con DMApy reducido por un electrón, es perfectamente imaginable la obtención de sistemas lineales de alta nuclearidad donde la descripción del estado fundamental sea totalmente delocalizada y por lo tanto se comporten como conductores de la corriente eléctrica.

Interpretación teórica de las propiedades magnéticas, electroquímicas y espectroscópicas.

Todas las interpretaciones desarrolladas en este trabajo de tesis para la comprensión de los resultados experimentales observados en el estudio de esta familia de oligómeros puenteados por cianuro están sustentadas en modelos teóricos muy sólidos y de amplia aplicación dentro de la química de coordinación.

Para interpretar las propiedades espectroscópicas se ha desarrollado una descripción en términos de estados, basada en el formalismo desarrollado por Mulliken y

Hush. A partir del mismo es posible interpretar el perfil de las bandas de absorción que componen las TCMM presentes en los espectros electrónicos de estos compuestos. De esta forma, se obtienen los parámetros fundamentales que describen la interacción donador-aceptor, como lo son el elemento de matriz no diagonal H_{ab} , la energía entre el donador y el aceptor ΔE y la energía de reorganización λ . Los mismos corroboran las interpretaciones cualitativas previas y muestran que el cianuro puente es capaz de maximizar la interacción entre dos centros metálicos si los mismos respetan su naturaleza asimétrica, es decir: el átomo de C aceptor es afín a metales con capacidad donora mientras que el átomo de N donador lo es a metales con capacidad aceptora. Junto con esto es necesaria una buena superposición energética de los sitios metálicos interactuantes. El balance entre estos dos requisitos hace que los sistemas Ru-NC-Fe sean los que ofrecen la mayor interacción. No obstante, es necesario ajustarse a estos requisitos de la mejor manera en la búsqueda de sistemas con fuerte interacción.

El análisis desarrollado a partir del conocimiento de la simetría puntual de las moléculas y de la capacidad donora-aceptora de los diferentes metales que las componen permite desarrollar una interpretación orbitalaria del modelo de estados. A partir de esta descripción es posible explicar el comportamiento espectroscópico así como la electroquímica de los mismos. Se ha mostrado como la interacción de los orbitales de simetría E dentro del grupo puntual D_4 o C_4 , que componen el conjunto de orbitales d_π de los metales y π de los cianuros puente por un lado, y la interacción del orbital de simetría B_2 del Ru central con los orbitales $\pi-\pi^*$ de los ligandos piridínicos, es la que gobierna la espectroscopía de estos sistemas y además tiene una implicancia primaria en el comportamiento magnético de los mismos. La utilización de cálculos modernos de estructura electrónica como lo es el DFT, permite corroborar las interpretaciones de índole cualitativas.

La interpretación de la interacción magnética mediada por el Ru(II) en términos de la mezcla de los orbitales e , crea un vínculo directo con la estructura electrónica de estos compuestos y con la espectroscopía de las TCMM. Por su parte, la interacción magnética directa a través del puente cianuro en los compuestos de Ru(III), no puede tratarse de la misma manera dado que la espectroscopía que involucra a los cianuros queda oscurecida por otras transiciones que se observan en la región de mayor energía. Por este motivo, la principal herramienta de análisis reside en interpretaciones orbitalarias cualitativas

(Goodenough-Kanamori) y en algunos casos por el, aún joven, formalismo del “Broken Symmetry” dentro del método de cálculo de estructura electrónica más idóneo para compuestos de coordinación como lo es el DFT. Para el caso de estos compuestos, el cabal conocimiento de la descripción de la estructura electrónica de los mismos en términos de orbitales moleculares, resulta indispensable para establecer la naturaleza de la interacción magnética mediada por el cianuro.

Ha sido mostrado a lo largo de este trabajo que la buena coincidencia de la energía de los sitios metálicos de estos oligómeros conduce a una maximización de la interacción entre los mismos manifestándose en el aspecto delocalizado del estado fundamental a través de la espectroscopía electrónica y en elevados valores para la constante de acoplamiento magnético isotrópica. Por lo tanto, este aspecto no debe ser dejado de lado en el momento de diseñar sistemas multimetálicos que presenten fuerte interacción.

Comentarios finales.

Es indudable que queda abierto un campo muy importante para futuros estudios. Dentro del mismo se destaca el desarrollo y la profundización de la línea que corresponde a la preparación de oligómeros superiores haciendo énfasis en la búsqueda de sistemas con descripción y comportamiento delocalizado. Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, la contribución prácticamente nula a la anisotropía, de los fragmentos de hexacianometalato, obligan a la búsqueda de modificaciones de los mismos si se intenta transformar estos oligómeros en moléculas con comportamiento magnético definido, como lo son los “magnetos de una sola molécula” o SMM por sus siglas en inglés, de enorme desarrollo en la última década.

El otro aspecto que merece destacarse, es la utilización de metales de la segunda o tercera serie de transición en cualquiera de los fragmentos que componen estos sistemas, en la búsqueda de aumentar la interacción intermetálica debido a la mayor extensión radial de los orbitales d de estos metales. A la luz del comportamiento observado para los compuestos de Fe y Ru con DMApy, principalmente en medio acuoso, el cual indudablemente merece una profundización en su estudio, es imaginable predecir

comportamientos de interacción muy fuerte al pasar a centros metálicos más pesados, como por ejemplo el Os.

Referencias.

Referencias.

1. "Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum", Berlin; 1710; 377.
2. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi; *Inorg. Chem.*; 1977; 16; 2704.
3. D. Seyferth and N. Kahlen; *J. Am. Chem. Soc.*; 1960; 82; 1080.
4. Burmeist.Jl and Sutherla.D; *Chemm. Commun.*; 1965; 175.
5. R. A. Marcus; *J. Chem. Phys.*; 1956; 24; 966.
6. N. S. Hush; *Trans. Faraday. Soc.*; 1961; 57; 557.
7. R. S. Mulliken and W. B. Person; *Annu. Rev. Phys. Chem.*; 1962; 13; 107.
8. C. Creutz and H. Taube; *J.Am.Chem.Soc.*; 1969; 91; 3988.
9. K. R. Dunbar and R. A. Heintz; *Prog.Inorg.Chem.*; 1997; 45; 283.
10. M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier and F. Villain; *Coord. Chem. Rev.*; 1999; 192; 1023.
11. J. S. Miller and J. L. Manson; *Accounts Chem. Res.*; 2001; 34; 563.
12. P. Gutlich, Y. Garcia and T. Woike; *Coord. Chem. Rev.*; 2001; 219; 839.
13. K. D. Demadis, Hartshorn C. M. and T. J. Meyer; *Chem. Rev.*; 2001; 101; 2655.
14. B. S. Brunshwig, C. Creutz and N. Sutin; *Chem. Soc. Rev.*; 2002; 31; 168.
15. L. M. C. Beltran and J. R. Long; *Acc.Chem.Res.*; 2005; 38; 325.
16. M. Ohba and H. Okawa; *Coord. Chem. Rev.*; 2000; 198; 313.
17. W. Kaim, A. Klein and M. Glockle; *Accounts Chem. Res.*; 2000; 33; 755.
18. M. A. Watzky, A. V. Macatangay, R. A. VanCamp, S. E. Mazzetto, X. Q. Song, J. F. Endicott and T. Buranda; *J. Phys. Chem. A*; 1997; 101; 8441.
19. F. W. Vance, R. V. Slone, C. L. Stern and J. T. Hupp; *Chem. Phys.*; 2000; 253; 313.
20. C. A. Bignozzi, S. Roffia and F. Scandola; *J.Am.Chem.Soc.*; 1985; 107; 1644.
21. M.B. Robin and P. Day; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*; 1967; 10; 247.
22. N. Y. Zhu and H. Vahrenkamp; *J. Organomet. Chem.*; 1999; 573; 67.
23. A. Geiss, M. J. Kolm, C. Janiak and H. Vahrenkamp; *Inorg. Chem.*; 2000; 39; 4037.
24. R. Appelt and H. Vahrenkamp; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 2003; 629; 133.
25. R. Appelt and H. Vahrenkamp; *Inorg. Chim. Acta*; 2003; 350; 387.
26. T. Sheng and H. Vahrenkamp; *Inorg. Chim. Acta*; 2004; 357; 1739.
27. B. J. Coe, T. J. Meyer and P. S. White; *Inorg. Chem.*; 1995; 34; 3600.

28. M. S. Zhou, B. W. Pfennig, J. Steiger, D. Vanengen and A. B. Bocarsly; *Inorg. Chem.*; 1990; 29; 2456.
29. H. Vahrenkamp, A. Geiss and G. N. Richardson; *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*; 1997; 3643.
30. L. T. Zhang, J. Ko and M. J. Ondrechen; *J. Am. Chem. Soc.*; 1987; 109; 1666.
31. U. Furholz, H. B. Burgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead and A. Ludi; *J. Am. Chem. Soc.*; 1984; 106; 121.
32. H. E. Toma, K. Araki, A. D. P. Alexiou, S. Nikolaou and S. Dovidauskas; *Coord. Chem. Rev.*; 2001; 219; 187.
33. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna and S. Serroni; *Chem. Rev.*; 1996; 96; 759.
34. V. Balzani; *Electron Transfer in Chemistry*. Vol.5; Wiley-VCH; Weinheim; 2001.
35. R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi and F. Scandola; *J. Am. Chem. Soc.*; 1990; 112; 7099.
36. N. Robertson and C. A. McGowan; *Chem.Soc.Rev.*; 2003; 32; 96.
37. J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo and B. K. Roberts; *Inorg. Chem.*; 2004; 43; 2277.
38. J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, T. B. Lu and C. A. Murillo; *Inorg.Chem.*; 2003; 42; 3534.
39. J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels and C. A. Murillo; *J.Am.Chem.Soc.*; 2002; 124; 3212.
40. F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo and X. P. Wang; *Chem.Commun.*; 1999; 2461.
41. C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. G. Garcia, F. Scandola, J. R. Schoonover and T. J. Meyer; *J. Am. Chem. Soc.*; 1992; 114; 8727.
42. D. Gatteschi and R. Sessoli; *J. Magn. Magn. Mater.*; 2004; 272-76; 1030.
43. G. Christou; *Polyhedron*; 2005; 24; 2065.
44. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet and M. Verdaguer; *Nature*; 1995; 378; 701.
45. H. Weihe and H. U. Gudel; *Comm. Inorg. Chem.*; 2000; 22; 75.
46. A. Marvilliers, S. Parsons, E. Riviere, J. P. Audiere, M. Kurmoo and T. Mallah; *Eur. J. Inorg. Chem.*; 2001; 1287.
47. S. Mossin, H. Weihe, H. O. Sorensen, N. Lima and R. Sessoli; *Dalton Trans.*; 2004; 632.
48. S. Iijima, Z. Honda, S. Koner and F. Mizutani; *J. Magn. Magn. Mater.*; 2001; 223; 16.
49. E. Colacio, J. M. Dominguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekas, M. Klinga and J. M. Moreno; *Chem. Commun.*; 1998; 1071.
50. N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka and N. Matsumoto; *Inorg. Chem.*; 1996; 35; 6004.

-
51. H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo and C. Floriani; *J. Am. Chem. Soc.*; 1996; 118; 981.
 52. H. J. Choi, J. J. Sokol and J. R. Long; *Inorg. Chem.*; 2004; 43; 1606.
 53. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak; *Nature*; 1993; 365; 141.
 54. C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt and D. Hanke; *Inorg. Chem.*; 1993; 32; 3099.
 55. R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret and M. Julve; *Coord. Chem. Rev.*; 2005; 249; 2691.
 56. D. Gatteschi and L. Sorace; *J. Solid State Chem.*; 2001; 159; 253.
 57. J. J. Sokol, M. P. Shores and J. R. Long; *Inorg. Chem.*; 2002; 41; 3052.
 58. S. Wang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, H. J. Choi, Y. X. Ke, J. R. Long and X. Z. You; *Angew. Chem.-Int. Edit.*; 2004; 43; 5940.
 59. J. Y. Yang, M. P. Shores, J. J. Sokol and J. R. Long; *Inorg. Chem.*; 2003; 42; 1403.
 60. L. Toma, R. Lescouezec, J. Vaissermann, P. Herson, V. Marvaud, F. Lloret and M. Julve; *New J. Chem.*; 2005; 29; 210.
 61. Z. H. Ni, H. Z. Kou, Y. H. Zhao, L. Zheng, R. J. Wang, A. L. Cui and O. Sato; *Inorg. Chem.*; 2005; 44; 2050.
 62. D. F. Li, S. Parkin, G. B. Wang, G. T. Yee, A. V. Prosvirin and S. M. Holmes; *Inorg. Chem.*; 2005; 44; 4903.
 63. S. Wang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, Y. Song, S. Gao and X. Z. You; *Eur. J. Inorg. Chem.*; 2004; 3681.
 64. F. Bottomley and M. Mukaida; *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*; 1982; 1933.
 65. I. P. Evans, A. Spencer and Wilkinso.G; *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*; 1973; 204.
 66. T. Kimura, T. Sakurai, M. Shima, T. Togano, M. Mukaida and T. Nomura; *Inorg. Chim. Acta*; 1983; 69; 135.
 67. H. Nishimura, H. Matsuzawa, T. Togano, M. Mukaida, H. Kakihana and F. Bottomley; *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*; 1990; 137.
 68. B. J. Coe, T. J. Meyer and P. S. White; *Inorg. Chem.*; 1995; 34; 593.
 69. W. T. Wong and T. C. Lau; *Acta Crystallogr. Sect. C - Cryst. Struct. Commun.*; 1994; 50; 1406.
 70. P. Desjardins, G. P. A. Yap and R. J. Crutchley; *Inorg. Chem.*; 1999; 38; 5901.
 71. A. B. P. Lever; *Inorg. Chem.*; 1990; 29; 1271.
 72. A. Albert and J. N. Phillips; *J. Chem. Soc.*; 1956; 1294.

-
73. D. D. Perrin; *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworths, London; 1965.
74. A. Fischer, J. Vaughan and W. J. Galloway; *J. Chem. Soc.*; 1964; 3591.
75. J. L. Templeton; *J. Am. Chem. Soc.*; 1979; 101; 4906.
76. D. W. Raichart and H. Taube; *Inorg. Chem.*; 1972; 11; 999.
77. B. Jaselskis; *J. Am. Chem. Soc.*; 1961; 83; 1082.
78. H. E. Toma and J. M. Malin; *Inorg. Chem.*; 1973; 12; 2080.
79. B. P. Sullivan, D. J. Salmon and T. J. Meyer; *Inorg. Chem.*; 1978; 17; 3334.
80. L. J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.*; 1997; 30; 565.
81. P. A. W. Dean, K. Fisher, D. Craig, M. Jennings, O. Ohene-Fianko, M. Scudder, G. Willett and I. Dance; *Dalton Trans.*; 2003; 1520.
82. J. L. Walsh and B. Durham; *Inorg. Chem.*; 1982; 21; 329.
83. B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter and T. J. Meyer; *Inorg. Chem.*; 1980; 19; 860.
84. V. Gutmann, G. Gritzner and K. Danksagmuller; *Inorg. Chim. Acta*; 1976; 17; 81.
85. C. J. Timpson, C. A. Bignozzi, B. P. Sullivan, E. M. Kober and T. J. Meyer; *J. Phys. Chem.*; 1996; 100; 2915.
86. U. Mayer, V. Gutmann and W. Gerger; *Mon. Chem.*; 1975; 106; 1235.
87. P. K. Mascharak; *Inorg. Chem.*; 1986; 25; 245.
88. H. E. Toma and J. M. Malin; *Inorg. Chem.*; 1973; 12; 1039.
89. H. E. Toma and M. S. Takasugi; *Polyhedron*; 1989; 8; 941.
90. L. Jeftic and S. W. Feldberg; *J. Phys. Chem.*; 1971; 75; 2381.
91. S. W. Feldberg and L. Jeftic; *J. Phys. Chem.*; 1972; 76; 2439.
92. G. W. Watt and R. J. Thompson; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; 1959; 9; 311.
93. A. G. Sharpe; *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transitions Metals*. Academic; London; 1976.
94. E. I. Solomon and A. B. P. Lever; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*. Vol.1; John Wiley & Sons; New York; 1999.
95. F. A. Cotton; *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley & Sons; New York; 1990.
96. D. S. Eggleston, K. A. Goldsby, D. J. Hodgson and T. J. Meyer; *Inorg. Chem.*; 1985; 24; 4573.
97. F. Felix, U. Hauser, H. Siegenthaler, F. Wenk and A. Ludi; *Inorg. Chim. Acta*; 1975; 15; L7.

-
98. M. Ketterle, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise and J. Fiedler; *Inorg. Chim. Acta*; 1999; 291; 66.
99. J. J. Alexander and H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.*; 1968; 90; 4260.
100. G. G. Schlessinger; *Inorganic Laboratory Preparations*. Chemical Publishing Co.; New York; 1962.
101. SHELXTL version 5, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.:Madison, WI,1994.
102. G. M. Sheldrick, SHELXL97, University of Goettingen, Goettingen,Germany, 1997.
103. G. W. Trucks M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople; Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
104. Stefan Portmann and Hans Peter Lüthi; *CHIMIA*; 2000; 54; 766.
105. L. D. Slep; sin publicar.
106. Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc. ,Florida,2000 .
107. J. P. Chang, E. Y. Fung and J. C. Curtis; *Inorg. Chem.*; 1986; 25; 4233.
108. R. E. Shepherd, M. F. Hoq, N. Hoblack and C. R. Johnson; *Inorg. Chem.*; 1984; 23; 3249.
109. C. R. Johnson, W. W. Henderson and R. E. Shepherd; *Inorg. Chem.*; 1984; 23; 2754.
110. K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds*. Wiley-Interscience; Nueva York; 1997.
111. P. Gutlich, R. Link and A. Trautwein; *Moessbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag; Berlin Heidelberg; 1978.
112. L. D. Slep, L. M. Baraldo and J. A. Olabe; *Inorg. Chem.*; 1996; 35; 6327.

-
113. C. Creutz and H. Taube; *J. Am. Chem. Soc.*; 1973; 95; 1086.
114. C. Creutz and M. H. Chou; *Inorg. Chem.*; 1987; 26; 2995.
115. N. S. Hush; *Prog. Inorg. Chem.*; 1967; 8; 391.
116. S. B. Piepho, E. R. Krausz and P. N. Schatz; *J. Am. Chem. Soc.*; 1978; 100; 2996.
117. R. J. Cave and M. D. Newton; *Chem. Phys. Lett.*; 1996; 249; 15.
118. C. Lambert, G. Noll and J. Schelter; *Nat. Mater.*; 2002; 1; 69.
119. S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov and D. A. Trieber; *Science*; 1997; 278; 846.
120. C. Creutz, M. D. Newton and N. Sutin; *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*; 1994; 82; 47.
121. E. I. Solomon and A. B. P. Lever; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*. 2; John Wiley & Sons; New York; 1999.
122. F. Scandola, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli and M. A. Rampi; *Coord. Chem. Rev.*; 1993; 125; 283.
123. P. Forlano, L. M. Baraldo, J. A. Olabe and C. O. Dellavedova; *Inorg. Chim. Acta*; 1994; 223; 37.
124. B. S. Brunschwig and N. Sutin; *Coord. Chem. Rev.*; 1999; 187; 233.
125. M. Wolfsberg and L. Helmholz; *J. Chem. Phys.*; 1952; 20; 837.
126. C. A. Bignozzi, O. Bortolini, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi and F. Scandola; *Inorg. Chem.*; 1992; 31; 172.
127. Y. A. Berlin, A. L. Burin and M. A. Ratner; *Chem. Phys.*; 2002; 275; 61.
128. J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher and M. E. Michel-Beyerle; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*; 1998; 95; 12759.
129. M. Bixon and J. Jortner; *Electron transfer - From isolated molecules to biomolecules*. 106; John Wiley & Sons Inc.; New York; 1999.
130. A. Troisi, M. A. Ratner and A. Nitzan; *J. Chem. Phys.*; 2003; 118; 6072.
131. E. A. Weiss, M. J. Tauber, R. F. Kelley, M. J. Ahrens, M. A. Ratner and M. R. Wasielewski; *J. Am. Chem. Soc.*; 2005; 127; 11842.
132. R. Billing and D. E. Khostariya; *Inorg. Chem.*; 1994; 33; 4038.
133. G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson; *J. Chem. Phys.*; 2000; 113; 9901.
134. G. Henkelman and H. Jonsson; *J. Chem. Phys.*; 2000; 113; 9978.
135. L. Noodleman; *J. Chem. Phys.*; 1981; 74; 5737.
136. O. Kahn; *Molecular Magnetism*. VCH; New York; 1993.
137. A. Abragam and B. Bleaney; *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press; Oxford; 1970.

-
138. J. H. Van Vleck; *Phys. Rev.*; 1934; 45; 405.
139. B. N. Figgis and M. A. Hitchman; *Ligand Field Theory and its applications*. Wiley-VCH; New York; 2000.
140. J. B. Goodenough; *Phys. Rev.*; 1955; 100; 564.
141. J. B. Goodenough; *J. Phys. Chem. Solids*; 1958; 6; 287.
142. J. Kanamori; *J. Phys. Chem. Solids*; 1959; 10; 87.
143. F. Tuczek and E. I. Solomon; *Inorg. Chem.*; 1993; 32; 2850.
144. F. Tuczek and E. I. Solomon; *Coord. Chem. Rev.*; 2001; 219; 1075.
145. P. J. Hay, J. C. Thibeault and R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.*; 1975; 97; 4884.
146. T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi; *Chem. Phys. Lett.*; 2000; 319; 223.
147. H. F. King, R. E. Stanton, H. Kim, R. E. Wyatt and R. G. Parr; *J. Chem. Phys.*; 1967; 47; 1936.
148. F. Neese; *J. Phys. Chem. Solids.*; 2004; 65; 781.
149. A. Bencini and D. Gatteschi; *EPR of Exchange Coupled Systems*. Springer-Verlag; Berlin; 1990.
150. D. Burdinski, E. Bill, F. Birkelbach, K. Wieghardt and P. Chaudhuri; *Inorg. Chem.*; 2001; 40; 1160.
151. S. Stoll and A. Schweiger; *J. Magn. Reson.*; 2006; 178; 42.
152. R. B. Bentley, M. Gerloch, J. Lewis and P. N. Queded; *J. Chem. Soc. A*; 1971; 3751.
153. M. Gerloch, P. N. Queded and R. C. Slade; *J. Chem. Soc. A*; 1971; 3741.
154. M. Gerloch and P. N. Queded; *J. Chem. Soc. A*; 1971; 2307.
155. W. D. Horrocks; *Inorg. Chem.*; 1974; 13; 2775.
156. M. E. Lines; *Phys. Rev.*; 1963; 131; 546.
157. J. Baker and B. N. Figgis; *Aus. J. Chem.*; 1982; 35; 265.
158. B. N. Figgis; *Trans. Faraday Soc.*; 1961; 57; 204.
159. J. Baker and B. N. Figgis; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 1975; 598.
160. P. Albores, L. D. Slep, L. M. Baraldo, R. Baggio, M. T. Garland and E. Rentschler; *Inorg. Chem.*; en prensa.
161. B. Bleaney and D. J. E. Ingram; *Proc. Phys. Soc. A*; 1952; 65; 953.
162. J. M. Baker, B. Bleaney and K. D. Bowers; *Proc. Phys. Soc. B*; 1956; 69; 1205.
163. A. V. Pali, B. S. Tsukerblat, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan and J. J. Borrás-Almenar; *J. Chem. Phys.*; 2003; 118; 5566.

-
164. H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida and M. Yamasaki; *Eur. J. Inorg. Chem.*; 2001; 2027.
165. A. V. Paliı, B. S. Tsukerblat, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan and J. J. Borrás-Almenar; *Polyhedron*; 2003; 22; 2537.
166. R. Lescouezec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann and M. Verdaguer; *Inorg. Chem.*; 2002; 41; 818.
167. J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Paliı and B. S. Tsukerblat; *Chem. Phys.*; 2001; 274; 145.
168. A. V. Paliı, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, C. P. Berlinguette, K. R. Dunbar and J. R. Galan-Mascaros; *J. Am. Chem. Soc.*; 2004; 126; 16860.
169. E. Coronado, M. Drillon, P. R. Nugteren, L. J. Dejongh and D. Beltran; *J. Am. Chem. Soc.*; 1988; 110; 3907.
170. W. F. Yeung, W. L. Man, W. T. Wong, T. C. Lau and S. Gao; *Angew. Chem.-Int. Edit.*; 2001; 40; 3031.
171. W. F. Yeung, P. H. Lau, T. C. Lau, H. Y. Wei, H. L. Sun, S. Gao, Z. D. Chen and W. T. Wong; *Inorg. Chem.*; 2005; 44; 6579.
172. I. Ciofini and C. A. Daul; *Coord. Chem. Rev.*; 2003; 238; 187.
173. A. Vonkameke, G. M. Tom and H. Taube; *Inorg. Chem.*; 1978; 17; 1790.
174. J. F. Berry, F. A. Cotton and C. A. Murillo; *Inorg. Chim. Acta*; 2004; 357; 3847.
175. Ch . Bai; *Scanning Tunneling Microscopy & Its Application*. Springer-Verlag; Berlin; 1995.
176. C. J. Chen; *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford Univ. Press; New York; 1993.
177. H. Neddermeyer; *Scanning Tunneling Microscopy*. Kluwer; Dordrecht; 1993.
178. E. Y. Katz and A. A. Solovev; *J. Electroanal. Chem.*; 1990; 291; 171.
179. E. J. Calvo, M. S. Rothacher, C. Bonazzola, I. R. Wheeldon, R. C. Salvarezza, M. E. Vela and G. Benitez; *Langmuir*; 2005; 21; 7907.
180. S. Barlow and D. Ohare; *Chem. Rev.*; 1997; 97; 637.