



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

**Aspectos de Estructura Electrónica en Sistemas Donor Aceptor
basados en el fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$**

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

Ariel Gustavo De Candia

Director de Tesis: Dr. Leonardo D. Slep

Consejero de Estudios: Dr. Fabio A. Doctorovich

Buenos Aires, octubre de 2008

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis y caracterización de compuestos bi y trinucleares lineales basados en la unidad estructural $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ (py = piridina), en los que dos o tres de estos centros están vinculados a través de puentes de cianuro y al menos uno de los dos centros de rutenio terminales es un fragmento *trans*- $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}$, que incorpora al grupo nitrosilo y se comporta como un aceptor transformando a estas moléculas en sistemas de tipo donador-aceptor que se asemejan en algún punto a los compuestos de valencia mixta clásicos. El aspecto más saliente de sus espectros UV-vis es la presencia de bandas DACT (transferencia de carga donador-aceptor) intensas.

En el presente trabajo se intentará entender la magnitud de la interacción entre el fragmento donador y el aceptor, a través de la exploración de la espectroscopia UV-vis e infrarroja, la electroquímica y la reactividad electrofílica del NO^+ coordinado en combinación con la realización de cálculos de estructura electrónica por DFT.

Se buscará, de ese modo, explorar distintos marcadores de delocalización electrónica y determinar qué tan sensibles son los mismos frente a modificaciones estructurales en el fragmento donador con el objetivo de llegar a un mejor entendimiento de cuáles son los factores que modulan la estructura electrónica en estos sistemas.

Palabras claves: compuestos de coordinación, rutenio, transferencia de carga donador-aceptor, nitrosilo, puentes de cianuro

Abstract

This work reports on the synthesis and characterization of a series of dinuclear and trinuclear compounds that contain the *trans*-{Ru^{II}(py)₄} motif as structural unit. These moieties are connected by cyanide molecules acting as bridges, and at least one of the ends of the molecules involves a capping *trans*-{Ru^{II}(py)₄(NO)} fragment. This strategy introduces a {RuNO}⁶ moiety that acts as the acceptor partner in donor-acceptor systems that resemble the ones involved in the study of mixed-valent species.

The oligonuclear species reported here display intense donor-acceptor charge transfer (DACT) transitions in the visible region of the spectrum. We systematically explore the electronic spectroscopy in order to quantify the degree of electronic interaction between the donor-acceptor partners. This information is complemented with IR spectra, exploration of the redox behavior, studies on the electrophilic reactivity of the bound NO⁺ and state of the art electronic structures computations in an attempt to identify the best experimental markers for electronic delocalization. Our results allow improving the understanding of the (structural) factors that modulate the electronic structure of this kind of systems.

Keywords: coordination compounds, Ruthenium, donor-acceptor charge transfer spectroscopy, nitrosyl, cyanide bridges.

Agradecimientos

A Leo, por muchas cosas. Por haber confiado en mi y haberme abierto una puerta cuando otras se cerraban, por estar siempre dispuesto a enseñar todo lo que sabe con infinita paciencia, por haberme permitido trabajar con libertad de acción sin dejar de ser en todo momento una guía sólida y constante. Por su generosidad, su amistad y su apoyo a largo de estos últimos años, que sin duda serán inolvidables.

A mis compañeros del T26 de ayer: A Julián J. por haber sido un buen anfitrión cuando aterricé en el laboratorio. A Marina, por compartir los primeros años de trabajo y porque sin su ayuda y sin el aporte de su fuerza de voluntad y su energía inagotable todo hubiese sido más difícil. A Sara B, por su sensibilidad. A todos los que en algún momento pasaron por el laboratorio, Noelia, Silvina, Gabriel, Julián C, Carlos, Andrea, Ignacio, Nicolás B, por los momentos compartidos.

A mis compañeros del T26 de hoy: A Juan (J⁺), por su ayuda inestimable con los cálculos de último momento, por su enorme generosidad y por estar siempre dispuesto a dar una mano desinteresada a quien la necesite, por ser un tipo excepcional. A Nico por poner a andar el stopped flow y darme una mano con las medidas cinéticas y por su esfuerzo constante para que en el laboratorio no falte nada. A los más nuevos, Matías M, Matías P. y Mariano.

A Juan y a Leo por la gran mano que me dieron con la impresión y la compaginación de esta tesis.

A Andi, por sus consejos, por todas las cosas que me prestó, por su buena predisposición para ayudar y por amenizar el trabajo con sus chistes de salón.

A mis compañeros de todos los días durante estos años: Melina, María Ana, Pablo, Martín, Germán, Ale P, Mariela, Florencia, Daniela, Andi, Marina, Julián, Juan, Nico, Alejandro C, Fabio, Luis, Rober, el Vasco, Vicente, por tantos almuerzos y charlas de café y por hacer del Inquimae un lugar en el que uno se siente bien.

A Ernesto Marceca, por escucharme en momentos decisivos cuando necesitaba orientación y por haberme aconsejado bien.

A Fabio Doctorovich, por ser mi consejero de estudios y haber soportado tener que leer los informes de doctorado de todos los años.

A las secretarías de Inquimae, María y Andrea por su ayuda logística y por su buena onda.

A Alejandra Salas, por ayudarme con los trámites de último momento y preocuparse porque todo estuviera en orden.

A Thomas Weyhermüller por la resolución de la estructura de Rayos X.

A Wolfgang Kaim por las medidas de EPR

Agradecimientos

A Adrián Roitberg por darnos acceso al cluster

A Daniel Murgida por las medidas de Raman

A Germán y a Luis por los aportes y discusiones sobre el dímero de metoxi

A la Universidad de Buenos Aires por darme el sustento económico para poder hacer este trabajo.

Al INQUIMAE-DQIAyAQF por brindarme el entorno adecuado en donde desarrollar esta tesis.

A la educación pública, por haberme dado la posibilidad de estudiar y tener una formación.

A Sol por ser tan buena amiga y prestarme su MP4.

A mis suegros Marta y José Luis, porque sin su ayuda no podría haber realizado muchos otros proyectos. Por estar siempre presentes y dispuestos a ayudarnos.

A Leoncía, por ser como una abuela más para Inés. Por darme la tranquilidad de que Inés está en buenas manos y que yo pudiera dedicarme a mi trabajo, por quererla.

A mis abuelos, porque esto es en parte la cosecha de lo que ellos, con su enorme esfuerzo, sembraron a lo largo de sus vidas. Especialmente a mi abuela Irma y a mi abuelo Luis, por hacer que mi infancia esté llena de recuerdos imborrables.

A mis viejos por forjar con amor y trabajo la familia en la que crecí, por enseñarme el valor del esfuerzo y darme la libertad de crecer, por creer en mí y apoyarme siempre en todos los caminos que emprendo, por ser los mejores abuelos que Inés podría tener.

A mi hermano Leo, por crecer conmigo, compartir miles de cosas y por haber incorporado a la familia a Pato, Fran y Santi, personas generosas y siempre dispuestas a compartir. Por ser un tío cariñoso con Inés.

A mi hijita Inés, por haberse portado tan bien durante estos últimos meses en los que no pude jugar con ella todo lo que me hubiera gustado y por ser una gordita cachetona tan tierna.

A María, por acompañarme y apoyarme en todo, siempre y sin condiciones, por su nobleza y su entereza, por su generosidad infinita, por aguantarme, por sostenerme y cuidarme de mí mismo, por hacerme sentir que nunca voy a estar solo, por más de diez años de amor que se transformaron en una hijita hermosa y por sobre todas las cosas, por hacerme sentir que...“las palabras nunca alcanzan cuando lo que hay que decir desborda el alma”

a Inés

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Introducción General	1
 CAPÍTULO 1	
1.1 Introducción	5
1.2 Estrategia sintética	6
1.2.2 Síntesis del ligando L ^{py}	6
1.2.3 Síntesis de [Ru ^{II} (L ^{py})(NO)](PF ₆) ₃ (1 ³⁺)	8
1.3 Caracterización estructural	9
1.3.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	9
1.3.2 Cálculos de estructura por DFT	19
1.4 Descripción cualitativa del enlace en nitrosilos de metales de transición	21
1.5 Espectroscopia vibracional de 1³⁺	24
1.6 Espectroscopia electrónica	26
1.7 Adición nucleofílica de OH⁻. Electrofilicidad del NO⁺ coordinado	28
1.7.1 Interconversión ácido-base	28
1.7.1.1 Medidas de equilibrio	30
1.7.1.2 Medidas cinéticas.....	31
1.7.2 Asistencia de la formación de un puente hidrógeno intramolecular en el mecanismo de adición nucleofílica: Una hipótesis para la elevada reactividad observada.....	32
1.7.3 Caracterización de la especie 2 ⁺ mediante cálculos teóricos	34
1.7.4 Interpretación del espectro electrónico de la especie 2 ⁺	37
1.8 Estudio electroquímico del compuesto 1³⁺	38
1.8.1 Interconversión redox.....	38
1.8.2 Caracterización de la especie 1 ²⁺ por medio de cálculos DFT	42
1.8.3 Interpretación del espectro electrónico de la especie <i>cis</i> -[Ru(L ^{py})(NO)] ²⁺ (1 ²⁺)	45
1.9 Conclusiones	46
1.10 Sección experimental	47
1.10.1 Preparación de los compuestos.....	47

x Índice de Contenidos

1.10.1.1 Materiales y métodos	47
1.10.1.2 Síntesis de los compuestos	48
1.10.1.2.1 Síntesis de <i>cis</i> -RuCl ₂ (dms _o) ₄	48
1.10.1.2.2 Síntesis de 1,4,8,11-tetraazaciclodeceno (cyclam)	48
1.10.1.2.3 Síntesis de <i>N</i> -(2-metilpiridil) cyclam · 4HCl	50
1.10.1.2.4 Síntesis de <i>cis</i> -[Ru(L ^{py})(NO)](PF ₆) ₃ (1 ³⁺)	51
1.10.2 Espectroscopia de RMN	52
1.10.2.1 Materiales, métodos e instrumentación	52
1.10.2.2 Breve descripción de los experimentos de RMN 2D	53
1.10.2.2.1 COSY (COrelated SpectroscopY)	53
1.10.2.2.2 HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence)	53
1.10.2.2.3 NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY)	53
1.10.2.3 Determinación de la especificidad geminal CH ₂ mediante ² J _{HH} y ³ J _{HH}	54
1.10.3 Espectroscopia vibracional	56
1.10.4 Espectroscopia electrónica	56
1.10.5 Adición nucleofílica de OH ⁻ al NO coordinado	56
1.10.5.1 Medidas de equilibrio	56
1.10.5.2 Medidas cinéticas	57
1.10.5.3 Estimación de K _{pi} mediante el modelo de Eigen y Fuoss	58
1.10.6 Electroquímica	59
1.10.6.1 Medidas de Voltametría Cíclica	59
1.10.6.2 Medidas de espectroelectroquímica	59
1.10.7 Cálculos de estructura electrónica por DFT	60
 CAPÍTULO 2	
2.1 Introducción	63
2.2 Estrategia sintética	64
2.2.1 Precursores mononucleares basados en el fragmento <i>trans</i> -[Ru ^{II} (piridina) ₄]	65
2.2.2 Síntesis de los compuestos binucleares	68
2.3 Caracterización estructural	71

2.3.1 Difracción de Rayos X.....	71
2.3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	73
2.3.3 Cálculos de estructura por DFT	80
2.4 Espectroscopia vibracional y electrónica	82
2.5 Descripción de la estructura electrónica de 3³⁺ y 4³⁺	85
2.5.1 Construcción de orbitales moleculares a partir de la descomposición en fragmentos	86
2.6 Modelo de dos estados para la interpretación de la banda DACT	90
2.6.1 Descripción del modelo.....	90
2.6.2 Aplicación del modelo al análisis espectral	94
2.7 Reactividad electrofílica	95
2.7.1 Medidas de equilibrio	96
2.7.2 Medidas cinéticas.....	97
2.7.3 Descontando la contribución de la formación de par iónico.....	100
2.8 Propiedades electroquímicas	101
2.8.1 Reducción	101
2.8.2 Oxidación	103
2.8.3 Cálculo de las estructuras electrónicas de 3 ²⁺ y 3 ⁴⁺ por DFT	105
2.9 Conclusiones.....	107
2.10 Sección Experimental.....	108
2.10.1 Preparación de los compuestos.....	108
2.10.1.1 Materiales y métodos	108
2.10.1.2 Síntesis	109
2.10.1.2.1 Síntesis de <i>cis</i> -Ru ^{II} Cl ₂ (dms _o) ₄	109
2.10.1.2.2 Síntesis de <i>trans</i> -Ru ^{II} Cl ₂ (py) ₄	109
2.10.1.2.3 Síntesis de <i>trans</i> -Ru ^{II} (CN) ₂ (py) ₄	109
2.10.1.2.4 Síntesis de <i>trans</i> -Ru ^{II} Cl ₂ (MeOpy) ₄	109
2.10.1.2.5 Síntesis de <i>trans</i> -Ru ^{II} (CN) ₂ (MeOpy) ₄	110
2.10.1.2.6 Síntesis de <i>trans</i> -Ru ^{II} (NO ₂) ₂ (py) ₄	110
2.10.1.2.7 Síntesis de <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl(py) ₄ (NO)](PF ₆) ₂	110
2.10.1.2.8 Síntesis de <i>trans</i> -[(CN)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ Cl](PF ₆)	111
2.10.1.2.9 Síntesis de <i>trans</i> -[(CN)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO ₂)](PF ₆).....	111

2.10.1.2.10 Síntesis de <i>trans</i> -[(CN)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO)](PF ₆) ₃ (4 ³⁺)	112
2.10.1.2.11 Síntesis de <i>trans</i> -[(CN)Ru ^{II} (MeOpy) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO)](PF ₆) ₃ (3 ³⁺)	112
2.10.2 Determinación de la estructura cristalográfica de 4 ³⁺ por difracción de Rayos X.....	113
2.10.3 Medidas espectroscópicas	114
2.10.3.1 Espectroscopia de RMN	114
2.10.3.2 Espectroscopia vibracional	114
2.10.3.3 Espectroscopia electrónica	115
2.10.4 Implementación computacional del modelo de 2 estados	115
2.10.5 Medidas de reactividad electrofílica	115
2.10.5.1 Medidas de equilibrio.....	115
2.10.5.2 Medidas cinéticas	116
2.10.5.3 Estimación de K_{pi} mediante el modelo de Eigen y Fuoss	118
2.10.6 Medidas electroquímicas.....	119
2.10.6.1 Voltametría cíclica	119
2.10.6.2 Espectroelectroquímica	119
2.10.7 Cálculos de estructura electrónica por DFT	120
2.10.7.1 Metodología general.....	120
2.10.7.2 Cálculo de OM mediante la descomposición en fragmentos constitutivos.....	120
2.10.7.2.1 Preliminares.....	120
2.10.7.2.2 Procedimiento.....	121
2.10.7.2.3 El problema de la carga.....	124

CAPÍTULO 3

3.1 Introducción	127
3.2 Estrategia sintética.....	127
3.3 Caracterización estructural	129
3.3.1 Espectroscopia RMN y vibracional.....	130
3.3.2 Optimización de la geometría de 6 ⁴⁺ por DFT	133
3.4 Descripción de la estructura electrónica de 6⁴⁺ por DFT	134
3.4.1 Construcción de orbitales moleculares a partir de la descomposición en fragmentos.....	135

3.5 Espectroscopia electrónica de 6⁴⁺	137
3.5.1 Modelo de tres estados para la interpretación de las banda DACT en 6 ⁴⁺	140
3.5.1.2 Extensión del modelo al caso de tres estados diabáticos.....	140
3.5.1.3 Aplicación del modelo al caso de 6 ⁴⁺	143
3.6 Reactividad electrofílica de 6⁴⁺	146
3.6.1 Medidas cinéticas.....	147
3.6.2 Descontando el efecto de la formación de par iónico.	149
3.7 Electroquímica	150
3.8 Caracterización estructural y espectroscópica de las especies que derivan de 6⁴⁺	
por oxidación (6⁵⁺) y por reducción (6³⁺) electroquímica	154
3.8.1 Estudio de la especie oxidada 6 ⁵⁺	154
3.8.1.1 Cálculos de estructura electrónica	154
3.8.1.2 Interpretación de la Espectroscopia Electrónica	156
3.8.2 Estudio de la especie reducida 6 ³⁺	157
3.8.2.1 Cálculos de estructura electrónica	157
3.8.2.2 Espectro de EPR de 6 ³⁺	158
3.8.2.3 Espectro UV-vis de la especie 6 ³⁺	159
3.9 Reactividad electrofílica en la especie oxidada 6⁵⁺	161
3.10 Conclusiones	163
3.11 Sección experimental	164
3.11.1 Preparación de los compuestos.....	164
3.11.1.1 Materiales y métodos	164
3.11.1.2 Síntesis	165
3.11.1.2.1 Síntesis de <i>trans</i> -[ClRu ^{II} (py) ₄ (μ-NC)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO ₂)](PF ₆) ₂ (5 ²⁺)	165
3.11.1.2.2 Síntesis de <i>trans</i> -[ClRu ^{II} (py) ₄ (μ-NC)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO)](PF ₆) ₄ (6 ⁴⁺)	166
3.11.2 Medidas espectroscópicas.....	167
3.11.2.1 Espectroscopia RMN	167
3.11.2.2 Espectroscopia vibracional	167
3.11.2.3 Espectroscopia electrónica	167
3.11.2.4 Espectroscopia EPR	167
3.11.3 Reactividad electrofílica de 6 ⁴⁺	168

3.11.3.1 Medidas cinéticas	168
3.11.3.2 Estimación de la constante de formación de par iónico (K_{pi}) por medio del modelo de Eigen y Fuoss	169
3.11.4 Propiedades electroquímicas de la especie 6^{4+}	170
3.11.4.1 Medidas de voltametría cíclica	170
3.11.4.2 Medidas de espectroelectroquímica en la región UV-vis	170
3.11.5 Cálculos de estructura electrónica por DFT	172
3.11.5.1 Metodología general.....	172
3.11.5.2 Cálculo de OM mediante la descomposición en fragmentos constitutivos.....	172

CAPÍTULO 4

4.1 Introducción.....	173
4.2 Estrategia sintética.....	174
4.3 Caracterización estructural de 7^{6+}	175
4.3.1 Espectroscopia RMN.....	175
4.3.2 Optimización de la geometría de 7^{6+} por DFT	177
4.4 Espectroscopia vibracional.....	179
4.5 Descripción de la estructura electrónica de 7^{6+} por DFT	180
4.6 Espectroscopia electrónica de 7^{6+}	182
4.6.1 Modelo de tres estados para la interpretación de la banda DACT en 7^{6+}	183
4.7 Reactividad electrofílica de 7^{6+}.....	185
4.7.1 Medidas de equilibrio.....	186
4.7.2 Medidas cinéticas	188
4.7.3 Efecto a distancia sobre la reactividad electrofílica.....	191
4.7.4 Análisis comparado de los espectros de las especies 8^{4+} y 6^{4+}	192
4.8 Electroquímica	195
4.9 Caracterización estructural y espectroscópica de las especies que derivan de 7^{6+} por reducción electroquímica	197
4.9.1 Cálculos de estructura electrónica de 7^{5+} y 7^{4+}	197
4.9.2 Espectroscopia EPR.....	200
4.9.3 Análisis de la espectroscopia UV-vis.....	201

4.10 Conclusiones	203
4.11 Sección experimental	204
4.11.1 Preparación de los compuestos.....	204
4.11.1.1 Materiales y métodos	204
4.11.1.2 Síntesis	205
4.11.1.2.1 Síntesis de <i>trans</i> -[ClRu ^{II} (py) ₄ (μ-NC)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ Cl](PF ₆) ₂ (10 ²⁺)	205
4.11.1.2.2 Síntesis de <i>trans</i> -[(ON)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-NC)Ru ^{II} (py) ₄ (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO)](PF ₆) ₆ (7 ⁶⁺)	206
4.11.2 Medidas espectroscópicas.....	207
4.11.2.1 Espectroscopia RMN	207
4.11.2.2 Espectroscopia vibracional	207
4.11.2.3 Espectroscopia electrónica	207
4.11.2.4 Espectroscopia EPR	207
4.11.3 Modelo de tres estados para el análisis de la espectroscopia DACT. Definición de las variables	208
4.11.4 Reactividad electrofílica de 7 ⁶⁺	209
4.11.4.1 Efecto de la presencia de dos sitios reactivos equivalentes en las constantes de equilibrio y cinéticas observadas.....	209
4.11.4.2 Medidas de equilibrio	211
4.11.4.3 Medidas cinéticas.....	212
4.11.4.4 Estimación de las constantes de formación de par iónico (K_{pi}) por medio del modelo de Eigen y Fuoss.	214
4.11.5 Propiedades electroquímicas de la especie 7 ⁶⁺	214
4.11.5.1 Medidas de voltametría de onda cuadrada.....	214
4.11.5.2 Medidas de espectroelectroquímica en la región UV-vis	215
4.11.6 Cálculos de estructura electrónica por DFT.....	216
4.11.6.1 Metodología general	216
4.11.6.2 Cálculo de OM mediante la descomposición en fragmentos constitutivos	216
Conclusiones Generales	217
Referencias	219

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. (a) Ligando L ^{py} . (b) Compuesto 1 ³⁺	6
Figura 1.2. Síntesis de cyclam.....	7
Figura 1.3. Síntesis del ligando pentadentado L ^{py}	7
Figura 1.4. Síntesis del compuesto <i>cis</i> -[Ru(L ^{py})(NO)](PF ₆) ₃ (1 ³⁺).....	8
Figura 1.5. Espectro de RMN- ¹ H de 1 ³⁺ en CD ₃ CN.....	10
Figura 1.6. Sistema de numeración utilizado en la discusión de la espectroscopia de RMN.....	10
Figura 1.7. Región del espectro de RMN- ¹ H de 1 ³⁺ entre 10 y 6 ppm en (a) CD ₃ CN y (b) D ₂ O.....	11
Figura 1.8. Espectro de RMN- ¹³ C de 1 ³⁺ en CD ₃ CN.....	12
Figura 1.9. Espectro de RMN 2D HSQC [¹ H, ¹³ C] de 1 ³⁺ en CD ₃ CD.....	12
Figura 1.10. Espectro de RMN 2D COSY [¹ H, ¹ H] de 1 ³⁺ en CD ₃ CD.....	13
Figura 1.11. Disposición espacial de los protones H _{2a} /H _{2b} y H _{3a} /H _{3b}	15
Figura 1.12. Distintas conformaciones isoméricas en las que se pueden presentar los complejos de cyclam.....	16
Figura 1.13. Distintas regiones del espectro de RMN 2D NOESY [¹ H, ¹ H] de 1 ³⁺ en CD ₃ CN.....	17
Figura 1.14. Esquema que muestra la asignación completa de los protones de 1 ³⁺	18
Figura 1.15. Geometría de 1 ³⁺ optimizada por DFT en el vacío.....	19
Figura 1.16. Diagrama de OM del NO [•]	21
Figura 1.17. Enlace MNO desde el enfoque de OM: solapamiento de orbitales para formar enlaces σ y π.....	22
Figura 1.18. Geometrías idealizadas para complejos nitrosilados con NC = 6.....	23
Figura 1.19. Orbitales moleculares de frontera de 1 ³⁺ obtenidos por cálculos DFT en el vacío.....	24
Figura 1.20. Espectro infrarrojo de 1 ³⁺ en pastilla de KBr.....	25
Figura 1.21. Espectros electrónicos de 1 ³⁺ en (a) agua a pH = 1.0 y (b) en acetonitrilo.....	26
Figura 1.22. Espectro electrónico de 1 ³⁺ calculado por (TD)DFT.....	28
Figura 1.23. (a) Variación espectral como consecuencia de cambios en el pH en una solución de 1 ³⁺ . (b) Espectros electrónicos de las especies 1 ³⁺ y 2 ⁺ obtenidos a partir del análisis factorial de los datos de equilibrio.....	30
Figura 1.24. (a) Vista de la geometría de 1 ³⁺ en la que puede apreciarse la cercanía espacial entre uno de los grupos NH del macrociclo y el nitrosilo. (b) Curva de energía potencial para la rotación del grupo NO ₂ H respecto del enlace Ru-N, calculada por DFT en el vacío.....	32
Figura 1.25. Distintas formas hipotéticas en las que la formación de un puente hidrógeno intramolecular podría asistir el ataque nucleofílico de OH ⁻ a 1 ³⁺	33
Figura 1.26. Geometría optimizada por DFT en el vacío para <i>cis</i> -[Ru(L ^{py})(NO ₂)] ⁺ (2 ⁺).....	34
Figura 1.27. Curva de energía potencial para la rotación del grupo NO ₂ ⁻ respecto del enlace Ru-N en la especie 2 ⁺ , calculada por DFT en el vacío.....	36
Figura 1.28. Orbitales moleculares de frontera de 2 ⁺ obtenidos por cálculos DFT en el vacío.....	36
Figura 1.29. Espectro electrónico de 2 ⁺ en agua a pH = 10.....	37
Figura 1.30. Voltametría cíclica de 1 ³⁺ en (a) agua/HClO ₄ 0.1 M, (b) y (c) acetonitrilo/TBAPF ₆ 0.1 M.....	39
Figura 1.31. Espectroelectroquímica para la conversión de 1 ³⁺ en 1 ²⁺ en solución acuosa y en medio orgánico.....	41

Figura 1.32. Curva de energía potencial para la rotación del grupo NO respecto del enlace Ru-N en la especie 1^{2+} calculada por DFT en el vacío.....	42
Figura 1.33. (a) Orbital molecular SOMO en 1^{2+} . (b) Densidad de spin en 1^{2+} . Calculados por DFT en el vacío.....	44
Figura 1.34. Espectro electrónico de 1^{2+} en agua (línea continua) y en acetonitrilo (línea punteada).....	45
Figura 1.35. Espectro de RMN- ^1H de cyclam en CD_3Cl	50
Figura 1.36. Espectro de RMN- ^1H del ligando L^{py} en D_2O	51
Figura 1.37. (a) Protones $\text{H}_{10\text{a}}$ y $\text{H}_{10\text{b}}$ en 1^{3+} y sus vecinos más inmediatos. (b) Multipletes experimental y simulado correspondiente a $\text{H}_{10\text{a}}$ y los valores de J_{HH} que surgen de su análisis.....	54
Figura 1.38. (a) Relación entre $^3J_{\text{HH}}$ y el ángulo diedro H-C-C-H dada por la ecuación de Karplus. (b) Asignación de las constantes de acoplamiento observadas en el protón $\text{H}_{10\text{a}}$	55

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Nitrosilos binucleares <i>trans</i> - $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (3^{3+}) y <i>trans</i> - $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (4^{3+})	64
Figura 2.2. Fragmento <i>trans</i> - $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^{2+}$	65
Figura 2.3. Distintas vistas de la disposición típicamente adoptada por las cuatro moléculas de piridina en el fragmento <i>trans</i> - $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$, que se asemeja a las aspas de una hélice	66
Figura 2.4. Síntesis de <i>trans</i> - $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{MeOpy})_4$ y <i>trans</i> - $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{py})_4$	66
Figura 2.5. Síntesis de <i>trans</i> - $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{MeOpy})_4$ ($\text{R} = \text{OCH}_3$) y <i>trans</i> - $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{py})_4$ ($\text{R} = \text{H}$)	67
Figura 2.6. Síntesis de <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$	67
Figura 2.7. Preparación del solvento complejo <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{Me}_2\text{CO})]^+$	68
Figura 2.8. Sustitución otros ligandos en el solvento complejo <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$	68
Figura 2.9. Reacción de acoplamiento entre los dos precursores claves en la construcción de los arreglos binucleares puenteados por CN presentados en este capítulo	69
Figura 2.10. Última etapa en la síntesis de 3^{3+}	70
Figura 2.11. Estructura de rayos X de 4^{3+}	71
Figura 2.12. Espectro de RMN- ^1H del compuesto 3^{3+} en CD_3CN	73
Figura 2.13. Patrón de multiplicidades de RMN- ^1H típicos en piridina y en una piridina sustituida en posición <i>para</i> al átomo de N.	74
Figura 2.14. Estructuras cristalográficas de los monómeros de tetrapiridina de rutenio <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ y <i>trans</i> - $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{py})_4$	74
Figura 2.15. Dependencia del número de piridinas equivalentes con la configuración <i>cis/trans</i>	76
Figura 2.16. Espectro NOESY 2D [^1H , ^1H] del compuesto 3^{3+} en CD_3CN	76
Figura 2.17. Espectro COSY 2D [^1H , ^1H]	77
Figura 2.18. Espectro de RMN- ^{13}C de 3^{3+} en CD_3CN	78
Figura 2.19. Espectro HSQC 2D [^1H , ^{13}C] de 3^{3+} en CD_3CN	78
Figura 2.20. Resultados de las espectroscopia RMN en el compuesto 4^{3+} en CD_3CN . (a) RMN- ^1H . (b) NOESY 2D [^1H , ^1H]. (c) COSY 2D [^1H , ^1H]. (d) HSQC 2D [^1H , ^{13}C].....	79

Figura 2.21. Geometrías optimizadas en el vacío por DFT para (a) 3^{3+} y (b) 4^{3+}	80
Figura 2.22. Espectro vibracional infrarrojo del compuesto 3^{3+} en pastilla de KBr	83
Figura 2.23. Espectros UV-vis de los compuestos 3^{3+} y 4^{3+} en H_2O y en CH_3CN	83
Figura 2.24. Esquemización del sistema π extendido a lo largo del eje molecular z para los compuestos binucleares tratados en este capítulo	85
Figura 2.25. Construcción de orbitales moleculares a partir de la descomposición en fragmentos constitutivos	86
Figura 2.26. Orbitales moleculares de frontera para 3^{3+} y 4^{3+} y para sus fragmentos constitutivos.....	88
Figura 2.27. (a) Estados diabáticos y parámetros que definen el modelo. (b) Curvas de energía potencial cualitativas diabática (línea continua) y adiabática (línea punteada).....	91
Figura 2.28. Ajuste simultáneo de las bandas en los espectros UV-vis de 3^{3+} y 4^{3+} , en agua y en acetonitrilo al modelo de dos estados.	94
Figura 2.29. Cambios espectrales que tienen lugar como consecuencia de aumento en la concentración de OH^- en una solución de 3^{3+} . El gráfico inserto corresponde al diagrama de especiación	96
Figura 2.30. (a) Evolución espectral en el proceso de conversión de 3^{3+} en la especie nitro por reacción con OH^- en uno de los experimentos cinéticos realizados;(b) Traza cinética obtenida a 548 nm.	97
Figura 2.31. Ajuste de los datos cinéticos por regresión lineal.....	98
Figura 2.32. Ajuste a la ecuación de Eyring de los datos experimentales de dependencia de k_{obs} con T para la determinación de parámetros de activación.....	99
Figura 2.33. Voltametría cíclica de 3^{3+} en solución de acetonitrilo / 0.1 M TBAPF ₆	101
Figura 2.34. Espectroelectroquímica IR de 3^{3+} en acetonitrilo / 0.1 M TBAPF ₆ . (a) Reducción por 1 electrón. (b) Oxidación por 1 electrón.	102
Figura 2.35. Espectroelectroquímica UV-vis de 3^{3+} en acetonitrilo / 0.1 M TBAPF ₆ . (a) Reducción por 1 electrón. (b) Oxidación por 1 electrón.....	102
Figura 2.36. Geometrías optimizadas por DFT para los distintos estados redox 3^{2+} , 3^{3+} y 3^{4+}	105
Figura 2.37. Densidad de spin calculada por DFT para (a) 3^{2+} y 3^{4+} y (b) 4^{2+} y 4^{4+}	106

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Compuestos trinucleares 5^{2+} y 6^{4+}	128
Figura 3.2. Estrategia sintética para la preparación de 5^{2+} y 6^{4+}	128
Figura 3.3. Hipotético arreglo angular en el cual el fragmento central de $\{Ru^{II}(py)_4(CN)_2\}$ se une a los dos fragmentos terminales a través de puentes de CN en posición <i>cis</i>	129
Figura 3.4. Espectros de RMN 1H de (a) <i>trans</i> - $[(NC)Ru^{II}(py)_4(\mu-CN)Ru^{II}(py)_4(NO_2)](PF_6)$ y (b) 5^{2+} en CD_3CN	130
Figura 3.5. Espectros de RMN 1H de 6^{4+} en CD_3CN	131
Figura 3.6. Geometría optimizada por DFT en el vacío para 6^{4+}	133
Figura 3.7. Esquemización del sistema π extendido a lo largo del eje molecular C_4 para el compuesto trinuclear 6^{4+} ..	135
Figura 3.8. Diagrama de orbitales moleculares obtenido para la especie 6^{4+} a partir de la división en fragmentos constitutivos. Con fines comparativos se incluye el correspondiente a la especie binuclear 4^{3+}	136
Figura 3.9. Espectros UV-vis de 6^{4+} en (a) acetonitrilo y (b) agua.	137
Figura 3.10. Deconvolución de la banda UV-vis del espectro de 6^{4+} por medio de funciones Gaussianas	138
Figura 3.11. Interpretación de las dos transiciones observadas en el espectro electrónico de 6^{4+}	139

Figura 3.12. Esquematación de los tres estados diabáticos	141
Figura 3.13. Definición de los tres estados diabáticos para el caso de 6^{4+}	143
Figura 3.14. Ajuste simultáneo del perfil de absorción de 6^{4+} en agua y en acetonitrilo al modelo de tres estados	145
Figura 3.15. (a) Espectros consecutivos que resultan de la adición nucleofílica del grupo OH^- al nitrosilo coordinado en 6^{4+} . (b) Traza cinética obtenida a 490 nm. (c) Espectros de absorción de las especies 6^{4+} y 5^{2+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos.....	147
Figura 3.16. Ajuste de los datos de k_{OH} obtenidos experimentalmente a la ecuación $k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}} [\text{OH}^-]$	148
Figura 3.17. Ajuste de los datos experimentales de k_{obs} vs T a la ecuación de Eyring para la determinación de los parámetros de activación.....	149
Figura 3.18. Voltametría cíclica en solución de acetonitrilo indicando	150
Figura 3.19. (a) Cambios espectrales que acompañan los proceso de oxidación y reducción electroquímica de 6^{4+} en solución de acetonitrilo. (b) Espectros electrónicos de los distintos estados redox $6^{5+,4+,3+}$ en acetonitrilo, obtenidos a partir del análisis factorial de los datos espectroelectroquímicos.	151
Figura 3.20. (a) Cambios espectrales que acompañan los proceso de oxidación y reducción electroquímica de 6^{4+} en solución acuosa. (b) Espectros electrónicos de los distintos estados redox $6^{5+,4+,3+}$ en agua, obtenidos a partir del análisis factorial de los datos espectroelectroquímicos.	152
Figura 3.21. (a) Geometría optimizada y (b) densidad de spin calculadas por DFT para 6^{5+} en el vacío.....	154
Figura 3.22. Espectro electrónico de 6^{5+} en agua y en acetonitrilo.....	156
Figura 3.23. Interpretación de las dos transiciones observadas en el espectro electrónico de 6^{5+}	156
Figura 3.24. (a) Geometría optimizada y (b) densidad de spin calculadas por DFT para 6^{3+} en el vacío.....	157
Figura 3.25. Espectro EPR de 6^{3+}	159
Figura 3.26. Espectro electrónico de 6^{3+} en agua y en acetonitrilo.....	160
Figura 3.27. Distintos estados redox explorados ($6^{5+} \rightarrow 6^{4+} \rightarrow 6^{3+}$) y sus propiedades espectroscópicas.	160

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Estrategia sintética para la preparación de 7^{6+}	174
Figura 4.2. Estructura de rayos X del compuesto intermediario 10^{2+}	175
Figura 4.3. Espectros de RMN ^1H de (a) 10^{2+} y (b) 7^{6+} en CD_3CN	176
Figura 4.4. Estructura de 7^{6+} optimizada en el vacío por DFT (a) vista lateral (b) vista frontal.....	178
Figura 4.5. Espectro IR de 7^{6+} en pastilla de KBr.....	179
Figura 4.6. Diagramas de OM de 4^{3+} , 6^{4+} y 7^{6+} como combinación lineal de OM de los fragmentos constitutivos	181
Figura 4.7. Espectros electrónicos de 7^{6+} en agua y en acetonitrilo	182
Figura 4.8. Ajuste simultáneo de los perfiles de absorción de 7^{6+} en agua y en acetonitrilo al modelo de tres estados diabáticos.....	184
Figura 4.9. Cambios espectrales que tienen lugar en soluciones equilibradas de 7^{6+} a distintos pHs como consecuencia de la variación en la concentración de OH^-	186

Figura 4.10. Ámbitos de pH para la existencia de cada una de las tres especies 7^{6+} , 8^{4+} y 9^{2+} involucradas en la interconversión ácido base	187
Figura 4.11. (a) Cambios espectrales que tienen lugar en un experimento de cinética de adición de OH^- a 7^{6+} (b) Espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 8^{4+} y 9^{2+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos cinéticos.....	188
Figura 4.12. Ajuste de los datos de $k_{\text{OH}(1)}$ y $k_{\text{OH}(2)}$ obtenidos experimentalmente a la ecuación $k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}} [\text{OH}^-]$	189
Figura 4.13. Ajuste de los datos experimentales de $k^{\text{ap}}_{\text{obs}(1)}$ y $k^{\text{ap}}_{\text{obs}(2)}$ vs T a la ecuación de Eyring para la determinación de los parámetros de activación.	190
Figura 4.14. Espectros UV-vis de 8^{4+} y 6^{4+} en agua (HCl 0.01 M).....	192
Figura 4.15. Ajuste del perfil de absorción de 8^{4+} en agua al modelo de tres estados diabáticos.	194
Figura 4.16. Voltametría de onda cuadrada de 7^{6+} en acetonitrilo.	195
Figura 4.17. Espectroelectroquímica UV-vis de 7^{6+} en acetonitrilo. (a) Cambios espectrales que acompañan la interconversión redox. (b) Espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 5^{4+} obtenidos por análisis factorial de los datos experimentales.	196
Figura 4.18. Geometrías optimizadas por DFT en el vacío para 7^{5+} y 7^{4+}	198
Figura 4.19. Densidades de spin calculadas por DFT en el vacío para 7^{5+} y 7^{4+}	200
Figura 4.20. Espectros EPR de 7^{5+} y de 6^{3+}	200
Figura 4.21. Espectros UV-vis de 7^{5+} y 7^{4+} en acetonitrilo.....	202
Figura 4.22. Definición de los estados diabáticos del modelo para 7^{6+}	208

ÍNDICE DE TABLAS**CAPÍTULO 1**

Tabla 1.1. Asignación de los espectros de RMN- ¹ H y ¹³ C de 1³⁺ en CD ₃ CN	15
Tabla 1.2. Constantes de acoplamiento escalar geminal (² J _{HH}) y axial-axial (³ J _{HH}) en el espectro de RMN- ¹ H de 1³⁺	16
Tabla 1.3. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT para 1³⁺ en el vacío, en agua y en acetonitrilo. Se incluyen además algunos órdenes de enlace de Mayer calculados por DFT.	20
Tabla 1.4. Comparación de las distancias de enlace y frecuencias de estiramiento N–O para las especies NO ⁺ , NO [•] y NO ⁻	22
Tabla 1.5. Parámetros estructurales más relevantes en la geometría optimizada por DFT para 2⁺ en el vacío. Se incluyen además algunos órdenes de enlace de Mayer calculados por DFT.	35
Tabla 1.6. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT para 1_a²⁺ y 1_b²⁺ en el vacío. Se incluyen además algunos órdenes de enlace de Mayer calculados por DFT.	43
Tabla 1.7. Principales características en el espectro UV-vis de 1²⁺ en agua y en acetonitrilo	45
Tabla 1.8. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valor de K _{pi} estimado (I = 1 M, T = 298 K)	58

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Parámetros más importantes en la estructura de rayos X de 4³⁺	72
Tabla 2.2. Datos cristalográficos correspondientes a la estructura de 4³⁺	72
Tabla 2.3. Asignación completa de los espectros de RMN- ¹ H y ¹³ C del compuesto 3³⁺	79
Tabla 2.4. Asignación completa de los espectros de RMN- ¹ H y ¹³ C del compuesto 4³⁺	80
Tabla 2.5. parámetros estructurales más importantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para las especies 3³⁺ y 4³⁺ . Se incluyen con fines compartivos algunos parámetros relevantes de la estructura de rayos X de 4³⁺	81
Tabla 2.6. Principales características observadas en los espectros UV-vis e IR de los compuestos 3³⁺ y 4³⁺	84
Tabla 2.7. Parámetros obtenidos a partir del modelo de dos estados para 3³⁺ y 4³⁺	95
Tabla 2.8. Datos de k _{OH} obtenidos en los experimentos cinéticos para 3³⁺	98
Tabla 2.9. Datos de constantes de velocidad de segundo orden (k _{obs}) a diferentes temperaturas y a pH = 7.46 y parámetros de activación obtenidos a partir de los mismos	99
Tabla 2.10. Valores de constantes cinéticas para 3⁴⁺ y 4³⁺ a T = 25 °C y I = 1 M NaCl	100
Tabla 2.11. Resumen de las principales características espectrales y electroquímicas de los distintos estados redox accesibles 3⁴⁺ , 3⁺ , 2⁺ y 4⁴⁺ , 3⁺ , 2⁺	104
Tabla 2.12. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para los distintos estados redox 3⁴⁺ , 3⁺ , 2⁺ y 4⁴⁺ , 3⁺ , 2⁺	105

Tabla 2.13. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valores de K_{pi} estimados ($I = 1\text{ M}$, $T = 298\text{ K}$).....	119
---	-----

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Asignación completa de los espectros de RMN ^1H de los compuestos 5^{2+} y 6^{4+}	132
Tabla 3.2. Características espectrales IR más importantes observadas en los compuestos 5^{2+} y 6^{4+}	132
Tabla 3.3. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para la especie 6^{4+} . Se incluyen con fines comparativos algunos parámetros relevantes de la estructura de rayos X del compuesto relacionado <i>trans</i> -[ClRu ^{II} (py) ₄ (NC)Ru ^{II} (py) ₄ (CN)Ru ^{II} (py) ₄ Cl] ²⁺ (10^{2+}).....	133
Tabla 3.4. Principales características observadas en los espectros UV-vis de 6^{4+} en agua y en acetonitrilo.....	138
Tabla 3.5. Deconvolución de la banda UV-vis del espectro de 6^{4+} por medio de funciones Gaussianas.....	139
Tabla 3.6. Parámetros obtenidos a partir del modelo de tres estados para el compuesto 6^{4+}	146
Tabla 3.7. Datos de k_{OH} obtenidos en los experimentos cinéticos para 6^{4+}	148
Tabla 3.8. Datos de constantes de velocidad k_{obs} a diferentes temperaturas y parámetros de activación obtenidos a partir de los mismos.....	148
Tabla 3.9. Valores de constantes cinéticas para 6^{4+} y para la especie relacionada 4^{3+} a $T = 25\text{ °C}$ y $I = 1\text{ M NaCl}$	150
Tabla 3.10. Principales características espectrales y electroquímicas de los distintos estados redox accesibles $6^{3+}, 4^{4+}, 5^{5+}$	152
Tabla 3.11. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para los distintos estados redox explorados $6^{3+}, 4^{4+}, 5^{5+}$	155
Tabla 3.12. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valores de K_{pi} estimados ($I = 1\text{ M}$, $T = 298\text{ K}$).....	170

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Asignación completa de los espectros de RMN ^1H de los compuestos 7^{6+} y 10^{2+}	177
Tabla 4.2. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para la especie 7^{6+} . Los valores dados entre paréntesis corresponden al orden de enlace de Mayer. Se incluyen con fines comparativos algunos parámetros relevantes de la estructura de rayos X del compuesto relacionado 10^{2+}	178
Tabla 4.3. Principales características en los espectros electrónicos de 7^{6+} en agua y en acetonitrilo.....	182
Tabla 4.4. Parámetros obtenidos a partir del modelo de tres estados para el compuesto 7^{6+}	185
Tabla 4.5. Características más importantes observadas en los espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 8^{4+} y 9^{2+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos cinéticos.....	189
Tabla 4.6. Resultados experimentales en la determinación de las constantes cinéticas aparentes $k^{ap_{obs(1)}}$ y $k^{ap_{obs(2)}}$	189
Tabla 4.7. Resultados experimentales en la estimación de los parámetros de activación que caracterizan los procesos ácido-base de interconversión $7^{6+} \rightarrow 8^{4+} \rightarrow 9^{2+}$	190

Tabla 4.8. Valores de constantes cinéticas y de formación de par iónico para 7^{6+} , 8^{4+} y para la especie relacionada 6^{4+} a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $I = 1\text{ M NaCl}$	191
Tabla 4.9. Parámetros obtenidos a partir del modelo de tres estados para el compuesto 8^{4+}	195
Tabla 4.10. Características más importantes observadas en los espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 7^{5+} y 7^{4+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos espectroelectroquímicos en acetonitrilo	197
Tabla 4.11. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para los distintos estados redox accesibles $7^{6+,5+,4+}$	199
Tabla 4.12. Parámetros obtenidos en las medidas de EPR para los compuestos 7^{5+} y 6^{3+}	201
Tabla 4.13. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valores de K_{pi} estimados ($I = 1\text{ M}$, $T = 298\text{ K}$)	214

NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS

- 1³⁺** *cis*-[Ru^{II}(L^{py})(NO)]³⁺
- 2⁺** *cis*-[Ru^{II}(L^{py})(NO₂)]⁺
- 3³⁺** *trans*-[(NC)Ru^{II}(MeOpy)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)]³⁺
- 4³⁺** *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)]³⁺
- 5²⁺** *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]²⁺
- 6⁴⁺** *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)]⁴⁺
- 7⁶⁺** *trans*-[(ON)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)]⁶⁺
- 8⁴⁺** *trans*-[(ON)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]⁴⁺
- 9²⁺** *trans*-[(O₂N)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]²⁺
- 10²⁺** *trans*-[(Cl)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(Cl)]²⁺

Nota: Para hacer referencia a los distintos estados redox en los que pueden existir estas especies, se utiliza como notación un superíndice que indica la carga de la especie.

Introducción

Los compuestos oligonucleares puenteados por cianuro han recibido una atención considerable durante la última década. Este hecho se vio estimulado principalmente por la realización de estudios sobre compuestos de valencia mixta,¹⁻¹¹ interacciones magnéticas mediadas por puentes de cianuro,¹²⁻¹⁶ así como también estudios de procesos de transferencia energética y electrónica fotoinducidos.¹⁷⁻²⁰ En los últimos años, los sistemas puenteados por cianuro se han convertido en uno de los bloques de construcción más populares en el diseño de estructuras supramoleculares, cuando lo que se busca es un acoplamiento electrónico de largo alcance.

El diseño racional de cualquiera de estos sistemas requiere un acabado entendimiento de la estructura electrónica de las especies binucleares y trinucleares más simples. Un sistema típicamente utilizado para estudiar las propiedades de comunicación electrónica involucra a los complejos de los metales de transición del Grupo 8 en sus estados de oxidación +2 y +3. La configuración electrónica d^6-d^5 de estos centros los hace particularmente adecuados para que se pueda dar la interacción con los orbitales de simetría π vacíos y/o llenos del puente. Bajo estas condiciones, el cianuro induce un acoplamiento electrónico metal-metal de moderado a fuerte.

En esta tesis, y tomando como base la experiencia previa en el grupo de trabajo,²¹ se presenta la síntesis y caracterización de una serie de compuestos binucleares y trinucleares basados en el fragmento *trans*- $\{Ru^{II}(py)_4\}$ (py = piridina) con dos o tres de estas unidades dispuestas según un arreglo lineal y vinculadas a través de puentes de cianuro, en donde al menos uno de los dos centros terminales es un fragmento $\{Ru^{II}(py)_4(NO)\}^{3+}$, el cual se comporta como un aceptor transformando a estas moléculas en sistemas de tipo donador-aceptor (DA) que se asemejan a compuestos de valencia mixta.

Las unidades precursoras elegidas para la preparación de estos arreglos oligonucleares se basan en el fragmento *trans*- $\{Ru^{II}(py)_4\}$. Uno de los motivos que hace de estos precursores una opción sintética especialmente atractiva es su notable robustez estructural, con cuatro moléculas de piridina muy inertes frente a la sustitución y con la propiedad de retener la configuración *trans* incluso bajo condiciones de reacción severas,^{22,23} haciendo posible, por unión de varias de estas unidades, la construcción de arreglos lineales de nuclearidad variable.

La estructura electrónica de las moléculas presentadas en esta tesis se estudió a través de diversos métodos experimentales, entre los que se incluyen diversas técnicas espectroscópicas (UV-vis, IR, EPR) y electroquímicas (CV, SWV y espectroelectroquímica), en combinación con cálculos de estructura electrónica basados en DFT y la aplicación de un modelo de estados basado en el formalismo de Mülliken-Hush para la interpretación de la espectroscopia de transferencia de carga Donador-Aceptor.²⁴

2 Introducción

Dada la reactividad electrofílica demostrada por el NO^+ coordinado a centros metálicos,²⁵⁻³¹ la inclusión de un fragmento terminal nitrosilado en estos compuestos brinda la oportunidad de explorar la delocalización a través del puente de cianuro no sólo a través del análisis de la espectroscopia de transferencia de carga sino también por medio de la evaluación de dicha reactividad y de su modulación a distancia como consecuencia de perturbaciones en los centros de rutenio remotos. En ese sentido, se realizaron también experimentos de cinética de adición de OH^- al nitrosilo coordinado con el fin de caracterizar la reactividad del mismo y su relación con las propiedades electrónicas.

Esta tesis está organizada en cuatro capítulos, cada uno de ellos conteniendo una breve introducción al comienzo, que anticipa los contenidos más importantes que serán desarrollados y una sección experimental hacia el final en la que se detallan la instrumentación, los procedimientos y las metodologías empleadas en cada caso, quedando reservado al cuerpo principal del capítulo el espacio dedicado a la presentación y discusión de los resultados de manera de conferirle continuidad a la exposición.

En el Capítulo 1, y en vista de que las especies sobre las que trata esta tesis se caracterizan por tener como parte aceptora un fragmento nitrosilado, se presentan algunos aspectos básicos de su estructura electrónica y algunas metodologías que son de uso habitual en el estudio de nitrosilos metálicos, que serán utilizadas en reiteradas oportunidades a lo largo de los capítulos siguientes. Esta introducción se hace a través del estudio de una especie mononuclear de rutenio que si bien no guarda estrecha relación con las moléculas que se tratarán posteriormente, ofrece algunos aspectos interesantes y constituye un sistema con el cual comenzar.

En el Capítulo 2 se describe la síntesis, caracterización y estudio de la estructura electrónica de compuestos binucleares de fórmula $\text{trans}-[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ en donde $\text{L} =$ piridina o metoxipiridina. El enfoque está puesto en evaluar comparativamente el impacto que tiene en la estructura electrónica de estas especies un cambio sutil en la estructura del fragmento donador $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{CN})\}$ como lo es el reemplazo de un tipo de piridina por otro de mayor capacidad donora.

En el Capítulo 3 se presenta una estrategia sintética que permite extender la nuclearidad de estos sistemas dando lugar a una especie trinuclear $\text{trans}-[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_4$ sobre la que se aborda el estudio sistemático de sus propiedades estructurales, espectroscópicas, electroquímicas y de reactividad, con la mira puesta en la evaluación del impacto que tiene en la delocalización electrónica la elongación del sistema en una unidad.

En el Capítulo 4, la estrategia sintética utilizada permite, manteniendo el número de centros metálicos, incorporar un segundo nitrosilo terminal. Esto conduce al dinitrosilo trinuclear $\text{trans}-[(\text{ON})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_6$. Este compuesto trinuclear simétrico

puede visualizarse como un análogo de la especie *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₄ en la que el fragmento donador distante {ClRu^{II}(py)₄}⁺ fue reemplazado por el fragmento aceptor {(ON)Ru^{II}(py)₄}³⁺. Uno de los objetivos en este capítulo es la evaluación del impacto que tiene esta modificación en la reactividad del nitrosilo coordinado como una forma de sondear la delocalización electrónica a lo largo del esqueleto molecular.

Como cierre de este trabajo se exponen finalmente las conclusiones generales a las que se arriban en base a los resultados obtenidos.

4 *Introducción*

Capítulo 1

Metodología Experimental y Teórica en el estudio de Nitrosilos Metálicos

1.1 Introducción

Los nitrosilos metálicos son conocidos desde hace ya bastante tiempo y al día de hoy se ha reportado una cantidad considerable de compuestos nitrosilados bien caracterizados y cubriendo una amplia variedad de números de coordinación.^{32,33} Tanto sus características estructurales generales como su espectroscopia, su electroquímica y su reactividad, entre otras cosas, son comúnmente exploradas mediante algunas metodologías experimentales y teóricas que han demostrado ser de gran utilidad para el entendimiento de sus propiedades.

En este primer capítulo se describe la preparación y caracterización de un nuevo nitrosilo mononuclear de rutenio, *cis*-[Ru(L^{py})(NO)](PF₆) (L^{py} = N-(2-metilpiridil) 1,4,8,11-tetraazaciclodecane) (1³⁺). Este compuesto constituye en sí mismo un caso de estudio simple, que sin embargo ha demostrado tener algunos aspectos particularmente interesantes. Al mismo tiempo, y este es el objetivo primario del presente capítulo, sirve de muy buena excusa para introducir las características básicas de la unidad Metal-NO y describir la instrumentación de algunas de las herramientas experimentales y teóricas con las que es posible abordar su estudio. Las mismas serán en su mayoría frecuentemente utilizadas a lo largo de los próximos capítulos cuando se aborde el estudio de especies nitrosiladas de nuclearidad superior.

1.2 Estrategia sintética

La síntesis del nitrosilo mononuclear $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ ($\mathbf{1}^{3+}$) (Figura 1.1b) involucra la reacción del precursor de Ru^{II} *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ con el ligando pentadentado *N*-(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (L^{py}) (Figura 1.1a)

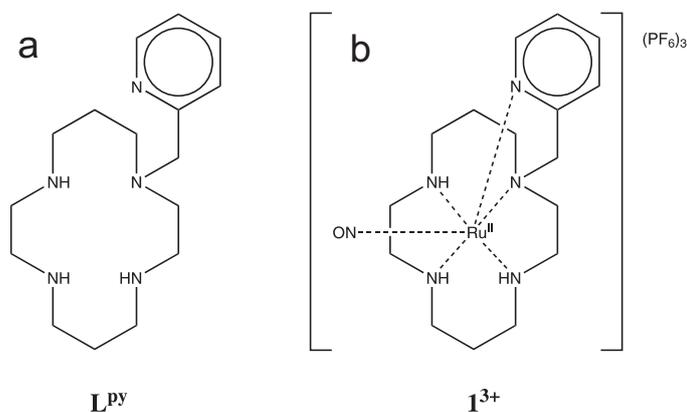


Figura 1.1. (a) Ligando L^{py} . (b) Compuesto $\mathbf{1}^{3+}$

1.2.2 Síntesis del ligando L^{py}

El ligando pentadentado *N*-(2-metilpiridil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (L^{py}) se obtiene por derivatización del 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, un azamacrociclo de 14 miembros también conocido como cyclam. Este compuesto se prepara de acuerdo a un procedimiento publicado en la literatura³⁴ a partir de sustancias accesibles comercialmente (Figura 1.2). La tetraamina lineal 1,5,8,12-tetraazadodecano se hace reaccionar con $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa para dar lugar a la formación de un complejo de Ni^{2+} intermediario que asiste en el proceso de formación del ciclo funcionando como un “molde”. Esta especie se hace reaccionar con el di-aldehído glioxal produciéndose el cierre del ciclo a través de la formación de la di-imina correspondiente. Posteriormente, la reducción del grupo funcional imina con NaBH_4 conduce al complejo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, del cual el cyclam es liberado mediante el secuestro del Ni^{2+} por reacción con un exceso de CN^- .

La poliamina cíclica obtenida tiene 4 átomos de nitrógeno equivalentes sobre los cuales es factible introducir grupos funcionales y esta equivalencia determina que no sea fácil lograr su *N*-monofuncionalización, es decir la sustitución en uno y sólo uno de estos átomos. De las diversas estrategias de monoderivatización reportadas en la literatura,³⁵ una de las más directas es la que implica la reacción de un agente alquilante RX , portador del grupo funcional R que se quiere in-

producir, con un exceso de cyclam, de modo de favorecer la monosustitución por sobre la polisustitución.³⁶

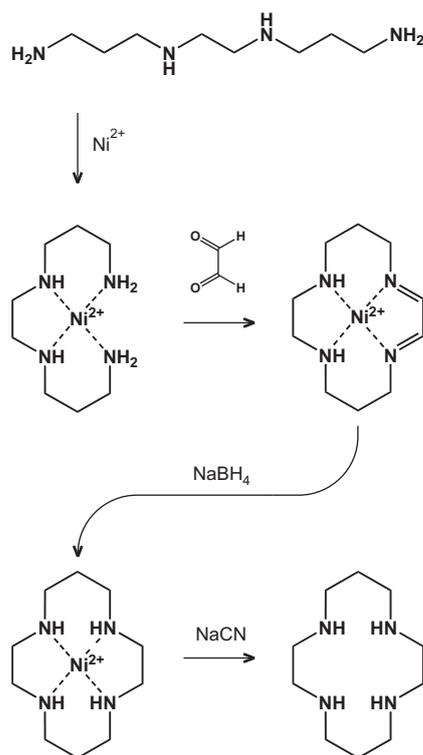


Figura 1.2. Síntesis de cyclam

La metodología que se sigue en este caso consiste en agregar lentamente el compuesto 2-clorometilpiridina sobre una solución conteniendo un exceso de cyclam en dimetilformamida (DMF) caliente ($115\text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 1.3).

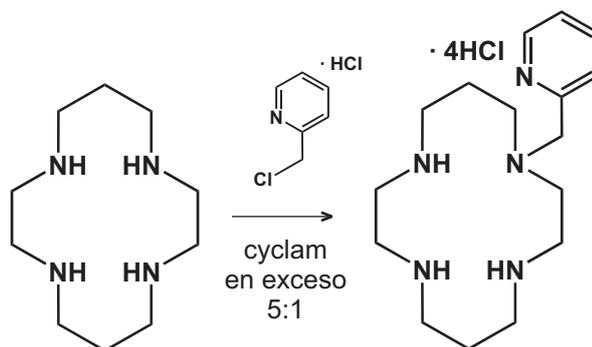


Figura 1.3. Síntesis del ligando pentadentado L^{py}

Un punto clave en esta estrategia es que el cyclam y el producto tienen solubilidades muy diferentes en el solvente de reacción. El cyclam es muy soluble en DMF caliente y prácticamente insoluble en frío, en cambio, el producto N -monofuncionalizado permanece soluble al enfriar. Esta diferencia de solubilidad se aprovecha conduciendo la reacción en caliente para luego sepa-

rar el exceso de cyclam que no reaccionó por filtración en frío. De esta manera no sólo se ahorran eventuales pasos de purificación posterior sino que se recupera gran parte del cyclam, el cual queda disponible para una nueva síntesis.

1.2.3 Síntesis de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (1^{3+})

El ligando L^{py} se incorpora a la esfera de coordinación del Ru^{II} por reacción con el precursor $\text{cis-RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ ^{37,38} en solución etanólica y en ausencia de oxígeno (Figura 1.4).

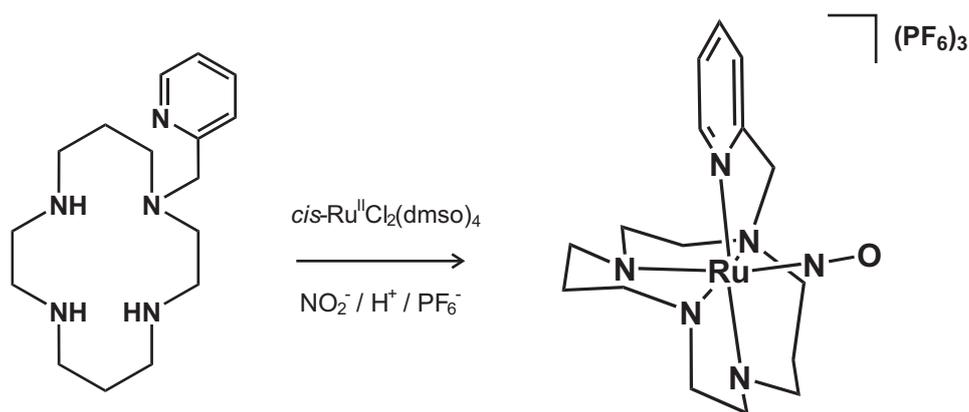
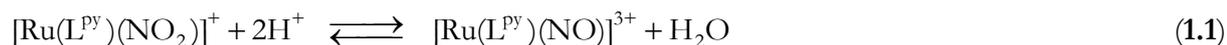


Figura 1.4. Síntesis del compuesto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (1^{3+})

El procedimiento genera una mezcla de productos (posiblemente $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{Cl})]^+$, $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{dmsO})]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{solv})]^{n+}$, entre otros) que son difíciles de aislar y purificar. Sin embargo, la reacción de esta mezcla con NO_2^- en medio acuoso conduce mayoritariamente al nitro complejo derivado $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO}_2)]^+$. La acidificación del medio con HCl provoca una reacción ácido-base dentro de la esfera de coordinación que llevan a la transformación de este nitro complejo en la especie nitrosilada correspondiente según la reacción descrita en la Ecuación 1.1.²⁵⁻³¹ Finalmente, por agregado de una sal de PF_6^- se induce la precipitación del compuesto $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (1^{3+})



Los detalles experimentales de la preparación de estos compuestos pueden consultarse en la Sección 1.10.1 correspondiente al presente capítulo.

1.3 Caracterización estructural

Si bien la difracción de rayos X (DRX) es una de las metodologías de caracterización estructural más confiables e inequívocas, con cierta frecuencia suele resultar inaplicable debido a la dificultad asociada a la obtención de monocristales de dimensión y calidad adecuados. En el caso particular del compuesto $\mathbf{1}^{3+}$, pese a reiterados intentos bajo diferentes condiciones de cristalización, no fue posible obtener monocristales de características apropiadas para el análisis por DRX.

En esta sección se presenta un estudio que combina la aplicación de métodos de espectroscopia de RMN en solución y de cálculos teóricos mecanocuánticos con el objetivo de caracterizar estructuralmente a la especie $\mathbf{1}^{3+}$. En primer lugar se asigna en forma completa el espectro de RMN ^1H por medio de metodologías de RMN bidimensional. Se registran experimentos de 2D COSY [^1H , ^1H] y 2D HSQC [^1H , ^{13}C] que permiten hacer una asignación secuencial de la molécula en base al análisis de las conectividades entre protones a través de enlaces químicos, y de la determinación de constantes de acoplamiento escalar $^2J_{\text{HH}}$ y $^3J_{\text{HH}}$, que ayudan a establecer la especificidad geminal en los protones metilénicos del esqueleto macrocíclico. Este trabajo previo de asignación espectral resulta indispensable para la posterior interpretación de las conectividades entre protones a través del espacio observadas en experimentos 2D NOESY [^1H , ^1H] y que son las que, en combinación con cálculos teóricos de optimización de geometría basados en DFT, permiten en última instancia la caracterización estructural.

1.3.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

El espectro de RMN- ^1H de $\mathbf{1}^{3+}$ en CD_3CN , presentado en la Figura 1.5, se compone de 29 señales, muchas de ellas parcial o totalmente superpuestas y afectadas por una notable partición en multipletes como consecuencia del acoplamiento escalar.

Esta complejidad espectral es el resultado de dos factores: la rigidez estructural del macrociclo y la ausencia de elementos de simetría en la molécula, hechos que determinan que todos los protones en esta especie sean no equivalentes. No obstante, pese a la complejidad general que muestra el espectro, es posible distinguir una zona de mayor simplicidad comprendida entre 10 y 4 ppm que parece ser el lugar indicado por donde comenzar el análisis. En particular, entre 9 y 7.5 ppm se observan cuatro señales cada una de las cuales integra para un único protón y que en conjunto dan un patrón de multiplicidades (2 dobletes y 2 tripletes) compatible con el de una piridina sustituida en posición *orto*. Si además se compara con el espectro de RMN- ^1H del ligando L^{py} libre (Figura 1.36 en la Sección 1.10.1.2.3) parece razonable asignar las señales a 8.59, 8.36, 7.89 y 7.85 ppm a los protones del grupo 2-piridilo. Más adelante en el texto se discutirá la asignación específica de estas resonancias a los protones H_{18} , H_{20} , H_{21} y H_{19} , respectivamente (Figura 1.6), mediante la determinación de un espectro de RMN 2D COSY.

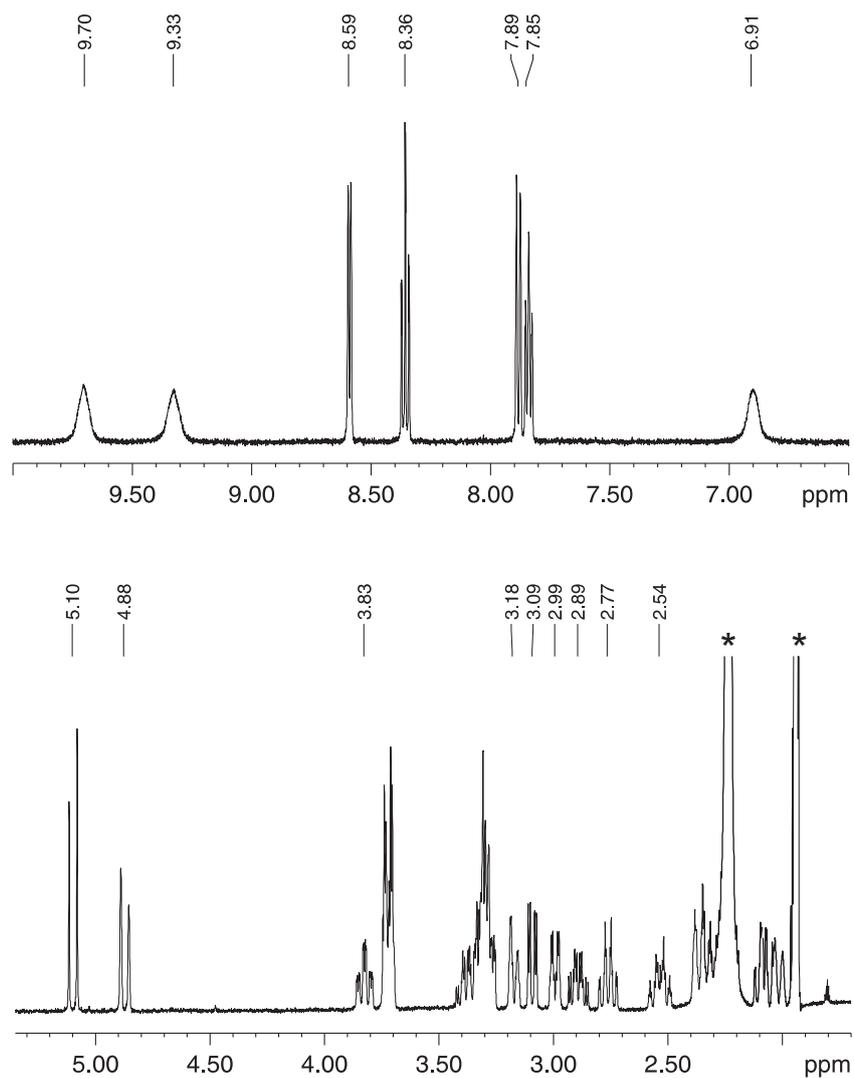


Figura 1.5. Espectro de RMN-¹H de **1**³⁺ en CD₃CN

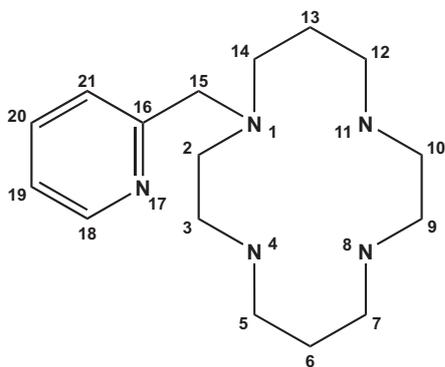


Figura 1.6. Sistema de numeración utilizado para la identificación de los átomos de hidrógeno en la discusión de la espectroscopia de RMN

Si se tiene en consideración el hecho de que el compuesto **1**³⁺ puede presentar isomería de tipo *cis-trans*, la observación de un único conjunto de señales para estos protones aromáticos parece sugerir la presencia de un solo isómero.

Las tres resonancias a 9.70, 9.33 y 6.91 ppm presentan un ancho espectral notablemente mayor al resto de las señales y no se observan cuando el espectro se registra en D₂O (Figura 1.7b).

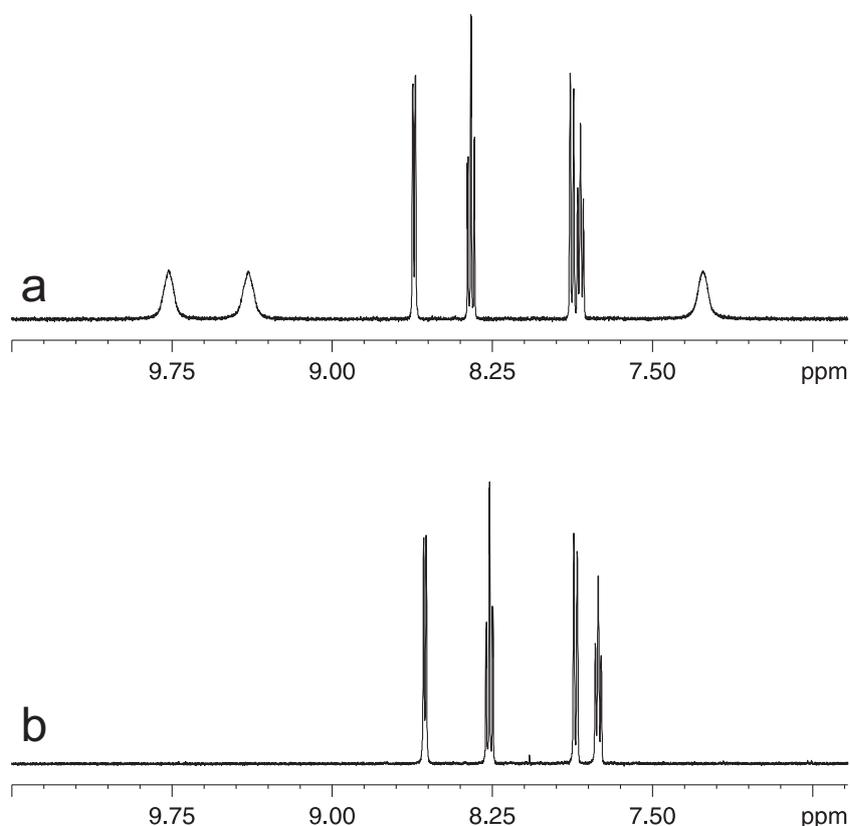


Figura 1.7. Región del espectro de RMN-¹H de **1**³⁺ entre 10 y 6 ppm en (a) CD₃CN y (b) D₂O

Ambas observaciones son típicas en protones que sufren intercambio químico con el solvente y permiten atribuir estas señales a los tres protones NH intercambiables del macrociclo. El resto de los protones que quedan por asignar corresponden a grupos metileno, entre los cuales podemos distinguir dos grupos bien diferenciados en cuanto al valor de desplazamiento químico que es esperable. Las dos señales que aparecen como dos dobletes a 5.10 y 4.88 ppm, con un gran acoplamiento escalar (${}^2J_{\text{HH}} \approx 17.5$ Hz) se asignan a los dos protones del grupo metileno que establece la unión entre el grupo 2-piridilo y el macrociclo (al cual de ahora en más se hará referencia como metileno N-CH₂-py o metileno “puente”). El grupo de resonancias que queda comprendido entre 4 y 2 ppm, se atribuyen en su conjunto a los pares de protones geminales de todos los grupos CH₂ que constituyen el anillo de cyclam.

El espectro de RMN-¹³C en CD₃CN se presenta en la Figura 1.8 y muestra señales que corresponden a cada uno de los 16 núcleos de ¹³C del ligando macrocíclico. Con el fin de establecer

la conectividad entre estos átomos de carbono y los respectivos átomos de hidrógeno se registró un espectro de RMN 2D HSQC [^1H , ^{13}C] en CD_3CN que se presenta en la Figura 1.9.

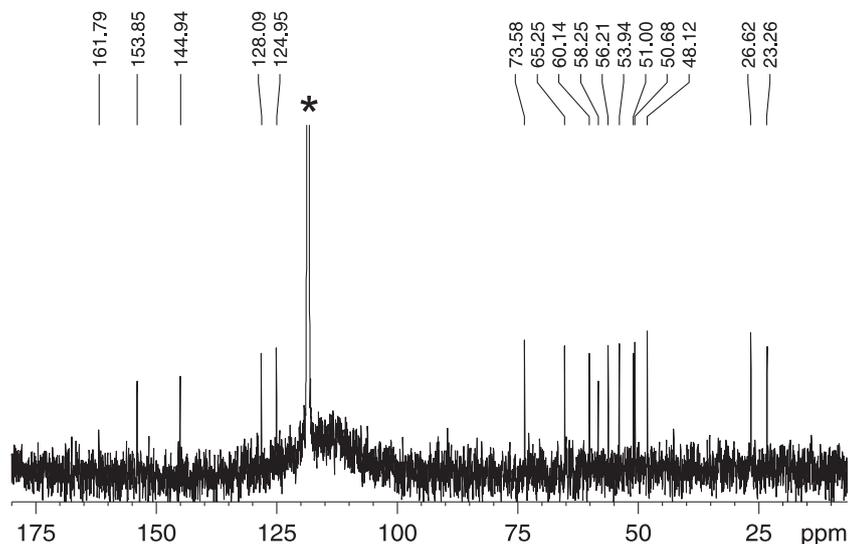


Figura 1.8. Espectro de RMN- ^{13}C de 1^{3a} en CD_3CN

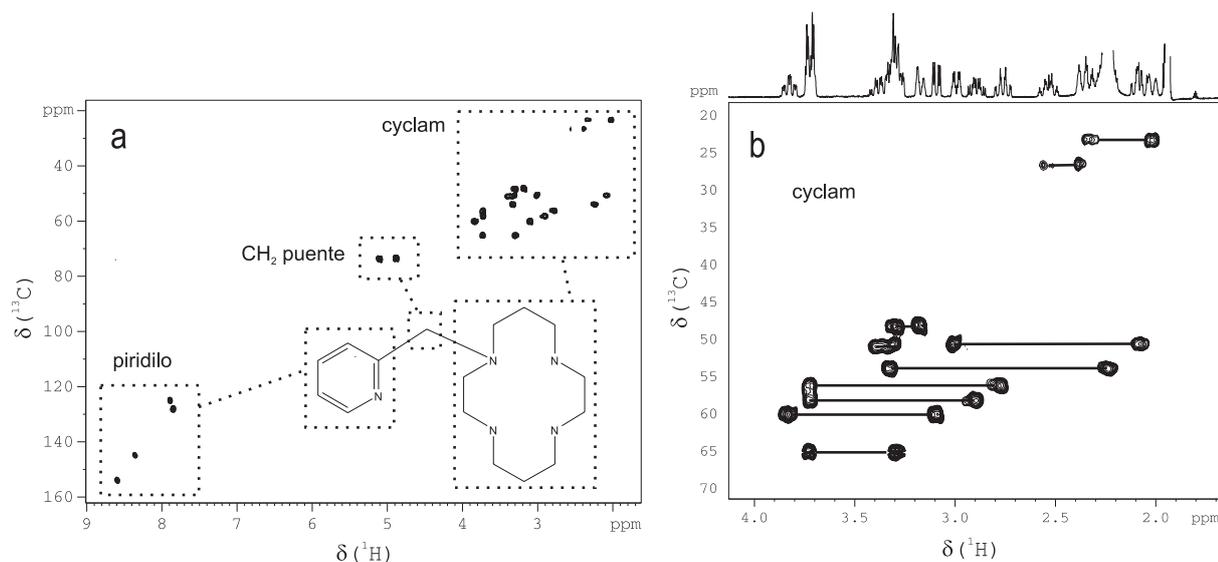


Figura 1.9. Espectro de RMN 2D HSQC [^1H , ^{13}C] de 1^{3a} en CD_3CD . (a) Espectro completo. (b) Ampliación de la región correspondiente al esqueleto macrocíclico

Este experimento pone de manifiesto la correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace de distancia, mostrando un pico cruzado por cada par de núcleos ^1H y ^{13}C directamente unidos.³⁹ El espectro medido revela picos cruzados entre 26 de las 29 señales de ^1H descritas anteriormente y las 16 señales de ^{13}C . Entre estas 26 correlaciones, y en concordancia con las asignaciones hechas previamente, es posible identificar las que corresponden a los 4 protones del residuo de piridina, al par de protones geminales del metileno $\text{N}-\text{CH}_2-\text{py}$ y a las 10 parejas geminales restantes co-

respondientes a los metilenos del esqueleto macrocíclico. Como era esperable, no se observa ninguna correlación ^1H - ^{13}C para las resonancias a 9.70, 9.33 y 6.91, que fueron asignadas previamente a los protones NH del cyclam. Este experimento de RMN, además de permitir la identificación de cada par de protones geminales unidos a un mismo átomo de carbono metilénico, confirma la presencia de un único sistema de spin, y por lo tanto de una única forma isomérica para 1^{3+} .

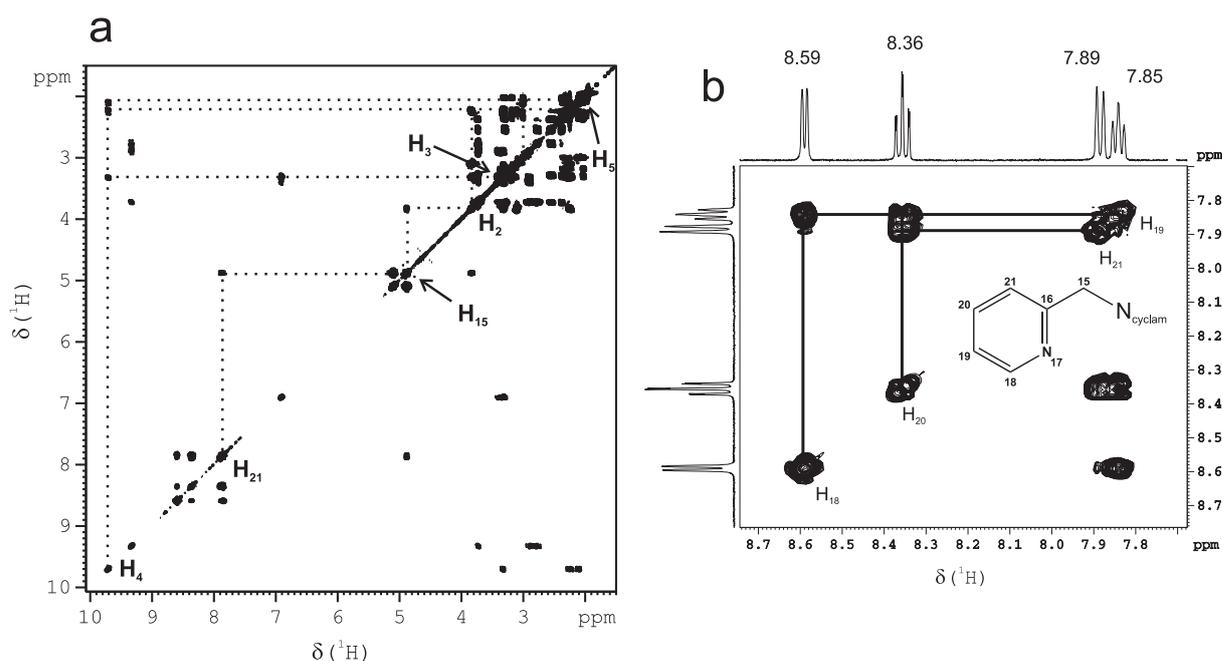


Figura 1.10. Espectro de RMN 2D COSY [^1H , ^1H] de 1^{3+} en CD_3CD . (a) Espectro completo. (b) Ampliación de la región correspondiente al grupo piridilo

En combinación con toda la información recolectada hasta este punto, se mide un espectro de RMN 2D COSY [^1H , ^1H] en CD_3CN (Figura 1.10) con el fin de establecer las conectividades escalares (conectividades ^1H - ^1H a través de enlaces químicos)^{40,41} y efectuar una asignación secuencial del espectro de RMN- ^1H . Como punto de partida en este recorrido se elige la resonancia a 7.89 ppm correspondiente a uno de los protones asignados previamente al grupo piridilo. Este núcleo muestra acoplamiento escalar con otro núcleo que da lugar a una señal a 4.88 ppm, y que corresponde a uno de los protones metilénicos del grupo $\text{N}-\text{CH}_2-\text{py}$ (H_{15a} ó H_{15b}).

La correlación entre estos dos protones permite asignar el doblete a 7.89 ppm al protón aromático H_{21} según el sistema de numeración indicado en la Figura 1.6. La región aromática del espectro COSY (Figura 1.10b) indica que esta resonancia está acoplada escalarmen- te con la señal a 8.36 ppm, y esta a su vez lo hace con la señal a 7.85 ppm, que está acoplada a la señal a 8.59 ppm. Este recorrido secuencial a lo largo del patrón de acoplamientos escalares entre los protones

aromáticos permite asignar las resonancias a 7.89, 8.36, 7.85 y 8.59 ppm a los protones H₂₁, H₂₀, H₁₉ y H₁₈, respectivamente. A partir de la señal a 4.88 ppm, asignada a alguno de los dos protones del metileno puente es posible emprender un recorrido secuencial similar al descrito para el caso de los protones aromáticos pero en dirección hacia el fragmento macrocíclico y esto constituye un punto de partida para la asignación de sus protones. De esta manera el protón metilénico a 4.88 ppm se correlaciona con un protón, también metilénico, que resuena a 3.83 ppm (H_{2a} ó H_{2b}). Esta señal muestra conectividades adicionales con las señales a 3.33, 3.09 y 2.23 ppm (Figura 1.10a).

Si se vuelve sobre el espectro HSQC, una ampliación de la región correspondiente al anillo de cyclam (Figura 1.9b) permite apreciar que los protones con desplazamientos químicos 3.09 y 3.83 ppm son geminales y lo mismo ocurre con el par cuyas resonancias están en 3.33 y 2.23 ppm. Esta observación hace posible la asignación de estas dos últimas señales al par H_{3a}/H_{3b} que son protones vecinales del par H_{2a}/H_{2b} con señales en 3.09 y 3.83 ppm. A su vez, las resonancias a 3.33 y 2.23 ppm están ambas correlacionadas con la señal a 9.70 ppm, la cual corresponde a uno de los protones NH y se identifica como H₄. Este protón está acoplado escalarmente a otro que resuena a 2.08 ppm, el cual a su vez se acopla a un protón a 2.99 ppm. Nuevamente, el análisis del espectro HSQC (Figura 1.9b) indica que estas dos últimas señales corresponden a un par geminal y se asignan a H_{5a}/H_{5b}.

La aplicación de este procedimiento sistemático en el cual se va recorriendo la molécula a través de la conectividad escalar entre protones en combinación con la información que provee el espectro HSQC, permite la asignación completa de los espectros de RMN-¹H y ¹³C, a menos de la especificidad geminal en cada uno de los grupos CH₂. Con el objetivo de eliminar esta ambigüedad se procede a la determinación de las constantes de acoplamiento escalar a dos y tres enlaces ²J_{HH} y ³J_{HH} para los protones correspondientes a los grupos CH₂. El análisis de los valores obtenidos revela la existencia de dos tipos de protones, aquellos cuyas señales se ven afectadas por sólo una constante ²J_{HH} grande (> 10 Hz), debida exclusivamente al acoplamiento geminal, y aquellos que sufren al menos dos acoplamientos grandes, uno geminal (²J_{HH}) y uno o dos vecinales (³J_{HH}) adicionales, dependiendo de si están conectados a uno o dos protones vecinos a través del acoplamiento escalar axial-axial. Por ejemplo, el protón que resuena a 3.83 ppm (hasta ahora asignado ambiguamente a H_{2a}/H_{2b}) está acoplado a su compañero geminal a 3.09 ppm por una ²J_{HH} = 14 Hz y además muestra acoplamiento con el protón a 2.23 ppm (H_{3a}/H_{3b}) con una ³J_{HH} = 14 Hz. Una constante de esta magnitud corresponde a una interacción escalar entre dos protones situados axialmente uno respecto del otro^{42,43} y esto permite asignar la señal a 3.83 ppm al protón axial H_{2a} (Figura 1.11). En contraste, la resonancia a 3.09 ppm sólo presenta una única constante de acoplamiento grande, con un valor ²J_{HH} = 14 Hz, que refleja justamente la interacción geminal.

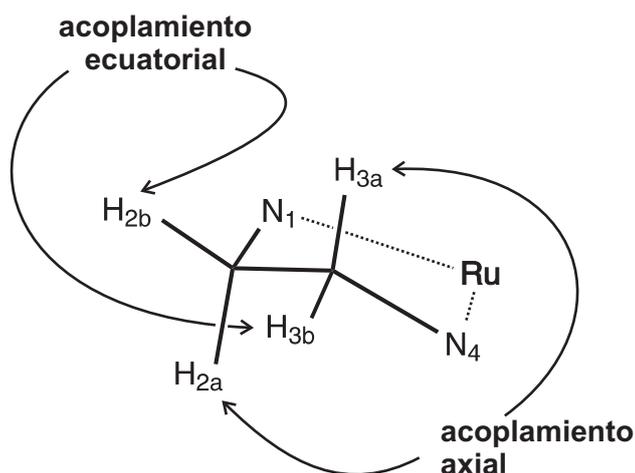


Figura 1.11. Disposición espacial de los protones H_{2a}/H_{2b} y H_{3a}/H_{3b}

La ausencia de otras interacciones escalares grandes aparte de esta sugiere que este protón sólo tiene acoplamiento vecinal del tipo ecuatorial-ecuatorial o ecuatorial-axial, y como era esperable se asigna a H_{2b} . Un análisis similar, aplicado a todas las demás señales del esqueleto alifático, permite establecer así la orientación (axial o ecuatorial) de los protones correspondientes (Véase la Sección 1.10.2.3 para más detalles sobre este procedimiento). Queda pendiente todavía la asignación de las señales correspondientes a los protones del metileno $N-CH_2-py$, que como se verá más adelante, requiere del estudio de sus conectividades dipolares (es decir, conectividades a través del espacio). Las Tablas 1.1 y 1.2 presentan la asignación completa de los espectros de RMN- 1H y ^{13}C de 1^{3+} y los valores de las constantes de acoplamiento escalar geminal y axial-axial.

Tabla 1.1. Asignación de los espectros de RMN- 1H y ^{13}C de 1^{3+} en CD_3CN

RMN- 1H						RMN- ^{13}C					
δ		δ		δ		δ		δ		δ	
ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm	
9.70	H_4	4.88	H_{15b}	3.30	H_{7a}	2.37	H_{13}	161.8	C_{16}	58.2	C_{10}
9.33	H_{11}	3.83	H_{2a}	3.29	H_{14}	2.33	H_{6a}	153.9	C_{18}	56.2	C_{12}
8.59	H_{18}	3.73	H_{10b}	3.18	H_{7b}	2.23	H_{3a}	144.9	C_{20}	54.0	C_3
8.36	H_{20}	3.71	H_{12b}	3.09	H_{2b}	2.09	H_{5a}	128.1	C_{19}	51.0	C_9
7.89	H_{21}	3.71	H_{14b}	2.99	H_{5b}	2.02	H_{6b}	124.9	C_{21}	50.7	C_5
7.85	H_{19}	3.38	H_{9a}	2.89	H_{10}			73.6	C_{15}	48.1	C_7
6.91	H_8	3.33	H_{3b}	2.77	H_{12}			65.2	C_{14}	26.6	C_{13}
5.10	H_{15a}	3.31	H_{9b}	2.54	H_{13}			60.0	C_2	23.3	C_6

Tabla 1.2. Constantes de acoplamiento escalar geminal ($^2J_{\text{HH}}$) y axial-axial ($^3J_{\text{HH}}$) en el espectro de RMN- ^1H de 1^{3+}

$^2J_{\text{HH}}$ (Hz)										
$\text{H}_{2\text{a}},\text{H}_{2\text{b}}$	$\text{H}_{3\text{a}},\text{H}_{3\text{b}}$	$\text{H}_{5\text{a}},\text{H}_{5\text{b}}$	$\text{H}_{6\text{a}},\text{H}_{6\text{b}}$	$\text{H}_{7\text{a}},\text{H}_{7\text{b}}$	$\text{H}_{9\text{a}},\text{H}_{9\text{b}}$	$\text{H}_{10\text{a}},\text{H}_{10\text{b}}$	$\text{H}_{12\text{a}},\text{H}_{12\text{b}}$	$\text{H}_{13\text{a}},\text{H}_{13\text{b}}$	$\text{H}_{14\text{a}},\text{H}_{14\text{b}}$	$\text{H}_{15\text{a}},\text{H}_{15\text{b}}$
14.0	14.0	14.0	16.5	15.0	13.5	13.5	13.0	17.0	13.0	17.5
$^3J_{\text{HH}}$ (Hz)										
$\text{H}_{2\text{a}},\text{H}_{3\text{a}}$	$\text{H}_{3\text{a}},\text{H}_4$	$\text{H}_4,\text{H}_{5\text{a}}$	$\text{H}_{5\text{a}},\text{H}_{6\text{a}}$	$\text{H}_{6\text{a}},\text{H}_{7\text{a}}$	$\text{H}_8,\text{H}_{9\text{a}}$	$\text{H}_{9\text{a}},\text{H}_{10\text{a}}$	$\text{H}_{10\text{a}},\text{H}_{11}$	$\text{H}_{11},\text{H}_{12\text{a}}$	$\text{H}_{12\text{a}},\text{H}_{13\text{a}}$	$\text{H}_{13\text{a}},\text{H}_{14\text{a}}$
14.0	10.0	11.0	13.5	13.0	11.0	13.5	11.0	11.0	13.0	13.0

Como se mencionó anteriormente, el análisis por RMN presentado indica la presencia en solución de un solo isómero de los varios posibles. Cuando el ligando macrocíclico cyclam se encuentra coordinado a un centro metálico puede presentar hasta 5 configuraciones diferentes en lo que respecta a sus 4 nitrógenos estereogénicos, dando lugar a la posibilidad de varias estructuras isoméricas que se conocen con los nombres *trans*-I–V y *cis*-V⁴⁴ y que se esquematizan en la Figura 1.12. Con el objetivo de determinar cuál de estas formas es la que adopta el compuesto 1^{3+} en solución, se decide registrar un espectro 2D NOESY [$^1\text{H},^1\text{H}$], un método de RMN que permite estudiar conectividades entre núcleos pero esta vez a través del espacio y que constituye una herramienta de gran utilidad cuando se quiere obtener información estructural.^{45,46}

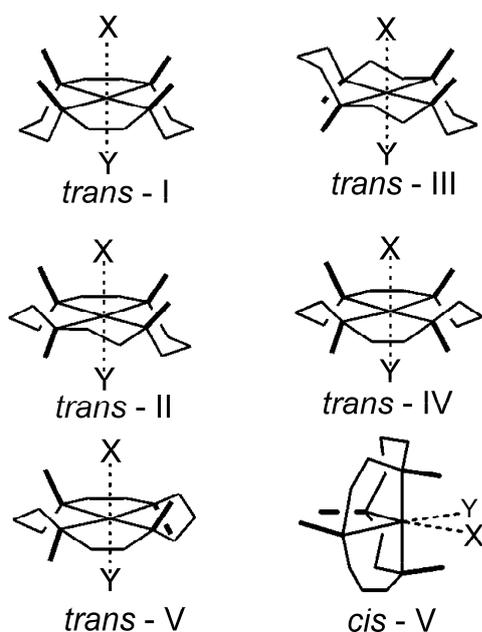


Figura 1.12. Distintas conformaciones isoméricas en las que se pueden presentar los complejos de cyclam como consecuencia de configuraciones diferentes en los 4 átomos de nitrógeno estereogénicos. El esquema muestra además la orientación de los protones NH en cada conformación

La Figura 1.13 muestra varias regiones del espectro NOESY de 1^{3+} en CD_3CN en las que se aprecian las correlaciones más informativas respecto de la conformación en solución. En la parte superior de cada subespectro se muestran distintas vistas de la geometría optimizada por cálculos

DFT para la conformación *cis-V* (Véase más adelante en texto) con el fin de facilitar la identificación de las distintas conectividades espaciales. En vista de que la diferencia entre las distintas configuraciones antes mencionadas reside fundamentalmente en la disposición espacial de los enlaces NH, parece razonable prestar especial atención a estos protones.

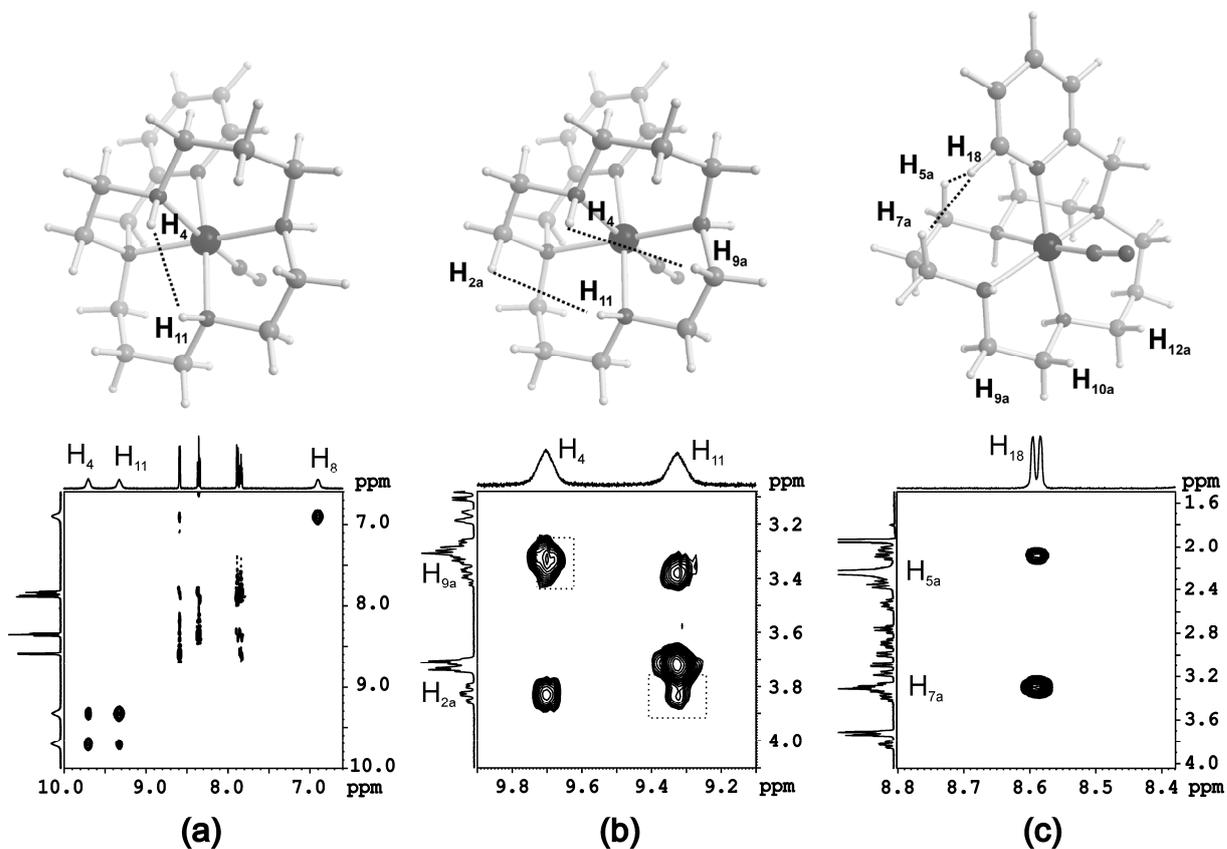


Figura 1.13. Distintas regiones del espectro de RMN 2D NOESY [$^1\text{H}, ^1\text{H}$] de 1^{3*} en CD_3CN en las que se aprecian las conectividades espaciales más informativas respecto de la conformación en solución. En la parte superior de cada subespectro se muestran distintas vistas de la geometría optimizada por cálculos DFT para la conformación *cis-V*

En la Figura 1.13a se muestra un extracto del espectro NOESY correspondiente a las resonancias de estos protones amínicos, donde puede verse un intenso pico cruzado que conecta las resonancias a 9.70 ppm (H_4) y 9.33 ppm (H_{11}) y que indica una cercanía espacial entre los protones que las originan. Esto significa que los dos enlaces $\text{N}-\text{H}_4$ y $\text{N}-\text{H}_{11}$ apuntan en la misma dirección y, como los átomos de nitrógeno N_4 y N_8 son no adyacentes, las configuraciones *trans-III* y *trans-IV* quedan automáticamente descartadas (Figura 1.12). El protón NH restante, con resonancia a 6.91 ppm (H_8), no presenta conectividades dipolares con ninguno de los otros dos protones amínicos (H_4 o H_{11}) y esto sugiere que probablemente el enlace $\text{N}-\text{H}_8$ se encuentra apuntando en la dirección opuesta a la de los enlaces $\text{N}-\text{H}_4$ y $\text{N}-\text{H}_{11}$. Esta descripción es incompatible con las configuraciones *trans-I* y *trans-II* (Figura 1.12) y por lo tanto quedan fuera de la discusión. Quedan así sólo dos conformaciones posibles basadas en una misma configuración de los

átomos de N, esto es, la forma *trans*-V o su versión plegada llamada *cis*-V. Si se analiza el espectro NOESY, puede observarse la presencia de picos cruzados que conectan espacialmente a los protones H₁₁-H_{2a} y H₄-H_{9a} (Figura 1.13b). En una conformación del tipo *trans*-V, estos protones quedan a una distancia que resulta demasiado grande como para dar lugar a picos cruzados en las condiciones en las que fue registrado el espectro NOESY (tiempo de mezcla de 300 ms) y esto constituye una fuerte evidencia en contra de la forma *trans*-V. Por otro lado, la existencia de conectividades dipolares por parte del protón de piridina H₁₈ (8.59 ppm) con los protones H_{5a} (2.09 ppm) y H_{7a} (3.30 ppm) pero no con los protones H_{9b}, H_{10a} o H_{12a} (Figura 1.13c) es consistente con una estructura del tipo *cis*-V.

Este análisis dejaría todavía sin discriminar dos posibles conformaciones, basadas en la forma *cis*-V, que dependen de cual de los dos átomos de nitrógeno, N₅ o N₁₁, queda en posición *trans* con respecto al nitrógeno de la piridina. El análisis detallado de las conectividades espaciales observadas permite afirmar que la estructura en la cual el nitrógeno N₅ queda *trans* a la piridina es la única consistente con toda la información de RMN obtenida para el compuesto 1³⁺ y con los cálculos de optimización estructural por DFT presentados en la siguiente sección. Por último, la orientación espacial de los protones del grupo N-CH₂-py (H_{15a}/H_{15b}) queda establecida a partir de la observación de picos cruzados entre las señales a 4.88 ppm y 3.29 ppm (H_{14a}), y a 5.10 ppm y 3.08 ppm (H_{2b}) en el experimento de NOESY, lo que permite asignar las resonancias a 4.88 y 5.10 ppm a los protones H_{15b} y H_{15a} (Figura 1.14).

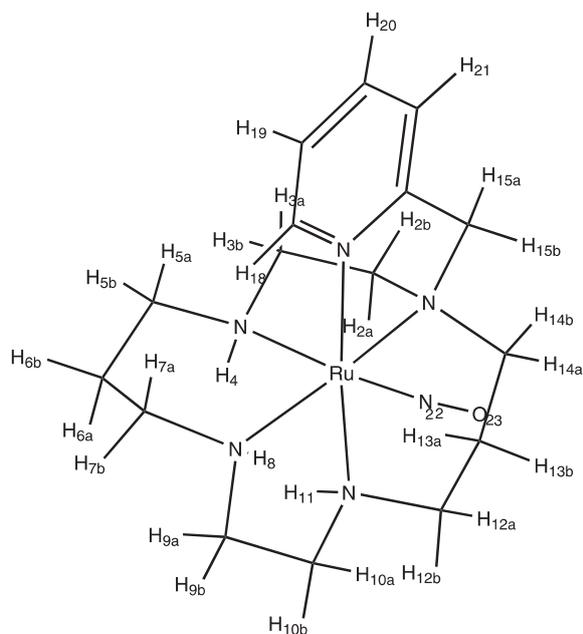


Figura 1.14. Esquema que muestra la asignación completa de los protones de 1³⁺ descrita sobre la geometría optimizada por cálculos DFT para la conformación *cis*-V. Véase la Tabla 1.1 para obtener la correspondencia con los valores de desplazamiento químico en el espectro de RMN-¹H

1.3.2 Cálculos de estructura por DFT

A simple vista no parece fácil entender cuáles son los factores que determinan la obtención de sólo uno de los varios isómeros conformacionales posibles para el complejo 1^{3+} . Para tratar de arrojar algo de luz sobre este aspecto se decidió explorar en una primera etapa la isomería *cis-trans* en 1^{3+} mediante cálculos teóricos basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Dada la inercia química demostrada por esta especie todo parece indicar que el tipo de isómero se establece en el paso de incorporación del ligando L^{py} y por este motivo se estudiaron los aspectos termodinámicos vinculados al proceso de isomerización en la especie $[Ru^{II}L^{py}Cl]^+$, que se presume podría ser un intermediario en la preparación de 1^{3+} (Véase la Sección 1.2.3). El cálculo de optimización de geometría en el vacío realizado por DFT para esta especie muestra que la energía del conformero *cis-V* es aproximadamente 10 kJ mol^{-1} menor que la del isómero *trans-III*. Esta situación esencialmente no cambia si se repite el cálculo pero tomando en cuenta los efectos del solvente por medio de la aproximación PCM (Polarizable Continuum Model) en la que el solvente se modela como un medio dieléctrico continuo. La diferencia de energía calculada para los dos conformeros (*ca.* 10 kJ mol^{-1}) insinúa que el proceso podría estar siendo dirigido en alguna medida por control termodinámico, aunque no puede descartarse la coparticipación de efectos de origen cinético, fenómenos de solubilidad o que la conformación del producto final resulte impuesta de alguna manera por la configuración del precursor de partida *cis-RuCl₂(dmsO)₄*.

La geometría del compuesto 1^{3+} en la conformación *cis-V* optimizada por cálculos teóricos, ya sea en el vacío o teniendo en cuenta la influencia del solvente, es consistente con los resultados que arroja el estudio por RMN anteriormente descrito. En la Tabla 1.3 se resumen los parámetros estructurales más relevantes que surgen del cálculo y en la Figura 1.15 se muestra la geometría optimizada en el vacío.

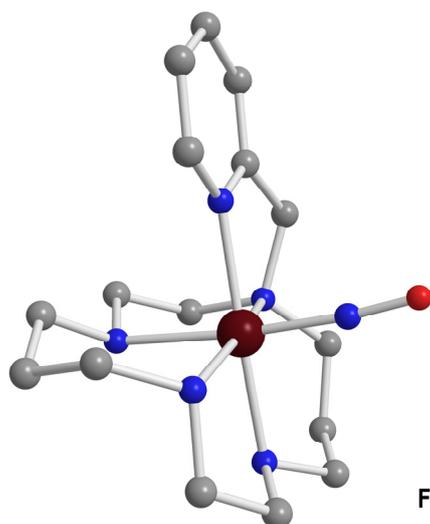


Figura 1.15. Geometría de 1^{3+} optimizada por DFT en el vacío

Tabla 1.3. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT para 1^{3+} en el vacío, en agua y en acetonitrilo. Se incluyen además algunos órdenes de enlace de Mayer calculados por DFT.

Distancias / Å	1^{3+} en el vacío	1^{3+} en H ₂ O	1^{3+} en CH ₃ CN	O.E. Mayer (vacío)
Ru-N ₁	2.17	2.17	2.17	0.52
Ru-N ₄	2.17	2.16	2.16	0.52
Ru-N ₈	2.23	2.20	2.20	0.52
Ru-N ₁₁	2.17	2.15	2.15	0.52
Ru-N ₁₇	2.15	2.15	2.14	0.53
Ru-N ₂₂	1.79	1.78	1.78	1.08
N ₂₂ -O ₂₃	1.18	1.18	1.18	1.81

Ángulos / °	1^{3+} en el vacío	1^{3+} en H ₂ O	1^{3+} en CH ₃ CN
Ru-N ₂₂ -O ₂₃	174.3	174.7	174.4
N ₁ -Ru-N ₈	168.9	170.1	170.0
N ₄ -Ru-N ₂₂	174.9	175.7	175.5
N ₁₁ -Ru-N ₁₇	174.6	174.6	174.4
N ₁ -Ru-N ₄	82.3	82.3	82.3
N ₁ -Ru-N ₁₁	93.7	93.8	93.4
N ₁ -Ru-N ₁₇	80.9	80.8	81.0
N ₁ -Ru-N ₂₂	96.4	96.6	96.5
N ₄ -Ru-N ₈	88.1	89.0	88.9
N ₄ -Ru-N ₁₁	92.8	91.4	91.4
N ₄ -Ru-N ₁₇	86.9	87.2	87.0
N ₈ -Ru-N ₁₁	81.0	81.7	82.0
N ₈ -Ru-N ₁₇	104.4	103.5	103.4
N ₈ -Ru-N ₂₂	93.6	92.4	92.7
N ₁₁ -Ru-N ₂₂	92.3	92.9	93.1
N ₁₇ -Ru-N ₂₂	88.0	88.5	88.5
N ₁₇ -Ru-N ₂₂ -O ₂₃	-10.4	-16.4	-9.9
C ₁₈ -N ₁₇ -Ru-N ₈	-2.7	-1.0	-2.0
C ₁₆ -N ₁₇ -Ru-N ₈	-179.4	-178.5	179.7

Las distancias calculadas entre los pares de protones H₄-H₁₁, H₄-H_{9a}, H₁₁-H_{2a}, H₁₈-H_{5a}, H₁₈-H_{7a}, H_{15b}-H_{14a} y H_{15a}-H_{2b} son 2.28, 3.06, 3.05, 2.69, 1.99, 2.13 y 2.22 Å, respectivamente, y estos valores están en perfecto acuerdo con la observación de picos cruzados entre dichos protones en el espectro NOESY. Del mismo modo, la ausencia de conectividad dipolar entre los protones H₈-H₄, H₈-H₁₁, H₁₈-H_{9b}, H₁₈-H_{10a} y H₁₈-H_{12b} es consistente con las distancias de 4.25, 4.04, 5.05, 5.42 y 6.24 Å que se obtienen computacionalmente. Por inspección de los datos estructurales listados en la Tabla 1.3 es posible apreciar que el átomo de rutenio se ubica en un ambiente octaédrico distorsionado generado por un átomo de N del ligando NO⁺ y los 5 átomos de N del ligando L^{py}. El enlace Ru-N(nitrosilo) (indicado Ru-N₂₂ según la numeración adoptada) resulta significativamente más corto que el resto de los enlaces Ru-N. Esta observación sugiere que el enlace Ru-N₂₂ tendría un mayor grado de covalencia con respecto a los otros enlaces

Ru–N, hecho que se ve confirmado mediante el cómputo del orden de enlace de Mayer⁴⁷ para estos enlaces. El cálculo da valores de 1.08 para el enlace Ru–N₂₂, 0.52 (en promedio) para los enlaces Ru–N(amina) y 0.53 para el enlace Ru–N(py). En lo que respecta al fragmento {Ru–NO}, se obtiene una distancia de 1.18 Å para el enlace N₂₂–O₂₃ y un valor de 174.3 ° para el ángulo Ru–N₂₂–O₂₃, magnitudes que responden bien a lo que se espera para una especie de tipo {RuNO}^{6,48,49}.

1.4 Descripción cualitativa del enlace en nitrosilos de metales de transición

La molécula de NO[•] libre es un radical estable con un electrón desapareado en un orbital molecular π^* (Figura 1.16)

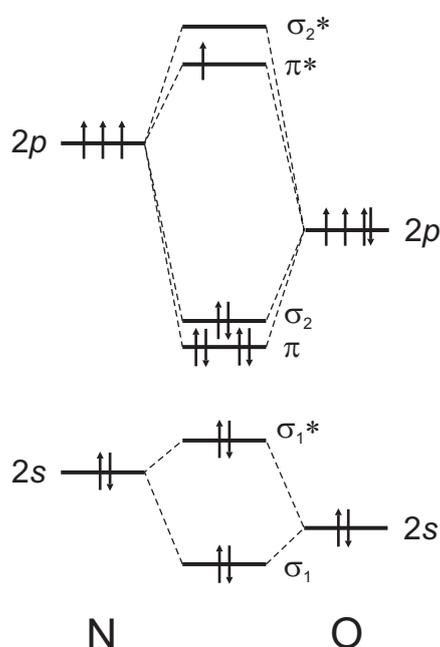


Figura 1.16. Diagrama de OM del NO

Esta configuración electrónica explica la alta reactividad demostrada por el NO[•], en particular frente a la oxidación para dar el ión nitrosonio (NO⁺), una especie de la cual se han aislado algunas sales utilizadas como agentes nitrosilantes y que resulta estabilizada por metales.⁵⁰ También se ha detectado la existencia del anión nitroxilo (NO⁻) aunque la química de esta especie no ha sido explorada en la misma medida.^{51,52} El radical NO[•] y sus dos iones derivados NO⁺ y NO⁻ presentan distintas longitudes de enlace y frecuencias de estiramiento N–O (Tabla 1.4) y estas diferencias pueden interpretarse en términos de un aumento o una disminución del orden del enlace como consecuencia del distinto estado de ocupación del orbital π^* en cada una de estas tres especies.

Estas tres formas, interconvertibles por vía redox, en las que se puede presentar el NO son generalmente estabilizadas por coordinación a metales de transición y los compuestos a los que

dan lugar abarcan un amplio espectro de geometrías, números de coordinación y propiedades electrónicas debido a las diferentes posibles configuraciones electrónicas del fragmento Metal-NO (MNO).

Tabla 1.4. Comparación de las distancias de enlace y frecuencias de estiramiento N-O para las especies NO⁺, NO[•] y NO⁻

	NO ⁺	NO [•]	NO ⁻
Distancia N-O / Å	1.06	1.15	1.26
ν_{NO} / cm ⁻¹	2377	1875	1470

En general, debido a un pequeño momento dipolar existente en la molécula, ésta se une al metal a través del átomo de N, aunque también son posibles otros tipos de enlace tales como isonitrosilos (coordinados por O), nitrosilos puente y η^2 -NO.⁵⁰ El carácter del NO como ligando coordinado a un centro metálico puede variar desde un catión nitrosonio (NO⁺), isoelectrónico con CO, con geometría aproximadamente lineal en el enlace M-N-O, hasta un anión nitroxilo (NO⁻), isoelectrónico con O₂, con un ángulo de enlace de *ca.* 120°, pasando por una situación intermedia cuando el carácter es predominantemente NO[•].

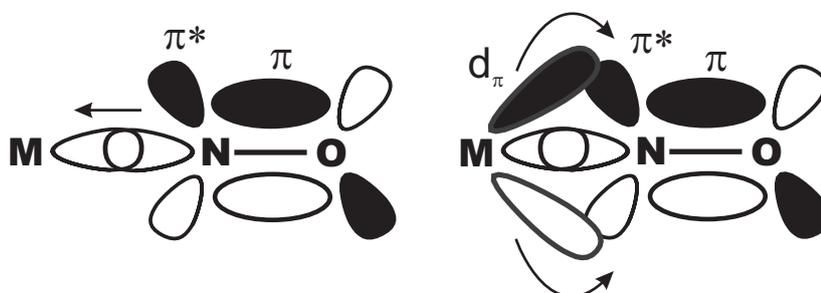


Figura 1.17. Enlace MNO desde el enfoque de OM: solapamiento de orbitales para formar enlaces σ y π

En el enfoque de la teoría de orbitales moleculares (OM), el enlace del NO al metal se puede racionalizar considerándolo el resultado de dos componentes (Figura 1.17). La primera involucra una donación de densidad electrónica por vía σ desde el NO al metal, produciendo un enlace por solapamiento de un orbital σ_2 del NO y los correspondientes por simetría (d_σ) del metal. La segunda componente esta dada por un enlace π originado por el solapamiento entre los orbitales d_π en el metal y los orbitales π^* del NO.

En virtud de la naturaleza covalente y compleja del fragmento MNO es conveniente adoptar el formalismo propuesto por Enemark y Feltham⁴⁹, una aproximación basada en OM en la que se considera la distribución electrónica en la unidad {MNO} como un todo, sin hacer ninguna suposición sobre la densidad electrónica real sobre M o sobre el grupo NO. De esta forma se evitan las descripciones extremas NO^+ o NO^- para el estado de oxidación del nitrosilo, que suelen basarse en consideraciones geométricas del modo de coordinación del NO (lineal o angular, respectivamente) y que en algunos casos pueden derivar en una interpretación incorrecta del estado de oxidación del metal. La especie nitrosilada se describe entonces como $\{\text{MNO}\}^n$ (independientemente de la identidad de los coligandos), donde n es el número de electrones asociados a los orbitales d del metal y π^* del NO (o, equivalentemente, el número de electrones d en el metal cuando el ligando nitrosilo es formalmente considerado como NO^+). La observación de grupos MNO lineales o angulares puede de esta manera racionalizarse en términos del número de coordinación (NC), el número de electrones (n) y la naturaleza de los orbitales moleculares ocupados (diagramas de correlación de Walsh).³⁰ Para el caso $\text{NC} = 6$, que es la situación de las especies estudiadas en este capítulo y en los siguientes, esta metodología predice una geometría lineal cuando $n \leq 6$ y angular cuando $n = 7$ u 8 (Figura 1.18).

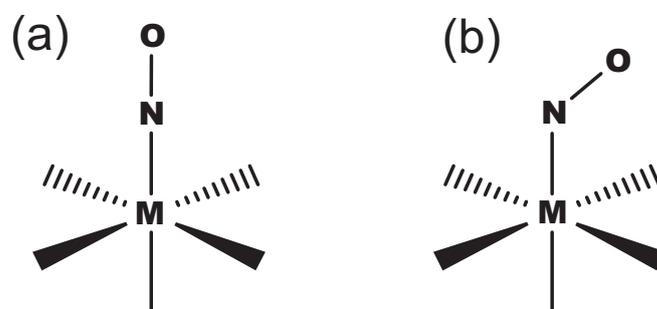


Figura 1.18. Geometrías idealizadas para complejos nitrosilados con $\text{NC} = 6$. (a) Geometría octaédrica con el fragmento MNO dispuesto en forma lineal. (b) Geometría octaédrica con el fragmento dispuesto en forma angular

Con el fin de contar con una descripción más acabada de la estructura electrónica del enlace RuNO en el caso particular de 1^{3+} se realizó un cálculo de orbitales moleculares por DFT en el vacío. Los cálculos de estructura electrónica indican que el HOMO está principalmente localizado sobre el anillo de piridina (Figura 1.19). La baja simetría que posee el compuesto remueve completamente la degeneración del conjunto de orbitales t_{2g} del metal. De estos tres orbitales, hay uno que al no estar orientado adecuadamente permanece esencialmente no-enlazante con respecto al grupo nitrosilo y es el componente mayoritario del orbital molecular HOMO - 2. Los otros

dos orbitales resultan fuertemente estabilizados por interacción π con el nitrosilo y son los constituyentes principales de los orbitales enlazantes HOMO - 5 y HOMO - 6. Por el contrario, tanto el orbital LUMO como el LUMO + 1 están fundamentalmente localizados sobre el fragmento NO, pero sin embargo tienen cierto grado de carácter metálico como consecuencia de la interacción entre los orbitales π^* del grupo nitrosilo y los orbitales $t_{2g}(d_n)$ del metal. De esta manera, por retrodonación, parte de la densidad electrónica sobre el metal se delocaliza sobre los orbitales π^* del NO⁺ coordinado.

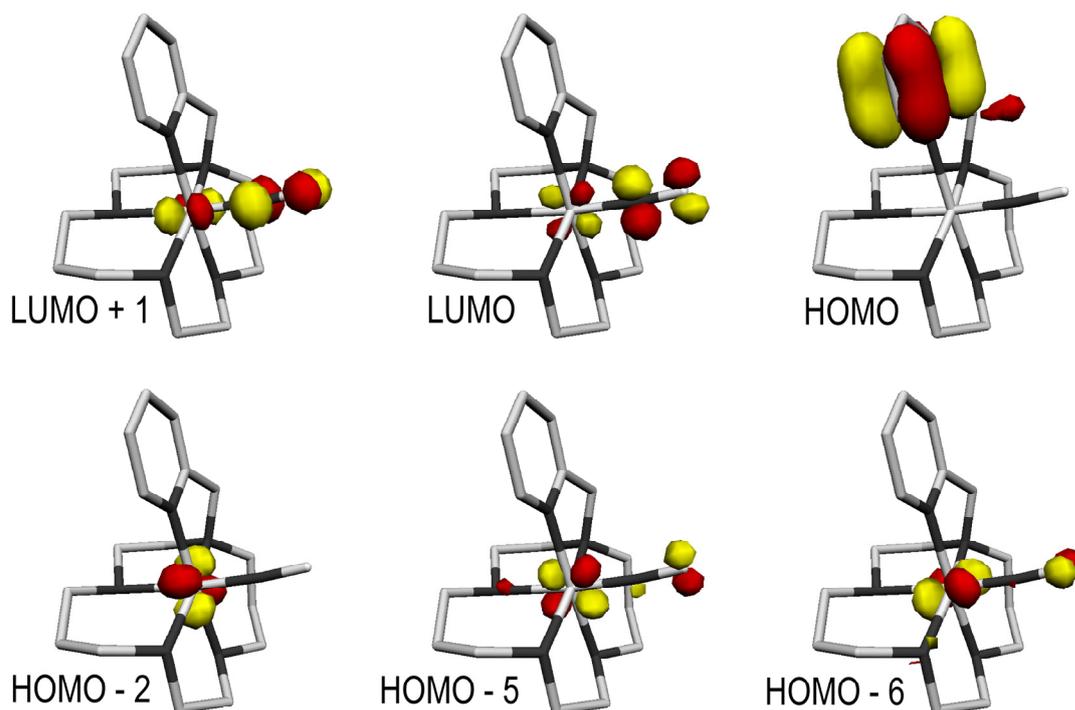


Figura 1.19. Orbitales moleculares de frontera de 1^{3+} obtenidos por cálculos DFT en el vacío

1.5 Espectroscopia vibracional de 1^{3+}

El espectro infrarrojo del compuesto 1^{3+} se presenta en la Figura 1.20 y muestra como característica más notoria una banda aguda e intensa a 1917 cm^{-1} asignada al estiramiento vibracional del enlace N–O (ν_{NO}). Esta frecuencia está dentro de los valores que comúnmente se observan en otros nitrosilos de Ru^{II} estructuralmente relacionados, con frecuencias que, dependiendo de la naturaleza de los coligandos, pueden oscilar entre valores tan bajos como 1875 cm^{-1} en *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂⁵³ y tan altos como 1959 cm^{-1} en [Ru(tpm)(bpy)(NO)](ClO₄)₃.⁵⁴

Habitualmente, la frecuencia ν_{NO} es utilizada como un indicador cualitativo del grado de interacción electrónica en el fragmento {MNO}.⁶ En este caso, la frecuencia observada sugiere una

distribución electrónica del tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$ en la cual el carácter de nitrosonio (NO^+) está bien conservado.³² Esta descripción concuerda además con la que surge a partir de los cálculos de DFT, que predicen un ángulo Ru–N–O (*ca.* 174 °) acorde a una geometría lineal. Los cálculos realizados en el vacío dan un valor para la frecuencia ν_{NO} de 1849 cm^{-1} , que claramente resulta menor que el determinado experimentalmente. Esta discrepancia no es infrecuente en cálculos hechos con el nivel de teoría utilizado en este caso⁵⁴⁻⁵⁸ y podría atribuirse a interacciones específicas en el sólido, principalmente de tipo puente hidrógeno.

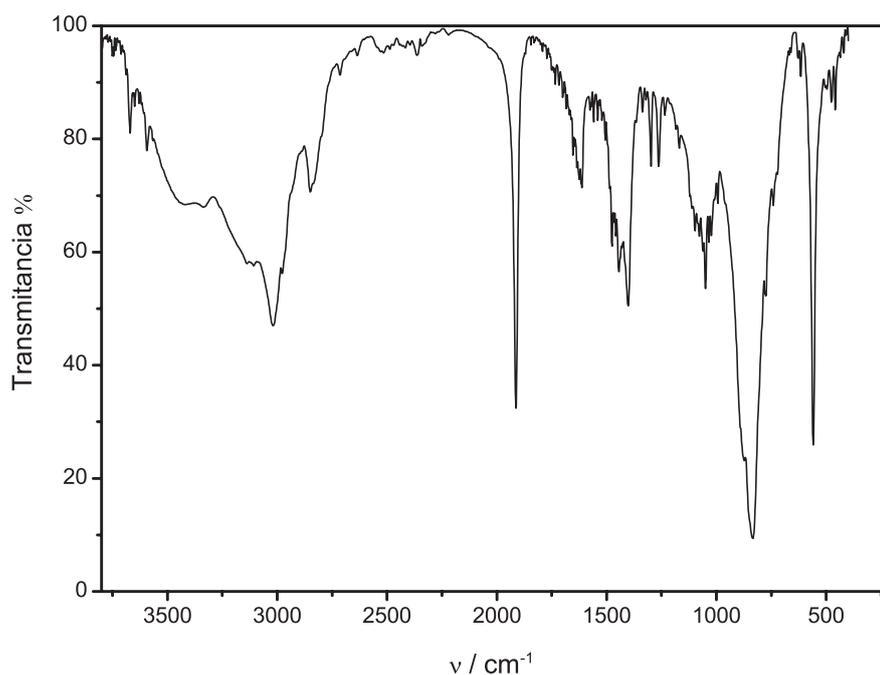


Figura 1.20. Espectro infrarrojo de 1^{3+} en pastilla de KBr

En compuestos que poseen cyclam como ligando, la región espectral comprendida entre 750 y 900 cm^{-1} es la zona en la cual aparecen las vibraciones asociadas a los enlaces N–H. En ciertos casos, el número de bandas asociado a la simetría molecular y la posición de estas vibraciones pueden resultar informativos acerca de la conformación adoptada por el macrociclo y permitir así diferenciar entre las formas *cis* y *trans*.^{59,60} Lamentablemente en el caso del compuesto 1^{3+} , además de que esta región del espectro está parcialmente cubierta por las bandas del contraión PF_6^- , el sustituyente piridilo deja al complejo sin ningún elemento de simetría, independientemente de cual sea la conformación del macrociclo. De este modo, las señales que pudieran aparecer en la zona del espectro antes mencionada, no dependen de la configuración del cyclam y no dan ninguna información al respecto.

1.6 Espectroscopia electrónica

La Figura 1.21 muestra los espectros electrónicos de 1^{3+} en agua a pH = 1.0 y en acetonitrilo.

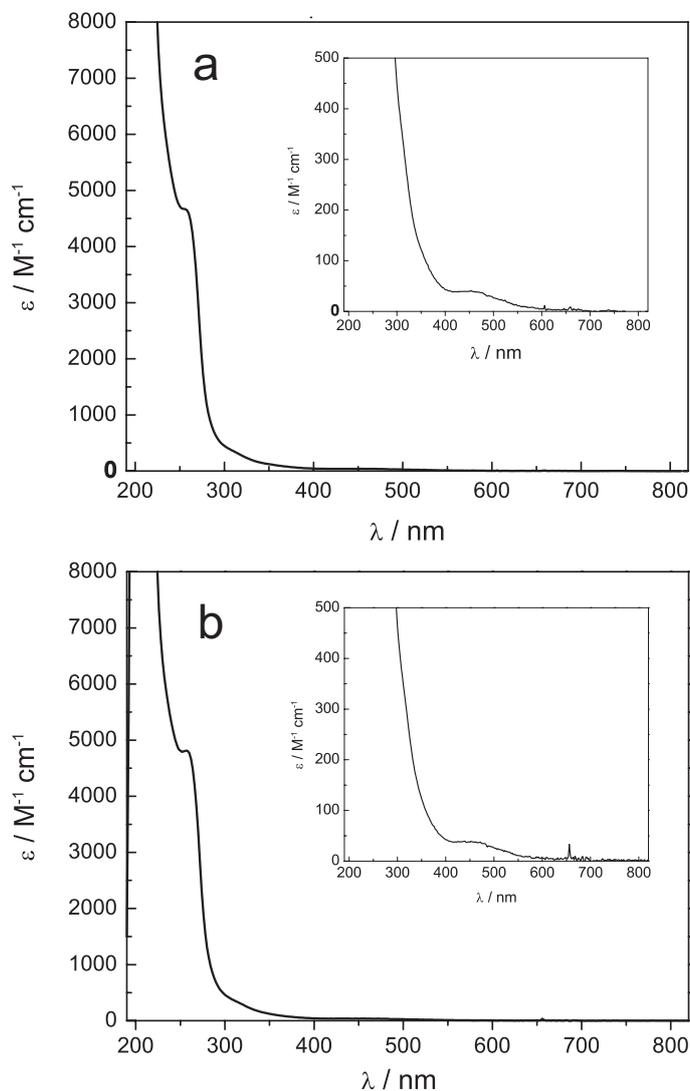


Figura 1.21. Espectros electrónicos de 1^{3+} en (a) agua a pH = 1.0 y (b) en acetonitrilo

Las principales características del espectro en agua incluyen:

- a. Absorciones intensas en la zona UV del espectro.
- b. Un hombro a 236 nm ($\epsilon = 5770 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
- c. Una transición mucho mejor resuelta a 257 nm ($\epsilon = 4660 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
- d. Una progresión de bandas muy débiles a 313 nm (hombro, $\epsilon = 335 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 355 nm (hombro, $\epsilon = 110 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 450 nm ($\epsilon = 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

El espectro de 1^{3+} en acetonitrilo es prácticamente idéntico al medido en agua, a menos de pequeños corrimientos:

$$236 \text{ nm} \rightarrow 232 \text{ nm} (\epsilon = 6475 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$$

257 nm \rightarrow 258 nm ($\epsilon = 4900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

313 nm \rightarrow 317 nm (hombro, $\epsilon = 420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

355 nm \rightarrow 350 nm (hombro, $\epsilon = 180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

450 nm \rightarrow 445 nm ($\epsilon = 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

De acuerdo a la descripción de la estructura electrónica obtenida a partir de cálculos DFT, la estabilización de los orbitales moleculares centrados en el metal y la desestabilización de aquellos que se centran en el nitrosilo determina que la diferencia HOMO – LUMO ascienda hasta valores tan grandes como 3.2 y 3.6 eV, estimados en el vacío y en solución respectivamente. Esta separación HOMO – LUMO resulta en un corrimiento del espectro electrónico hacia la región UV del espectro electromagnético y así, la transición $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi_{\text{py}}$, que normalmente se esperaría en la zona visible del espectro, no aparece sino a energías mucho mayores.⁶¹⁻⁶⁶ En el caso del compuesto $\mathbf{1}^{3+}$ y en las condiciones experimentales utilizadas, esta transición no se observa, aunque se ha reportado que la transición análoga en los compuesto relacionados $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{NO})]^{3+}$ (L = isonicotinamida o pirazina) ocurre a 230 nm.^{67,68}

En las especies de Ru^{II} que poseen aminas como ligandos, comúnmente se observa que los espectros electrónicos muestran cierta dependencia con el solvente debida a interacciones específicas soluto-solvente, como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno, que pueden modular la densidad electrónica sobre el metal.⁶¹⁻⁶⁶ En especies que contienen cyclam y ligandos aceptores π , también es posible observar este mismo efecto.^{59,69,70} Sin embargo, según lo descrito anteriormente, el espectro electrónico de $\mathbf{1}^{3+}$ parece ser virtualmente insensible a cambios en el solvente. En vista de los resultados obtenidos a partir del cálculo DFT, la insensibilidad con respecto a cambios en el solvente demostrada por el espectro electrónico de $\mathbf{1}^{3+}$ puede ser ahora explicada teniendo en cuenta que los cambios sutiles en la estructura electrónica inducidos por la interacción específica con el solvente quedan totalmente eclipsados por el efecto predominante que tiene la retrodonación π .

En líneas generales, la interpretación de los espectros electrónicos de los complejos nitrosilados es complicada y aún en este caso no esta libre de ambigüedades. En la especie $\mathbf{1}^{3+}$, la baja simetría molecular puede en principio conducir a una mezcla sustancial de los orbitales y en algún punto complicar aún más el análisis. Con el objetivo de asignar las transiciones observadas en el espectro electrónico, se hicieron cálculos basados en (TD)DFT, una metodología que ha demostrado ser una herramienta útil en la asignación espectral de varias especies relacionadas.⁷¹ En el caso del compuesto $\mathbf{1}^{3+}$, las transiciones electrónicas calculadas logran reproducir cualitativamente el espectro experimental (Figura 1.22), dando un valor de 208 nm para la transición MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi_{\text{py}}$ (aunque superpuesta con transiciones $d - d$ y del ligando) y 257 nm para la transición intraligando $\pi_{\text{py}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$ mas baja en energía. También muestra varias transiciones débiles y a menor

energía que tienen mezcla de carácter $d-d$, MLCT ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{NO}}$) y LL'CT. En términos generales, hay un buen acuerdo entre el espectro calculado y el determinado experimentalmente y esto valida el tratamiento teórico realizado.

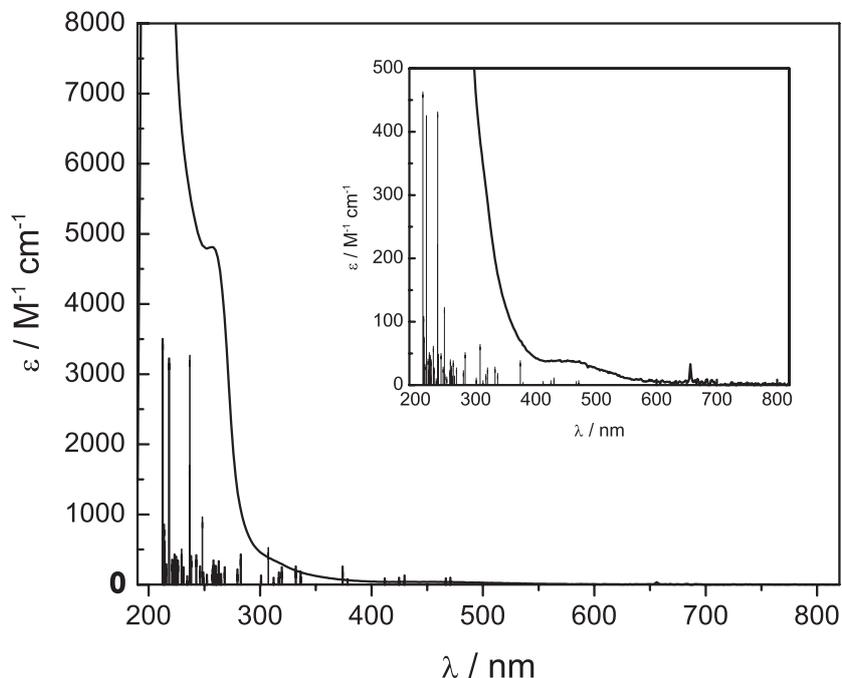
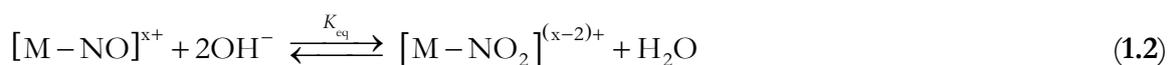


Figura 1.22. Espectro electrónico de 1^{3+} calculado por (TD)DFT

1.7 Adición nucleofílica de OH^- . Electrofilicidad del NO^+ coordinado

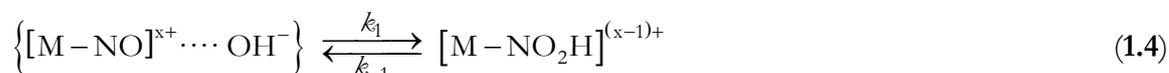
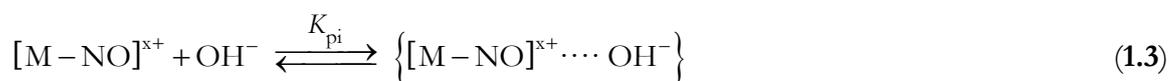
1.7.1 Interconversión ácido-base

A pesar de la marcada retrodonación π descrita en la sección anterior, el nitrosilo coordinado sigue teniendo un notable carácter de nitrosonio, es decir, su distribución electrónica puede describirse como $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$ y esto se manifiesta experimentalmente, no sólo a través de los valores de ν_{NO} si no también en la reacción de 1^{3+} con nucleófilos y en particular con OH^- según la Ecuación 1.2:



Este tipo de reacciones ha sido estudiado en profundidad con anterioridad²⁵⁻³¹ y se sabe que el ataque nucleofílico por parte del OH^- conduce a la formación de un enlace covalente N-O dando lugar a un complejo de ácido nitroso intermediario que por deprotonación genera el nitro

complejo derivado.^{21,28,54,56,72} El mecanismo de este proceso puede descomponerse en tres pasos elementales según la descripción dada por las Ecuaciones 1.3, 1.4 y 1.5.



El primer paso da cuenta de la formación de un par iónico entre las especies reaccionantes. El segundo paso involucra el ataque nucleofílico del OH^- al NO^+ coordinado con formación de un enlace covalente N-O. En la última etapa del mecanismo se produce la deprotonación del ácido nitroso coordinado dando un derivado nitro. De estos tres pasos, el primero y el último pueden ser tratados como equilibrios bajo la suposición de que los procesos indicados por las Ecuaciones 1.3 y 1.5 ocurren a velocidades mucho mayores que la que caracteriza el ataque nucleofílico en la Ecuación 1.4.^{56,72}

El tratamiento mecanístico muestra que la ley de velocidad viene dada por la Ecuación 1.6

$$v = \kappa_{\text{obs}} \left\{ [\text{OH}^-] + \frac{1}{[\text{OH}^-] K_{\text{eq}}} \right\} [[\text{M}-\text{NO}]^{\text{x}+}] \quad (1.6)$$

en donde

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{pi}} \frac{\kappa_1}{\kappa_{-1}} K_{\text{d}} \quad (1.7)$$

$$\kappa_{\text{obs}} = K_{\text{pi}} \kappa_1 \quad (1.8)$$

Para concentraciones de OH^- suficientemente altas el segundo término de la expresión entre paréntesis de la Ecuación 1.6 es despreciable y la expresión se simplifica a

$$v = \kappa_{\text{obs}} [\text{OH}^-] [[\text{M}-\text{NO}]^{\text{x}+}] \quad (1.9)$$

Es decir que resulta un régimen de primer orden en cada uno de los dos reactivos (complejo y OH^-) y la constante de velocidad de segundo orden observada (κ_{obs}) no sólo refleja la mayor o

menor electrofilicidad del nitrosilo sino que también da cuenta de la tendencia con la que se forma el par iónico entre el complejo y el ión hidroxilo (Ecuación 1.8)

De todas las constantes involucradas en el mecanismo, el mejor marcador de la correlación entre la reactividad electrofílica del nitrosilo coordinado y su densidad electrónica es k_1 , la constante de velocidad intrínseca para la reacción de ataque nucleofílico que tiene lugar en el par de encuentro (Ecuación 1.4),⁵⁶ que está relacionada con la constante de velocidad de segundo orden determinada experimentalmente (k_{obs}) a través de la Ecuación 1.8. Si se desea conocer k_1 a partir de k_{obs} resulta imprescindible contar con una estimación de la constante para el equilibrio de formación del par iónico K_{pi} . Si se acepta como suposición que las dos especies iónicas que reaccionan para formar el par de encuentro son esferas uniformemente cargadas, es posible dar una estimación para esta constante a través de un modelo propuesto por Eigen y Fuoss,⁷³ basado en consideraciones puramente electrostáticas.

1.7.1.1 Medidas de equilibrio

En solución acuosa neutra o ligeramente alcalina, el espectro electrónico de 1^{3+} experimenta cambios notables y rápidos que se deben a la formación de la especie $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})\text{NO}_2]^+$ (2^+). La reacción con OH^- es reversible y por acidificación de la solución se logra una recuperación completa de la especie nitrosilada según el equilibrio establecido por la Ecuación 1.10

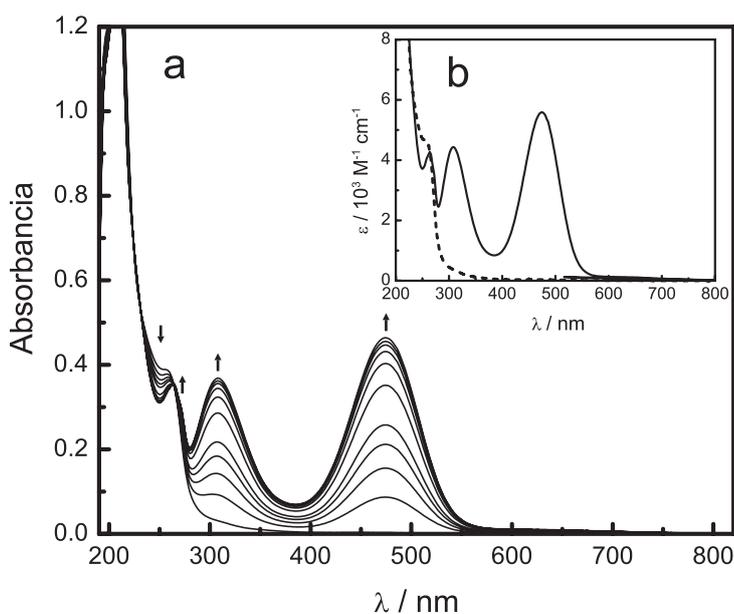


Figura 1.23. (a) Variación espectral como consecuencia de cambios en el pH en una solución de 1^{3+} . (b) Espectros electrónicos de las especies 1^{3+} y 2^+ obtenidos a partir del análisis factorial de los datos de equilibrio

A partir de la realización de experimentos en condiciones de equilibrio a diferentes valores de pH surge un valor para la constante de equilibrio del proceso $K_{\text{eq}} = 2.75 \times 10^{12}$ a 25°C y fuerza

iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl) (Véase la Sección 1.10.5.1). La Figura 1.23 muestra la variación espectral con los cambios en el pH y los espectros electrónicos para $\mathbf{1}^{3+}$ y $\mathbf{2}^+$ que devuelve el análisis factorial de los datos de equilibrio.⁷⁴⁻⁷⁷

1.7.1.2 Medidas cinéticas

Con el fin de obtener el valor de la constante de velocidad k_{obs} que caracteriza la reacción de $\mathbf{1}^{3+}$ con OH^- se decidió encarar un estudio cinético en cual se trabajó en condiciones de pseudo primer orden respecto de $\mathbf{1}^{3+}$ manteniendo constante la $[\text{OH}^-]$. (los detalles experimentales se describen en la Sección 1.10.5.2). Bajo este contexto experimental, la ley de velocidad establecida por la Ecuación 1.9, puede reescribirse en los términos dados por las Ecuaciones 1.11 y 1.12.

$$v = k_{\text{OH}} [[\text{M-NO}]^{x+}] \quad (1.11)$$

$$k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}} [\text{OH}^-] \quad (1.12)$$

Lamentablemente, y en forma totalmente inesperada, no fue posible determinar experimentalmente la constante de velocidad para el proceso de adición de OH^- debido a que la reacción resultó ser extremadamente rápida, inclusive para su determinación por técnicas de “stopped-flow”, observándose que la reacción se completa en un tiempo menor al tiempo de mezcla más corto al que se pudo acceder experimentalmente (*ca.* 15 ms). Si se supone que la reacción llega esencialmente a su fin en un tiempo equivalente a 5 veces el $t_{1/2}$, es posible dar una cota mínima para el valor de k_1 en aproximadamente $4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los experimentos cinéticos realizados sugieren que la constante de velocidad con la que tiene lugar el proceso de ataque nucleofílico al NO^+ coordinado en el compuesto $\mathbf{1}^{3+}$ es anormalmente alta con respecto a lo que se observa comúnmente en otros nitrosilos metálicos⁵⁶.

La dificultad experimental en estas mediciones estuvo también asociada al hecho de que el valor de K_{eq} para la reacción hace necesario que las medidas cinéticas deban realizarse a una $[\text{OH}^-]$ suficientemente alta ($\text{pH} \geq 9$) como para garantizar que la reacción tenga un grado de conversión apropiado y que la ley de velocidad simplificada dada por la Ecuación 1.9 tenga validez. Esta situación impone una cota mínima para la concentración de OH^- con la que se puede trabajar y en virtud de la Ecuación 1.12 impone un límite inferior a los valores de k_{OH} accesibles experimentalmente.

1.7.2 Asistencia de la formación de un puente hidrógeno intramolecular en el mecanismo de adición nucleofílica: Una hipótesis para la elevada reactividad observada.

Como se mencionó en la Sección 1.7.1, el valor de k_{obs} se ve afectado por la mayor o menor tendencia a la formación del par iónico entre $\mathbf{1}^{3+}$ y OH^- a través de K_{pi} . La estimación de esta constante por medio del modelo de Eigen y Fuoss arroja un valor de $K_{\text{pi}} = (1.9 \pm 0.1) \text{ M}^{-1}$ que de ningún modo justifica la velocidad observada. Aún cuando este modelo resulta válido para estimar K_{pi} en la mayoría de los casos, es incapaz de tener en cuenta la existencia de algún tipo de interacción específica entre las especies involucradas.

Si se analizan las características estructurales del complejo $\mathbf{1}^{3+}$ (Figura 1.24a) es posible notar que uno de los grupos NH del esqueleto macrocíclico adopta una disposición en relación al NO^+ coordinado tal que el átomo de hidrógeno queda espacialmente cerca del nitrosilo y sugiere la posibilidad de que el ataque nucleofílico del OH^- esté siendo asistido de alguna forma por la formación de un puente hidrógeno entre el grupo NH y alguna de las partes involucradas en la reacción, esto es la especie OH^- y/o el grupo NO^+ .

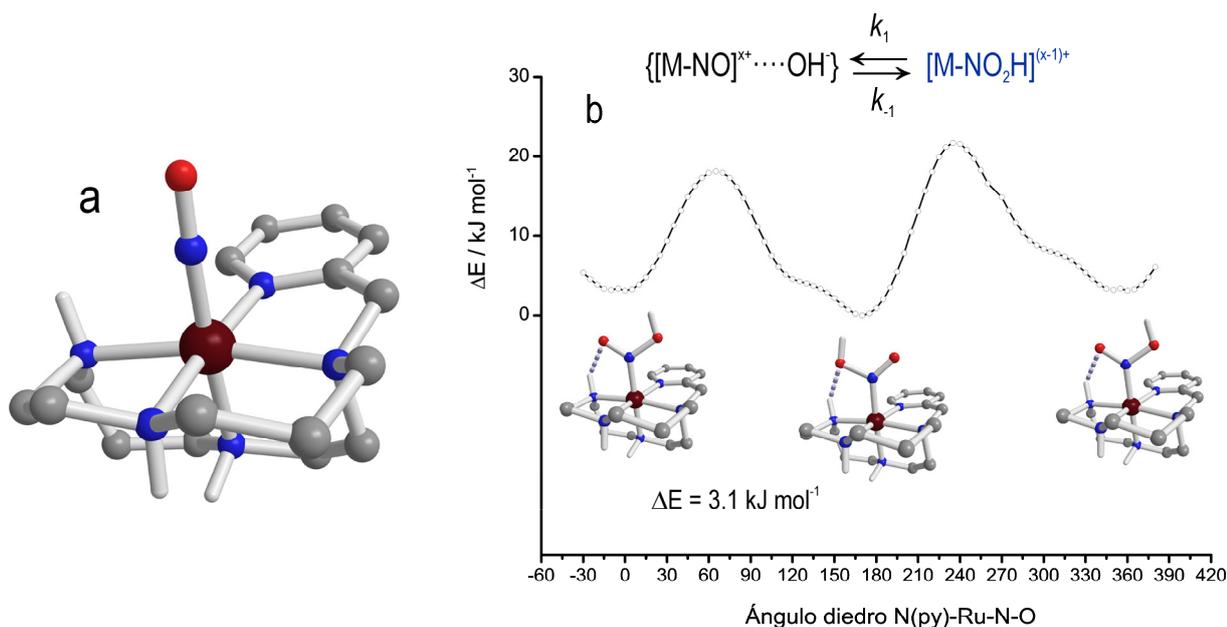


Figura 1.24. (a) Vista de la geometría de $\mathbf{1}^{3+}$ en la que puede apreciarse la cercanía espacial entre uno de los grupos NH del macrociclo y el nitrosilo. (b) Curva de energía potencial para la rotación del grupo NO_2H respecto del enlace Ru-N, calculada por DFT en el vacío

En forma comparativa es posible citar los nitrosilos basados en tetraaminas de rutenio. En estos compuestos se reportan valores de constantes k_1 que son alrededor de 4-5 órdenes de magnitud menores que en $\mathbf{1}^{3+}$. La formación de puente hidrógeno en estas especies es en principio

también factible, sin embargo existe una diferencia sustancial en lo que respecta a la rigidez de los grupos aminos en comparación con 1^{3+} . Mientras en las tetraaminas de Ru los grupos NH_3 tienen una gran movilidad, en el nitrosilo 1^{3+} los grupos NH forman parte de una estructura muy rígida y esta particularidad es la base sobre la que se explicaría la mayor reactividad en esta especie.

Con el objetivo de someter a prueba esta hipótesis se realizó, en una primera aproximación al problema, la exploración por DFT en el vacío de la curva de energía potencial que surge de rotar 360° respecto del enlace Ru–N el grupo $-\text{NO}_2\text{H}$ en el producto del segundo paso elemental que compone el mecanismo de la reacción (Ecuación 1.4). Esta especie resulta del ataque nucleofílico del OH^- para dar una especie que posee un grupo nitro protonado en uno de sus átomos de oxígeno. El resultado se presenta en la Figura 1.24b en donde puede apreciarse que existen dos mínimos separados en energía por apenas 3 kJ mol^{-1} . Cada uno de estos dos mínimos indica una situación en la que se da una interacción de puente hidrógeno intramolecular entre un NH del esqueleto macrocíclico y uno u otro átomo de oxígeno del grupo nitro. Si bien uno de estos dos casos es ligeramente más desfavorable que el otro, la diferencia de energía es tan chica que en principio no debería desconsiderarse ninguna de las dos estructuras a la hora de buscar una explicación a la anomalía observada en el comportamiento cinético de la especie 1^{3+} .

Considerando estos dos productos hipotéticos es posible imaginar dos caminos distintos por donde podría estar conduciéndose el ataque nucleofílico, en los que habría una cierta estabilización intermedia por formación de puente hidrógeno (Figura 1.25).

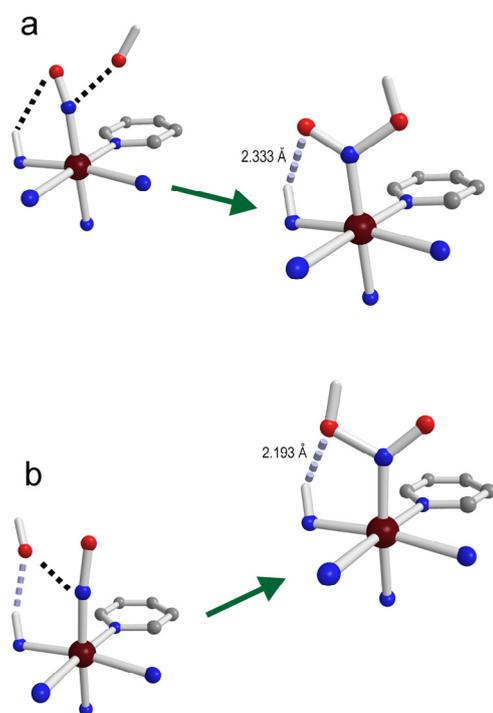


Figura 1.25. Distintas formas hipotéticas en las que la formación de un puente hidrógeno intramolecular podría asistir el ataque nucleofílico de OH^- a 1^{3+} .

Una de estas vías (Figura 1.25a) implicaría el ataque del ión OH^- acercándose por el lado opuesto al grupo NH y a medida que se va formando el enlace HO–NO, se iría torciendo el ángulo Ru–N–O con la asistencia de la formación de un puente hidrógeno entre el grupo NH y el átomo de oxígeno del grupo NO^+ .

La otra hipótesis que puede plantearse es la que supone un ataque nucleofílico por el mismo lado que el grupo NH (Figura 1.25b), de manera que en este caso el puente hidrógeno se establecería entre el OH^- entrante y el grupo NH en una primera fase, generándose un estado intermedio estabilizado por puente hidrógeno a partir del cual, en una segunda fase, el OH^- atacaría nucleofílicamente al NO^+ .

La correcta evaluación de estas hipótesis mediante, por ejemplo, la realización del cálculo de la coordenada de reacción por métodos computacionales es delicada y exigirá, entre otras cosas, un modelado muy cuidadoso del solvente de reacción, excediendo ampliamente los alcances de este trabajo de tesis, por lo que el estudio de este caso se deja abierto a futuras investigaciones.

1.7.3 Caracterización de la especie 2^+ mediante cálculos teóricos

Con el propósito de entender la estructura electrónica de esta especie se efectúa una optimización de geometría basada en DFT y sus resultados se resumen en la Tabla 1.5 y en la Figura 1.26.

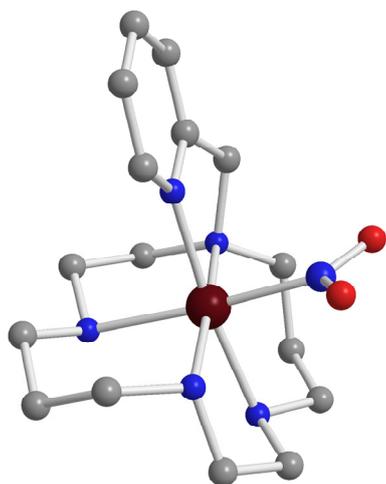


Figura 1.26. Geometría optimizada por DFT en el vacío para $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO}_2)]^+$ (2^+)

En la geometría optimizada puede apreciarse que la esfera de coordinación del ión Ru^{II} es muy similar a la descrita para la especie 1^{3+} . La estructura muestra un ángulo diedro N(py)–Ru–N–O cercano a 90° y una ligera asimetría en el NO_2^- coordinado, que probablemente se deba a algún tipo de interacción de puente hidrógeno intramolecular con uno de los grupos N–H del macrociclo, el cual se encuentra a una distancia de *ca.* 2 Å.

Tabla 1.5. Parámetros estructurales más relevantes en la geometría optimizada por DFT para 2^+ en el vacío. Se incluyen además algunos órdenes de enlace de Mayer calculados por DFT.

Distancias / Å	2^+ en el vacío	O.E. Mayer (2^+)	O.E. Mayer (1^{3+})
Ru-N ₁	2.19		
Ru-N ₄	2.20		
Ru-N ₈	2.19	0.36 ^a	0.52 ^a
Ru-N ₁₁	2.18		
Ru-N ₁₇	2.13		0.53
Ru-N ₂₂	2.04	0.49	1.08
N ₂₂ -O ₂₃	1.29		1.81
N ₂₂ -O ₂₄	1.31		

Ángulos / °	2^+ en el vacío
Ru-N ₂₂ -O ₂₃	122.7
Ru-N ₂₂ -O ₂₄	118.3
O ₂₃ -N ₂₂ -O ₂₄	118.8
N ₁ -Ru-N ₈	173.9
N ₄ -Ru-N ₂₂	175.5
N ₁₁ -Ru-N ₁₇	172.8
N ₁ -Ru-N ₄	83.2
N ₁ -Ru-N ₁₁	95.2
N ₁ -Ru-N ₁₇	80.9
N ₁ -Ru-N ₂₂	97.5
N ₄ -Ru-N ₈	92.3
N ₄ -Ru-N ₁₁	94.8
N ₄ -Ru-N ₁₇	90.7
N ₈ -Ru-N ₁₁	81.1
N ₈ -Ru-N ₁₇	103.3
N ₈ -Ru-N ₂₂	87.3
N ₁₁ -Ru-N ₂₂	89.5
N ₁₇ -Ru-N ₂₂	85.1
N ₁₇ -Ru-N ₂₂ -O ₂₃	86.8
C ₁₈ -N ₁₇ -Ru-N ₈	1.1
C ₁₆ -N ₁₇ -Ru-N ₈	174.0

^a. Valores promedio

Con el fin de someter a prueba esta hipótesis se realiza una exploración de la superficie de energía potencial, haciendo un barrido de 360° en el ángulo diedro determinado por los enlaces N(py)-Ru-N-O, encontrándose dos mínimos. Estos puntos de energía mínima corresponden a dos geometrías equivalentes que resultan de rotar el grupo NO_2^- un ángulo de 180° alrededor del eje Ru-N (Figura 1.27). En el vacío estos estados están separados por una barrera energética de 33 kJ mol^{-1} lo cual sugiere que el grupo nitro coordinado no tiene libre rotación o que ésta es muy lenta en solución.

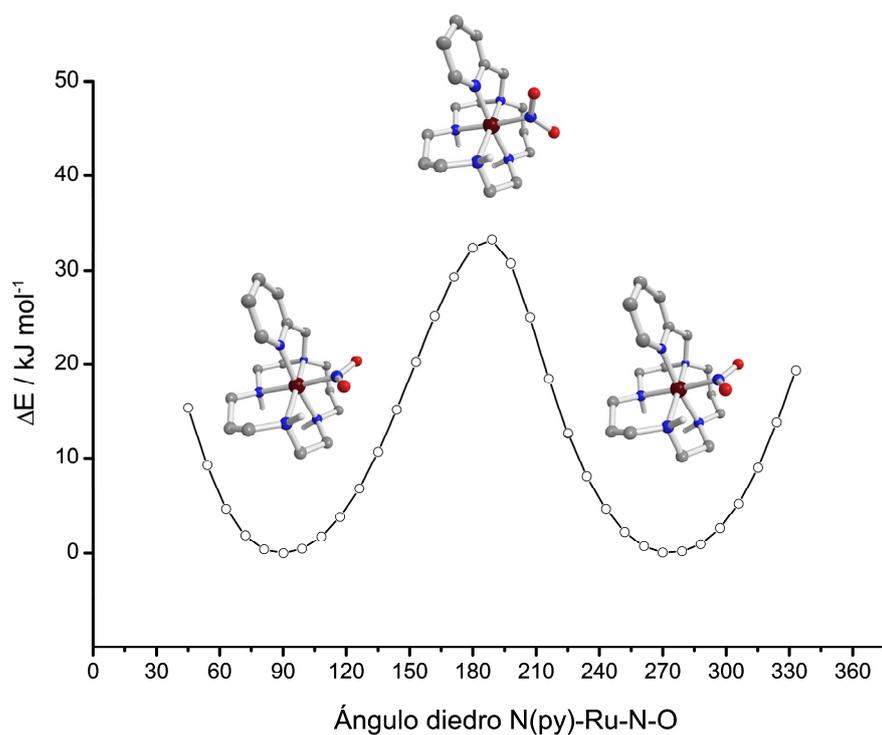


Figura 1.27. Curva de energía potencial para la rotación del grupo NO_2^- respecto del enlace Ru-N en la especie 2^+ , calculada por DFT en el vacío

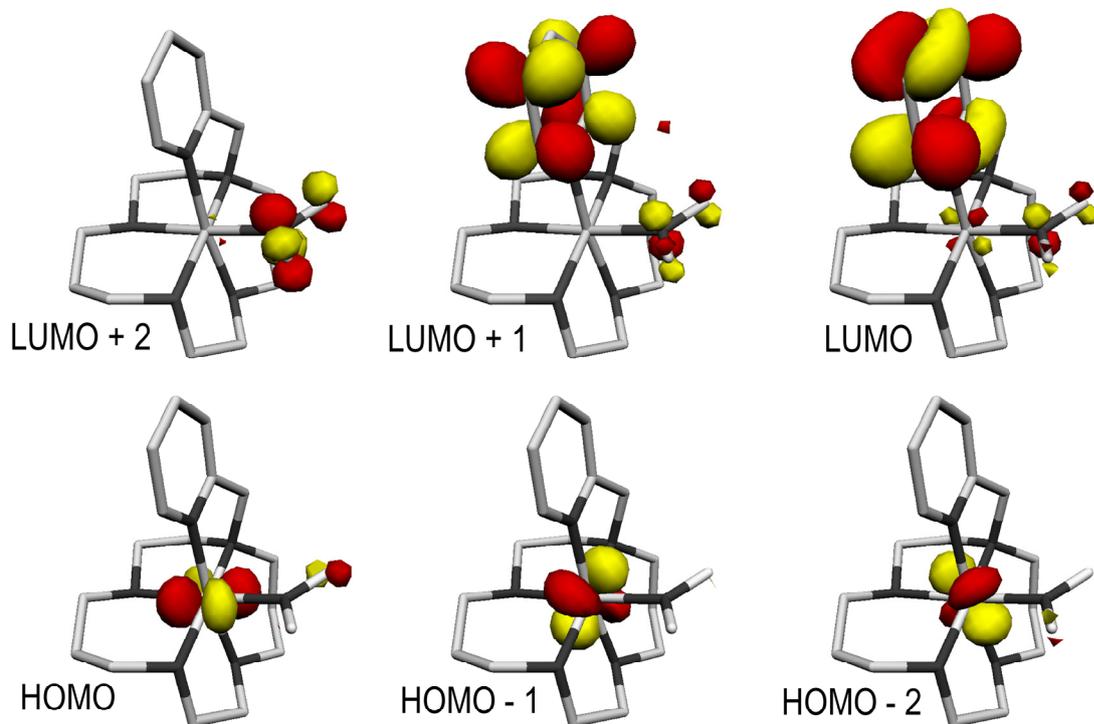


Figura 1.28. Orbitales moleculares de frontera de 2^+ obtenidos por cálculos DFT en el vacío

Desde el punto de vista de sus propiedades como ligandos, los grupos nitro y nitrosilo se diferencian en que el primero es un peor aceptor π (y mejor donador σ) que el segundo. Esta diferencia se traduce en un enlace metal-ligando con un menor grado de covalencia y una mayor densidad electrónica delocalizada sobre el metal. Esta situación se refleja en los valores calculados para el orden de enlace de Mayer (Tabla 1.5). El cálculo permite en este caso identificar claramente al conjunto t_{2g} como los orbitales de frontera ocupados, mientras que los orbitales moleculares desocupados que se encuentran a más baja energía están principalmente delocalizados sobre la piridina y sobre el grupo nitro. Inesperadamente, los cálculos revelan un grado de mezcla sustancial entre los orbitales centrados sobre los fragmentos piridina y NO_2^- , hecho que se puede considerar una consecuencia de la baja simetría del sistema (Figura 1.28)

1.7.4 Interpretación del espectro electrónico de la especie 2^+

El espectro de la especie 2^+ se presenta en la Figura 1.29 y muestra tres bandas de absorción intensas a 264 nm ($\epsilon = 4260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 308 nm ($\epsilon = 4440 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 474 nm ($\epsilon = 5590 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

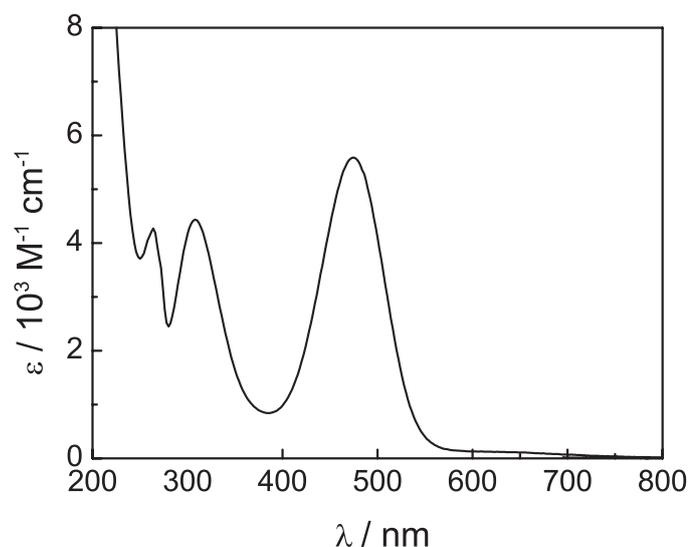


Figura 1.29. Espectro electrónico de 2^+ en agua a pH = 10

Comparativamente, el compuesto relacionado *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-Mepy})(\text{NO}_2)]^+$ (4-Mepy = 4-metilpiridina) presenta sólo una banda MLCT ancha situada a 378 nm con un hombro a mayor energía.⁵⁶ Al igual que en el caso de la especie 1^{3+} , se efectúa un cálculo (TD)DFT con el fin de interpretar las transiciones observadas en el espectro electrónico de la especie 2^+ . En esta oportunidad la teoría predice valores para las energías y las intensidades que no logran reproducir con precisión las observaciones experimentales. La fuerte retrodonación π , que hace que el espectro UV-vis de 1^{3+} tenga cierta insensibilidad al medio, no opera en este caso y por lo tanto es espera-

ble que la estructura electrónica de 2^+ sea mucho más susceptible a la influencia del medio y que, en consecuencia, la predicción teórica del espectro electrónico no sea buena.

En los últimos años se han propuesto varias estrategias para lidiar con el problema de las interacciones específicas entre solvente y soluto,^{64,78,79} pero su implementación resulta muy costosa desde el punto de vista computacional y por este motivo quedan fuera del alcance de este trabajo. Para salvar esta situación, se realiza una asignación tentativa de la espectroscopia electrónica en base argumentos cualitativos y a la comparación con sistemas estructuralmente relacionados. Los valores reportados en la literatura para las transiciones MLCT en los compuestos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ en agua son 368 y 407 nm, respectivamente.^{80,81} Si en la esfera de coordinación de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^+$ se reemplazara uno de los ligandos amoníaco por el ligando piridina, el cual es un donador σ más pobre, se esperaría un corrimiento de la banda MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{NO}_2^-$ a mayor energía. Usando el mismo argumento, la sustitución de una molécula de amoníaco por una de nitrito en el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ también produciría un corrimiento de la banda MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$ a mayor energía. Esto explicaría en forma razonable el espectro de la especie *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-Mepy})(\text{NO}_2)]^+$, en el cual se observa una única banda a 378 nm que resultaría de la superposición de dos bandas correspondientes a las dos transiciones MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$ y $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{NO}_2^-$, ambas corridas a mayor energía respecto del caso de los pentaamino complejos.

Esta descripción, en el caso del compuesto 2^+ , se ve perturbada por el hecho de que los fragmentos aceptores están sustancialmente mezclados, como lo sugiere el cálculo teórico anteriormente descrito. El efecto neto de esta mezcla es desplazar las dos bandas de transferencia de carga en direcciones opuestas. Por lo tanto, la transición a 308 nm se considera el resultado de la transferencia de carga al grupo nitro mientras que la transición que aparece a 474 nm se asigna al proceso MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$. Como consecuencia de la mezcla de orbitales, ambas bandas aparecen desplazadas en relación a las correspondientes a la especie *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-Mepy})(\text{NO}_2)]^+$.

1.8 Estudio electroquímico del compuesto 1^{3+}

1.8.1 Interconversión redox

En este trabajo de tesis se adoptará la convención de indicar los distintos estados de oxidación de los compuestos por medio de un superíndice que hace referencia a la carga del ión correspondiente. De esta manera, $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO})]^{3+} = 1^{3+}$ y el producto de reducción por 1 electrón $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{py}})(\text{NO})]^{2+} = 1^{2+}$.

La Figura 1.30a muestra la voltametría cíclica del compuesto 1^{3+} en solución acuosa (pH = 1, I = 0.1 M HClO₄).

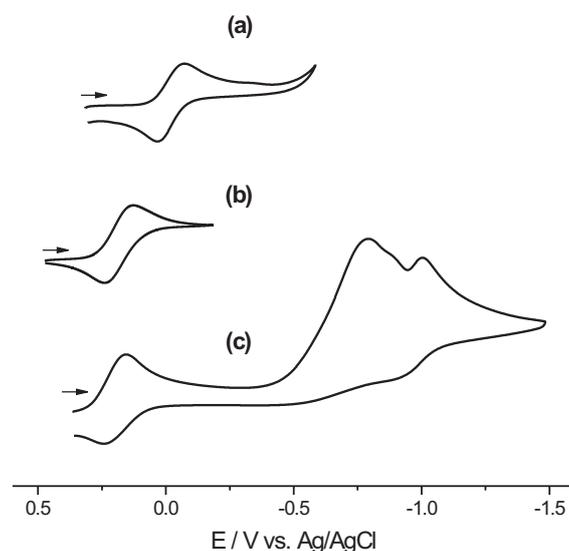


Figura 1.30. Voltametría cíclica de 1^{3+} en (a) agua/HClO₄ 0.1 M, (b) y (c) acetonitrilo/TBAPF₆ 0.1 M. Condiciones: electrodo de trabajo de carbono vítreo, velocidad de barrido de 200 mV s⁻¹. Las flechas indican la dirección del barrido

Se observa una única onda reversible a un potencial de -0.02 V *vs* Ag/AgCl 3 M NaCl, que corresponde al proceso de interconversión entre la especie 1^{3+} y la especie 1^{2+} , que en la notación de Enemark y Feltham⁴⁹ corresponde a una especie de 7 electrones descrita como {RuNO}⁷. La ventana electroquímica del solvente (H₂O) no permite en este caso la exploración hacia potenciales más reductores. El potencial redox observado para la reducción del nitrosilo coordinado resulta mayor que el valor reportado para el compuesto *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-Mepy)(NO)]³⁺ (-0.25 V, pH = 4, I = 0.1 M CF₃COOH/CF₃COONa) y, aún cuando esta diferencia se puede atribuir a diferencias entre las configuraciones *cis* y *trans*, se ha reportado un corrimiento similar al comparar otros nitrosilos de Ru^{II} basados en cyclam con sus respectivos análogos basados en tetraaminas, que podría estar relacionado con cuestiones que tienen que ver con la solvatación del ligando macrocíclico.^{53,59} Un hecho destacable es que en estos compuestos relacionados, donde la piridina no está unida covalentemente al cyclam, las voltametrías cíclicas muestran además de procesos de naturaleza redox, una serie de reacciones químicas acopladas que han sido interpretadas como la labilización de los coligandos y del NO[•] coordinado,^{53,59,67,68,71,82} que no se han observado en los procesos de interconversión redox que involucran a las especies $1^{3+,2+}$.

En el solvente acetonitrilo, la voltametría cíclica de **1** (Figura 1.30b) muestra una onda a $+0.18$ V, correspondiente a un proceso reversible y corrida 0.20 V con respecto al mismo proceso en H₂O. Este aumento del E⁰ asociado al cambio de solvente ha sido reportado también en los compuestos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ y [Ru(tpm)(bpy)(NO)]³⁺,⁵⁴ en los cuales se ven incremen-

tos de 0.13 y *ca.* 0.30 V, respectivamente. Esta dependencia del E^0 con el solvente se puede interpretar en términos de las diferentes propiedades dieléctricas de los mismos, favoreciéndose la reducción en la medida en que el solvente sea menos polar. Además, juega un papel importante el mayor número de donador (DN)⁸³ del agua en relación al acetonitrilo (18.1 contra 14.1 para agua y acetonitrilo, respectivamente). Un mayor número de donador ayuda a incrementar la densidad electrónica sobre el nitrosilo coordinado al verse favorecidas las interacciones específicas de puente hidrógeno con los protones amínicos del macrociclo.⁶² De esta manera, como en acetonitrilo los potenciales son más altos y además la ventana electroquímica es más amplia que en agua, en este caso ha sido posible alcanzar además un segundo proceso a *ca.* -0.75 V que corresponde a la reducción de la especie $\{\text{RuNO}\}$ ⁷ y que se muestra en la Figura 1.30c como un patrón complejo que probablemente involucra varios procesos de transferencia electrónica consecutivos cuyas ondas en la voltametría cíclica se muestran irreversibles. De todos los procesos que se observan, el primero de ellos podría asignarse tentativamente a la formación de la especie $\{\text{RuNO}\}$ ^{8, 55, 84}. Esta especie no parece ser estable en la escala de tiempo del experimento de voltametría cíclica, incluso si este se realiza a baja temperatura (-30°C) por lo que su identificación inequívoca requeriría la realización de otros experimentos de caracterización complementarios.

En combinación con las medidas de voltametría cíclica se hicieron experimentos de espectroelectroquímica UV-vis (Véase la Sección 1.10.6.2 para la descripción experimental). En la Figura 1.31 se muestra la conversión gradual $1^{3+} \rightarrow 1^{2+}$ bajo condiciones de potencial controlado, tanto en agua a pH = 1 (a), como en acetonitrilo (b). El análisis factorial de los espectros registrados en ambos solventes es consistente con la presencia de únicamente dos especies coloreadas. En ambos casos, mediante la integración de la curva de corriente circulada durante el experimento, se verifica que se trata de procesos de un único electrón. Las curvas de absorbancia *w.* potencial espontáneo también confirman este hecho y dan valores de $E_{\text{NO}^+/\text{NO}}^0 = -0.02$ y $+0.21$ V en agua y acetonitrilo, respectivamente, los cuales están en muy buen acuerdo con los obtenidos por voltametría cíclica. La pequeña diferencia que existe entre los valores medidos en acetonitrilo según las dos metodologías (+0.18 V por voltametría cíclica y +0.21 V por espectroelectroquímica) puede ser atribuida principalmente a que ambas determinaciones fueron hechas a distinta temperatura. Además es posible hacer las siguientes observaciones:

- a. El experimento confirma la reversibilidad del proceso de interconversión redox entre las especies 1^{3+} y 1^{2+} .
- b. La especie reducida 1^{2+} , generada electroquímicamente en solución acuosa, es estable frente a la oxidación mientras se la proteja del contacto con oxígeno. En presencia de aire se reoxida rápidamente regenerándose 1^{3+} cuantitativamente.

- c. La oxidación por oxígeno molecular en acetonitrilo es mucho más lenta que en agua y no se observan cambios espectrales, al menos en la escala de tiempo de los minutos.
- d. La reoxidación electroquímica de 1^{2+} en ambos solventes conduce a la recuperación cuantitativa de la especie 1^{3+} , inclusive luego de 2 horas de haber sido generada.

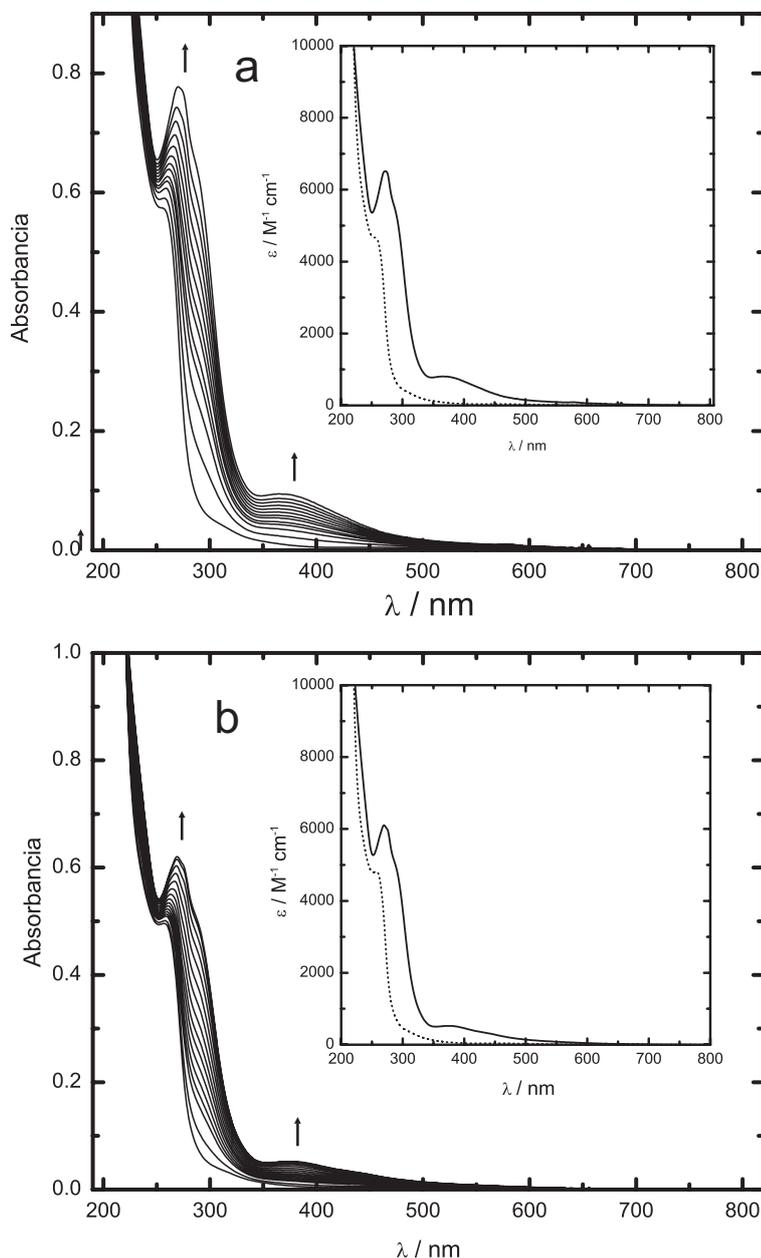


Figura 1.31. Espectroelectroquímica para la conversión de 1^{3+} en 1^{2+} en solución acuosa y en medio orgánico. (a) Agua/HClO₄ 0.1 M. (b) Acetonitrilo/TBAPF₆ 0.1 M. $[1^{3+}] = 1.2 \times 10^{-4}$ M y 1.0×10^{-4} M para agua y acetonitrilo, respectivamente. Las flechas indican los cambios espectrales que tienen lugar en la reducción. Los gráficos insertos corresponden a los espectros de las especies 1^{3+} y 1^{2+} obtenidos por análisis factorial de los datos

La reversibilidad demostrada por el proceso de interconversión entre las especies NO⁺/NO[•] está indicando de alguna manera que la esfera de coordinación en la especie 1^{2+} es muy inerte

frente a la sustitución de sus ligandos, inclusive a la del NO^\bullet coordinado. Este no siempre es el comportamiento observado, ya que, como se mencionó anteriormente, se han reportado casos en los que ocurre la liberación del NO^\bullet o se produce una labilización del ligando *trans* inducida por el NO^\bullet .^{53,59} En el caso del compuesto $\mathbf{1}^{3+}$, la electroquímica confirma que estas reacciones no suceden y esto lo convierte en un sistema atractivo sobre el cual estudiar ambos estados de oxidación, $\{\text{RuNO}\}$ ^{6,7}.

1.8.2 Caracterización de la especie $\mathbf{1}^{2+}$ por medio de cálculos DFT

La reducción de $\mathbf{1}^{3+}$ por 1 electrón conduce a $\mathbf{1}^{2+}$, una especie de 7 electrones $\{\text{RuNO}\}$ ⁷ para la cual se espera un ángulo Ru-N-O desviado con respecto a 180° .^{32,49} La optimización de la geometría de $\mathbf{1}^{2+}$ mediante un cálculo teórico por DFT, realizada en el vacío, da para este ángulo un valor promedio de *ca.* 143° . La razón por la cual se habla de un valor promedio es que el barrido del ángulo diedro O-N-Ru-N(py) en la superficie de energía potencial en el vacío indica la existencia de dos geometrías estables posibles, que serán nombradas $\mathbf{1}_a^{2+}$ y $\mathbf{1}_b^{2+}$ (Figura 1.32).

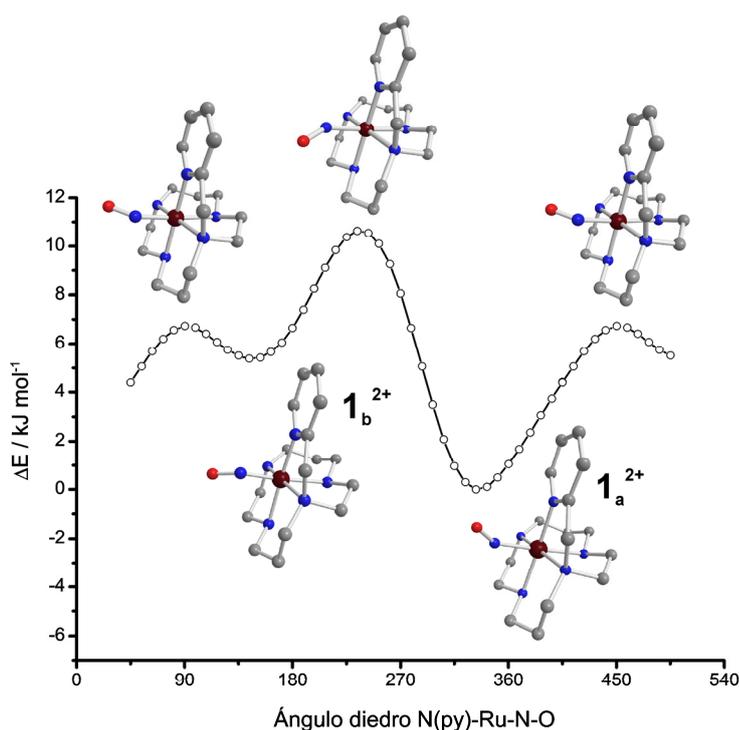


Figura 1.32. Curva de energía potencial para la rotación del grupo NO respecto del enlace Ru-N en la especie $\mathbf{1}^{2+}$ calculada por DFT en el vacío

Estos dos conformeros corresponden a situaciones en las que las interacciones estéricas repulsivas entre el fragmento NO y el ligando L^{py} resultan mínimas. La energía de $\mathbf{1}_a^{2+}$ es tan sólo 5.4 kJ mol^{-1} menor que la de $\mathbf{1}_b^{2+}$ por lo que sus estabilidades termodinámicas son comparables y

las barreras de energía potencial para la interconversión entre ambas formas son también pequeñas y valen 6.7 kJ mol^{-1} y 1.3 kJ mol^{-1} , respectivamente. Estos valores calculados en el vacío sugieren que en la especie 1^{2+} el fragmento NO está rotando libremente con eje de rotación en el enlace Ru–N(nitrosilo), aunque no se debería descontar la posibilidad de que este movimiento esté de alguna manera impedido por la presencia de moléculas de solvente interactuando específicamente con los protones amínicos del macrociclo. Por otra parte y a diferencia de lo observado en la especie 2^+ y en otros sistemas del tipo $\{\text{RuNO}\}^{7,55}$ en este caso no parece haber indicios de formación de puente hidrógeno intramolecular N–O \cdots H–N(cyclam) (las distancias O \cdots H en 1_a^{2+} y en 1_b^{2+} son de 2.87 y 3.61 de Å, respectivamente). En la Tabla 1.6 se listan algunos parámetros estructurales relevantes que surgen del cálculo para las estructuras 1_a^{2+} y 1_b^{2+} .

Tabla 1.6. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT para 1_a^{2+} y 1_b^{2+} en el vacío. Se incluyen además algunos órdenes de enlace de Mayer calculados por DFT.

Distancias / Å	1_a^{2+}	1_b^{2+}	O.E. Mayer (1^{2+})	O.E. Mayer (1^{3+})
Ru–N ₁	2.17	2.17		
Ru–N ₄	2.21	2.21		
Ru–N ₈	2.22	2.21	0.40 ^a	0.52 ^a
Ru–N ₁₁	2.17	2.17		
Ru–N ₁₇	2.14	2.15	0.42	0.53
Ru–N ₂₂	1.90	1.90	0.88	1.08
N ₂₂ –O ₂₃	1.22	1.22	1.56	1.81

Ángulos / °	1_a^{2+}	1_b^{2+}
Ru–N ₂₂ –O ₂₃	141.6	144.7
N ₁ –Ru–N ₈	171.9	171.6
N ₄ –Ru–N ₂₂	176.5	176.0
N ₁₁ –Ru–N ₁₇	174.3	174.4
N ₁ –Ru–N ₄	82.8	82.8
N ₁ –Ru–N ₁₁	95.1	94.6
N ₁ –Ru–N ₁₇	80.7	80.6
N ₁ –Ru–N ₂₂	95.1	95.4
N ₄ –Ru–N ₈	90.4	90.3
N ₄ –Ru–N ₁₁	94.0	93.5
N ₄ –Ru–N ₁₇	89.4	88.8
N ₈ –Ru–N ₁₁	81.0	80.9
N ₈ –Ru–N ₁₇	103.6	104.2
N ₈ –Ru–N ₂₂	91.9	91.8
N ₁₁ –Ru–N ₂₂	89.0	90.1
N ₁₇ –Ru–N ₂₂	87.5	87.5
N ₁₇ –Ru–N ₂₂ –O ₂₃	25.2	147.4
C ₁₈ –N ₁₇ –Ru–N ₈	0.7	0.7
C ₁₆ –N ₁₇ –Ru–N ₈	176.2	175.5

^a. Valores promedio

Es posible hacer las siguientes observaciones:

- En líneas generales, ambas estructuras, $\mathbf{1}_a^{2+}$ y $\mathbf{1}_b^{2+}$, son muy similares.
- Los cambios estructurales más significativos respecto de $\mathbf{1}^{3+}$ ($\{\text{RuNO}\}^6$) son el alargamiento de los enlaces Ru–N₂₂ y N₂₂–O₂₃ de 1.79 a 1.90 Å y de 1.18 a 1.22 Å, respectivamente, y la inclinación del ángulo Ru–N₂₂–O₂₃, el cual cambia de 174.3° a *ca.* 143° como consecuencia de la reducción.

Estos parámetros estructurales, sumados al hecho de que al pasar de $\mathbf{1}^{3+}$ a $\mathbf{1}^{2+}$ el orden de enlace de Mayer N₂₂–O₂₃ disminuye de 1.81 a 1.56, son consistentes con una descripción en la cual, como consecuencia de la reducción, se puebla un orbital π antienlazante localizado fundamentalmente sobre el fragmento NO. Los cálculos confirman que el orbital SOMO y la densidad de spin se localizan principalmente sobre el grupo NO, con cierto grado de deslocalización electrónica sobre el centro metálico (Figura 1.33), lo que constituye una característica frecuente en muchos nitrosilos de configuración $\{\text{RuNO}\}^7$.^{21,54,85,86}

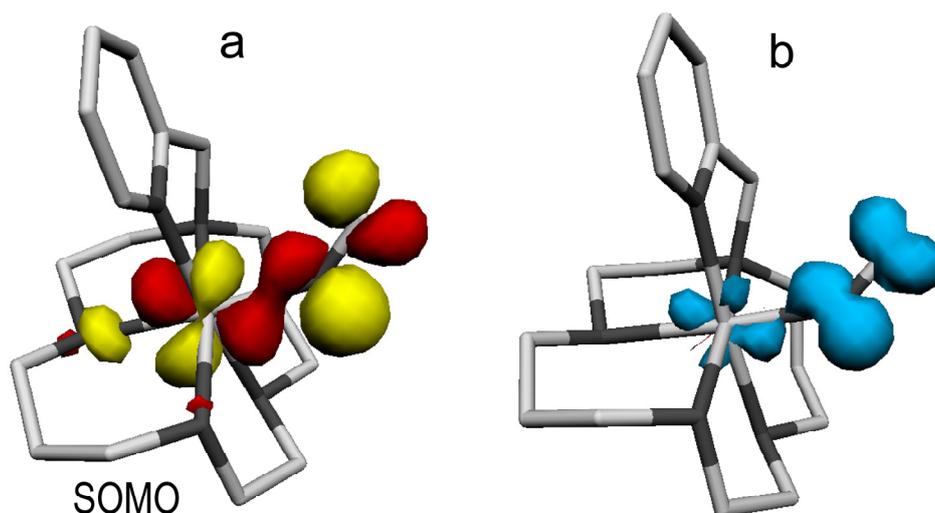


Figura 1.33. (a) Orbital molecular SOMO en $\mathbf{1}^{2+}$. (b) Densidad de spin en $\mathbf{1}^{2+}$. Calculados por DFT en el vacío

El estudio teórico realizado también revela una disminución general de la covalencia de los enlaces Ru–N(L^{py}), que ahora dan un valor de orden de enlace de Mayer promedio de 0.41 (versus 0.8 en $\mathbf{1}^{3+}$). En particular, el enlace que muestra el valor más bajo es el Ru–N₄ (0.38), lo cual podría estar indicando el establecimiento de un efecto *trans* incipiente. A pesar de esto, la esfera de coordinación resulta estructuralmente inalterada debido principalmente a la rigidez impuesta por el macrociclo. En forma análoga a lo que ocurre en $\mathbf{1}^{3+}$ en este caso la estructura electrónica también se ve afectada por retrodonación π . De los tres orbitales metálicos correspondientes al conjunto t_{2g} , hay dos que muestran cierto grado de mezcla con los orbitales π^* localizados sobre

el fragmento NO mientras que el tercero resulta no enlazante debido a la simetría del compuesto. No obstante, cabe mencionar que la interacción por retrodonación en este caso es de menor intensidad que en 1^{3+} , lo cual pone en evidencia la menor acidez π del grupo NO \cdot en comparación con el fragmento NO $^+$. Los orbitales moleculares desocupados con energías mas bajas corresponden esencialmente a orbitales π^* centrados en el ligando y sus energías son relativamente más bajas que en el caso de 1^{3+} . Esta situación posibilita que las transiciones de transferencia de carga en 1^{2+} tengan lugar en la zona visible del espectro.

1.8.3 Interpretación del espectro electrónico de la especie *cis*-[Ru(L^{py})(NO)] $^{2+}$ (1^{2+})

En la Figura 1.34 se muestra el espectro electrónico de 1^{2+} en agua y en acetonitrilo y en la Tabla 1.7 se resumen sus principales características.

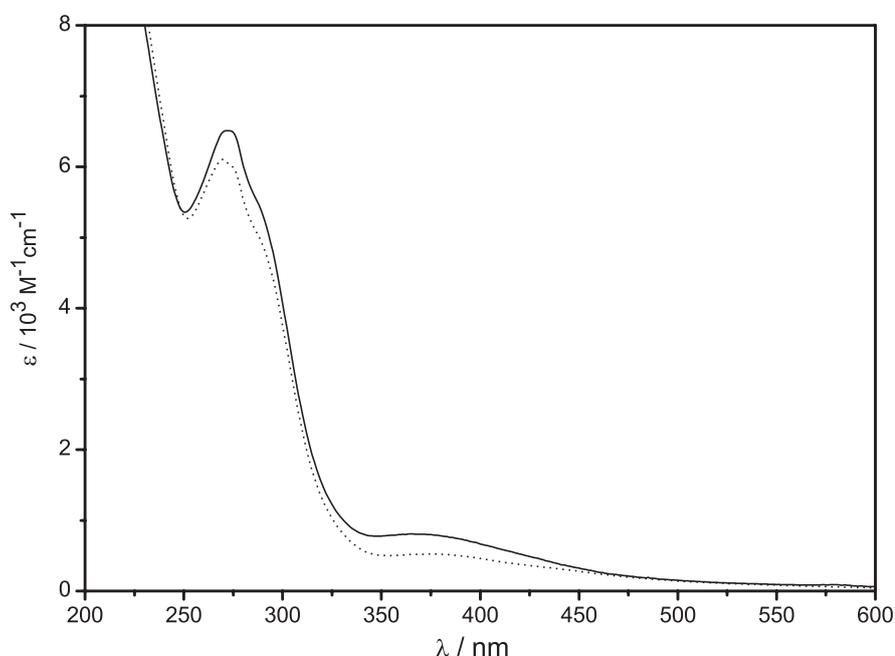


Figura 1.34. Espectro electrónico de 1^{2+} en agua (línea continua) y en acetonitrilo (línea punteada)

Tabla 1.7. Principales características en el espectro UV-vis de 1^{2+} en agua y en acetonitrilo

H ₂ O		CH ₃ CN	
λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
271	6500	270	6100
287	5500	287	5010
365	810	369	520

Se efectuaron cálculos teóricos basados en (TD)DFT que predicen un valor de 378 nm para la banda de menor energía que se observa a *ca.* 367 nm. En base al análisis de los orbitales involucrados en esta transición, es posible describirla como una transición LMCT $\pi_{\text{NO}} \rightarrow d_{\text{Ru}}$ con cierto carácter $\pi_{\text{NO}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$. Del mismo modo, la absorción intensa observada a *ca.* 270–290 nm se interpreta como la resultante de una transición $d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$ que se encuentra marcadamente superpuesta con transiciones de tipo intraligando ($\pi_{\text{py}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$), MLCT ($d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*$) y $d-d$. El hecho de que estas transiciones sean en su mayoría de transferencia de carga no compatibiliza bien con la escasa dependencia con el solvente demostrada, por lo que, si bien esta situación puede explicarse aludiendo a la retrodonación π , no queda claro que este sea el caso y en consecuencia, sería necesario explorar el comportamiento espectral en un rango de solventes más amplio.

1.9 Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó una especie nitrosilada mononuclear de rutenio cuya esfera de coordinación involucra un ligando pentadentado derivado de cyclam. Si bien las dificultades encontradas en la caracterización estructural de $\mathbf{1}^{3+}$ por difracción de rayos X no permitieron contar con una descripción totalmente acabada de su estructura, esto no constituyó un verdadero obstáculo. Al tratarse de una especie diamagnética, con una rigidez estructural importante, presenta una espectroscopia de RMN muy informativa a partir de la cual, y con la asistencia de cálculos basados en DFT, ha sido posible discriminar cuál de las potenciales conformaciones isoméricas es la adoptada por $\mathbf{1}^{3+}$.

La espectroscopia IR contribuye también a la caracterización estructural permitiendo identificar la presencia del nitrosilo en $\mathbf{1}^{3+}$ y, a través del análisis de la frecuencia de estiramiento del enlace N–O (ν_{NO}), aporta información clave acerca de la distribución electrónica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}^n$.

El estudio de la cinética de adición de OH^- sigue en este caso un comportamiento que se desvía notablemente de lo esperado para un nitrosilo metálico. El análisis del caso en base a cálculos DFT permite proponer algunas hipótesis que suponen la participación de un puente hidrógeno intramolecular asistiendo el ataque nucleofílico de OH^- . La verificación o no de estas hipótesis es una asignatura que queda como perspectiva de trabajo a futuro. Si bien la reactividad de este nitrosilo no pudo ser evaluada a causa de esta complicación particular, tanto la descripción experimental como el conjunto de ecuaciones relacionadas al mecanismo presentado en este capítulo pueden ser considerados como una introducción válida al caso más general de aquellos nitrosilos que muestran una reactividad normal.

La realización de experimentos de voltametría cíclica y de electroquímica permitió la caracterización de la química redox de interconversión $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ en la especie $\mathbf{1}^{3+}$. Por voltametría cíclica es factible conocer, en un experimento sencillo, los potenciales redox de las distintas especies que son accesibles por oxidación y reducción y tener además una idea del carácter más o menos reversible de cada proceso. Los métodos electroquímicos van un poco más allá, haciendo posible extender la exploración espectroscópica a las distintas especies relacionadas por vía redox, además de que permite confirmar la estabilidad de las mismas y verificar el número de electrones involucrados en cada proceso.

Los cálculos teóricos basados en DFT brindaron una asistencia muy valiosa tanto en la elucidación estructural por RMN como en la interpretación de la espectroscopia UV-vis y de los resultados cinéticos y electroquímicos, demostrando ser un recurso teórico de gran ayuda que se complementa muy bien con las demás metodologías experimentales.

Presentadas estas herramientas básicas en el estudio de nitrosilos metálicos, se propone recorrer en los capítulos siguientes, el estudio de sistemas nitrosilados más complejos en donde el foco estará puesto en la evaluación de la estructura electrónica a través de las metodologías introducidas en este capítulo y otras adicionales que serán presentadas oportunamente.

1.10 Sección experimental

1.10.1 Preparación de los compuestos

1.10.1.1 Materiales y métodos

El reactivo $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fue provisto por Johnson Matthey. Los compuestos *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dms})_4$ ^{37,38} 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam)³⁴ y *N*-(2-metilpiridil)cyclam (L^{py})³⁶ fueron preparados en base a procedimientos previamente publicados en la literatura. Los reactivos, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,5,8,12 tetraazadodecano, gioxal y 2-clorometilpiridina fueron comprados en Sigma-Aldrich Co. y se utilizaron tal como se suministraron. Todos los solventes empleados fueron de calidad analítica y, en los casos en los que fue necesario, se secaron y se destilaron siguiendo técnicas estándar.⁸⁷ Las manipulaciones que requirieron de atmósfera inerte se realizaron utilizando una línea de vacío y técnicas de Schlenk.

Para la caracterización de los compuestos sintetizados se utilizó el siguiente instrumental:

Los datos correspondientes al microanálisis de C, H y N fueron obtenidos con un analizador Carlo Erba EA 1108.

Los espectros UV-vis se registraron con espectrofotómetros de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453 ó HP8452A, dependiendo de la disponibilidad de estos equipos.

Las medidas de espectroscopia IR se realizaron en pastillas de KBr utilizando alternativamente espectrofotómetros FT Nicolet 150P o Thermo Nicolet AVATAR 320, según la disponibilidad de estos equipos.

La adquisición de los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se realizó con un espectrómetro Bruker AM 500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ^1H . En el caso de las señales de los protones piridínicos se informa sólo la multiplicidad que surge de los acoplamientos más grandes. Los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados⁸⁸.

1.10.1.2 Síntesis de los compuestos

1.10.1.2.1 Síntesis de *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$

La preparación de esta especie se realizó en base al procedimiento reportado en la Referencia 38. Se disuelven 5.33 g (20.40 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de dimetilsulfóxido (Riedel-de Haën). La pureza de este solvente resulta crucial para el éxito de esta síntesis, principalmente en lo que respecta a su contenido de agua, por lo que se recomienda utilizar dimetilsulfóxido de buena calidad. La solución obtenida se refluxa durante 15 minutos, se enfría a temperatura ambiente y se evapora el solvente hasta reducir el volumen a la mitad obteniéndose una suspensión espesa de color naranja amarronado. Esta suspensión se enfría a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ en un baño de $\text{N}_2(\text{l})/\text{etanol}$, se agregan 100 mL de acetona y se filtra por medio de un embudo fritado N° 3. Luego de lavar con acetona fría, éter etílico y secar en vacío durante varias horas se obtienen 4.70 g (9.70 mmol) de un sólido amarillo. Por enfriamiento del filtrado obtenido anteriormente es posible obtener 2.52 g (5.20 mmol) de una segunda fracción de compuesto. Rendimiento global: 73%.

1.10.1.2.2 Síntesis de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam)

Este compuesto se preparó siguiendo los lineamientos sintéticos descritos en la Referencia 34. Se disuelven 53.5 g (0.146 mol) de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 390 mL de agua obteniéndose una solución de color verde esmeralda. Con agitación constante y lentamente se agregan 27.1 g (0.156 mol) de 1,5,8,12-tetraazadodecano (94%). La solución cambia de color verde a bordó oscuro. La reacción que ocurre en esta etapa es levemente exotérmica por lo que se recomienda colocar la mezcla en baño de hielo al finalizar el agregado de la poliamina. Con el tiempo, y por efecto de la disminución de temperatura, el color de la solución parece cambiar del bordó al violeta oscuro,

efecto que se revierte cuando la solución vuelve a temperatura ambiente. Posteriormente se agregan 22.5 mL (0.196 mol) de glioxal (solución al 40 % en agua) a lo largo de 10 minutos, con agitación constante y en baño de hielo. Finalizado este agregado, la mezcla se retira del baño de hielo y se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 4 horas. Se obtiene así una solución de color rojo amarronado.

El paso siguiente consiste en agregar 11 g (0.291 mol) de NaBH_4 . Este agregado se hace muy lentamente, a razón de *ca.* 325 mg de reductor cada 3-4 minutos (durante un tiempo total de 2 horas). Es importante hacer este agregado lentamente para evitar el derrame de la abundante espuma que se forma como consecuencia de la evolución de $\text{H}_2(\text{g})$. (Precaución: el $\text{H}_2(\text{g})$ es inflamable, se debe trabajar bajo campana de gases y en ausencia de fuentes de ignición). A continuación se procede a calentar la mezcla en baño de agua a 90 °C a fin de eliminar el $\text{H}_2(\text{g})$ disuelto. Como consecuencia de la reducción con NaBH_4 se obtiene una suspensión negra debido a la reducción parcial del Ni^{2+} a Ni metálico. Para eliminarlo se filtra en caliente utilizando un filtro desarmable provisto de una membrana de nitrato de celulosa de 50 mm de diámetro y 45 μm de tamaño de poro. Es aconsejable evitar el uso de embudos fritados debido a que el sólido negro de Ni^0 es muy fino y tiende a incluirse en los poros, siendo dificultosa su posterior limpieza. Se obtiene así un filtrado color naranja rojizo oscuro y un sólido negro muy fino retenido en el filtro que puede llegar a contener, además de Ni^0 , cantidades variables de un sólido naranja cristalino que se insolubiliza a partir de las aguas madres durante la filtración como consecuencia del enfriamiento de la solución.

Este sólido naranja no es otra cosa que el complejo $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ y se recupera por redisolución, pasando agua muy caliente a través del filtro. Estas aguas de lavado se reúnen con el filtrado obtenido inicialmente y se trasvasa a un balón de 2 L. En caliente (*ca.* 80°C) y con agitación vigorosa, se añaden 29 g (0.590 mol) de NaCN en varias porciones. Este agregado conduce a la formación de una suspensión de color rosado que va aumentando su viscosidad, pasando por un punto máximo en el que tiene una consistencia muy espesa, hasta finalmente dar una suspensión de menor viscosidad. Esta mezcla se refluja durante 2 horas y se deja enfriar. Se agregan 15 g de NaOH y se concentra por evaporación rotatoria hasta obtener un residuo pastoso de color rosado. Esta pasta se pasa a un embudo fritado grande y se lava exhaustivamente con cloroformo. Es posible monitorear el grado de recuperación de cyclam en la fase líquida sembrando una gota en una placa de sílica para cromatografía en capa delgada y revelando con una solución metanólica de CuSO_4 . La presencia de cyclam se evidencia por la aparición de una mancha rosada. Finalizada la extracción se obtiene una mezcla constituida por dos fases, una acuosa y otra orgánica, las cuales son separadas por medio de una ampolla de decantación. La fase acuosa se trata varias veces con cloroformo para extraer el cyclam disuelto en ella. Estos extractos y la fase orgánica

nica separada anteriormente se reúnen, se secan con Na_2SO_4 y se llevan a sequedad por evaporación rotatoria del solvente. Se obtiene un residuo sólido blanco ligeramente amarronado que se purifica por recristalización de dimetilformamida. Se disuelve el sólido a razón de 5 g / 50 mL de dimetilformamida a 120 °C y se deja enfriar a temperatura ambiente lo mas lentamente posible. Se obtiene un sólido blanco cristalino en forma de agujas largas que se recoge por filtración, se lava primero con dimetilformamida, luego con éter etílico y se seca en desecador al vacío hasta peso constante. Se obtienen 14.9 g (0.075 mol) de producto puro. Rendimiento: 51 %.

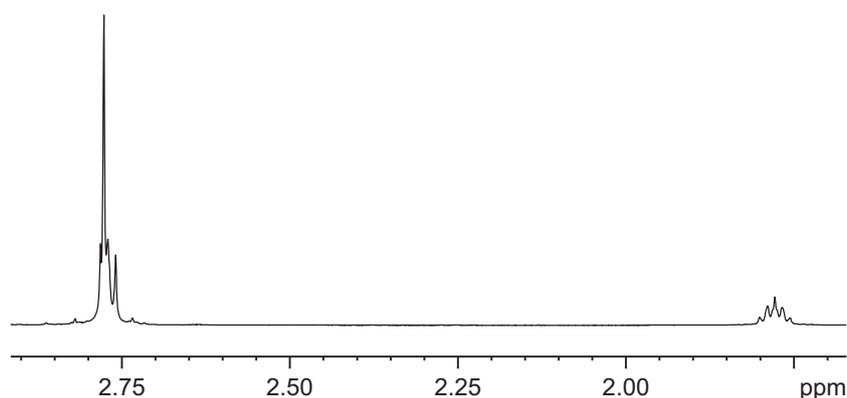


Figura 1.35. Espectro de RMN- ^1H de cyclam en CD_3Cl

1.10.1.2.3 Síntesis de *N*-(2-metilpiridil) cyclam · 4HCl

La síntesis de este ligando se realizó según la metodología descrita en la Referencia 36. Se arma un equipo que consta de un balón de 3 bocas provisto de una ampolla de presión compensada, una llave para entrada de N_2 y un termómetro. Todos los agregados de reactivos se hacen contra corriente de $\text{N}_2(\text{g})$ para evitar la entrada de humedad del ambiente al sistema. Se carga el balón con 2.5 g (12.5 mmol) de cyclam y luego con 63 mL de dimetilformamida previamente seca con tamices moleculares 3Å y destilada a presión reducida.⁸⁷ Esta mezcla se calienta con manta calefactora y agitación constante hasta llegar a aproximadamente 115 °C. A esta temperatura se produce la solubilización del cyclam en la dimetilformamida. A continuación se carga la ampolla de presión compensada con un solución de 0.41 g (2.5 mmol) de 2-clorometilpiridina · HCl en 2.5 mL de dimetilformamida seca. Esta solución se agrega muy lentamente (a lo largo de aproximadamente 1 hora) sobre la solución de cyclam a 115 °C con agitación vigorosa. Se deja reaccionar a esta temperatura, con agitación constante, durante 2 horas adicionales. Al cabo de este tiempo, se interrumpe el calentamiento y se deja enfriar a temperatura ambiente observándo-

se la insolubilización del exceso de cyclam, el cual se recupera por filtración y se purifica para su reutilización.

El filtrado, de color amarillo tenue, se concentra por eliminación de la dimetilformamida en evaporador rotatorio hasta llegar a un volumen aproximado de 15 mL. Se ajusta el pH de esta solución a 12 por agregado de NaOH 2 M y se efectúan 10 extracciones de 15 mL cada una con cloroformo. Los extractos orgánicos se juntan, se secan con MgSO₄ anhidro y se elimina el cloroformo por evaporación rotatoria hasta obtener un residuo aceitoso. Este aceite se disuelve en 5 mL de etanol absoluto y se agrega HCl 37 % gota a gota y con agitación constante hasta observar la precipitación de un sólido de color blanco ligeramente amarronado. La suspensión así obtenida se deja en agitación durante 48 horas, se filtra en frío con un embudo fritado y el sólido retenido en el filtro se lava varias veces con éter etílico y se seca en línea de vacío. Se obtienen 655 mg (1.24 mmol) de un producto que corresponde a la fórmula C₁₆H₂₉N₅·4HCl·5H₂O.³⁶ Rendimiento: 50 %

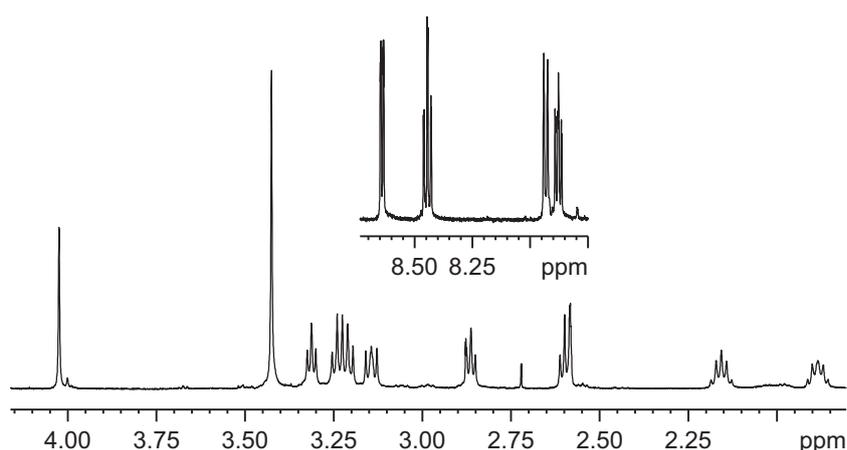


Figura 1.36. Espectro de RMN-¹H del ligando L^{py} en D₂O

1.10.1.2.4 Síntesis de *cis*-[Ru(L^{py})(NO)](PF₆)₃ (1³⁺)

En primer lugar se procede a obtener el ligando *N*-(2-metilpiridil) cyclam (L^{py}) como base libre a partir del clorhidrato sintetizado en 1.10.1.2.3. El procedimiento consiste en hacer una extracción con cloroformo de una solución acuosa del clorhidrato previamente alcalinizada a pH 12 con NaOH. Los extractos orgánicos se secan con MgSO₄ anh., se filtran y se concentran por evaporación rotatoria hasta sequedad obteniéndose un residuo incoloro muy viscoso. La eliminación del solvente se completa por medio de una línea de vacío. Se agregan 170 mg (0.35 mmol) de *cis*-RuCl₂(dmsol)₄ a 35 mL de una solución etanólica conteniendo 102.6 mg (0.35 mmol) de L^{py} (base libre) bajo atmósfera de argón. La solución obtenida se refluja durante 4 horas tomando un color

naranja muy oscuro. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se agregan 0.50 g (7.2 mmol) de NaNO_2 y se refluja por 5 horas más. Al cabo de este tiempo y luego de dejar enfriar se trata la mezcla con 6.5 mL de HCl 6 M y se reduce el volumen hasta unos pocos mililitros por destilación al vacío. El agregado de 5 mL de solución acuosa saturada de NH_4PF_6 induce la precipitación de 300 mg de un sólido microcristalino de color marrón. Este sólido se purifica por difusión lenta de éter etílico en una solución de acetonitrilo dando lugar a 155 mg (0.18 mmol) de producto analíticamente puro. Rendimiento: 52 %

Análisis elemental Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{F}_{18}\text{N}_6\text{OP}_3\text{Ru}$ (PM = $857.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 22.41; H, 3.41; N, 9.80%. Experimental: C, 22.2; H, 3.6; N, 9.7%

RMN- ^1H : δ_{H} (CD_3CN): Protones aromáticos, 8.59 (1H, d), 8.36 (1H, t), 7.89 (1H, d), 7.85 (1H, t). Protones amínicos, 9.70 (1H), 9.33 (1H), 6.91 (1H) se observan como señales anchas. Protones alifáticos, 5.10 (1H, d), 4.88 (1H, d), 3.83 (1H), 3.72 (3H), 3.38 (1H), 3.31 (4H), 3.18 (1H), 3.09 (1H), 2.99 (1H), 2.89 (1H), 2.77 (1H), 2.54 (1H), 2.37 (1H), 2.33 (1H), 2.23 (1H) parcialmente cubierta por la señal del solvente, 2.09 (1H), 2.02 (1H). No se informa la multiplicidad de las señales debido a la complejidad del patrón de acoplamientos (Figura 1.5)

RMN- ^{13}C : δ_{C} (CD_3CN): Carbonos aromáticos, 161.8, 153.9, 144.9, 128.1, 124.9. Carbonos alifáticos, 73.6, 65.2, 60.0, 58.2, 56.2, 54.0, 51.0, 50.7, 48.1, 26.6, 23.3. (Figura 1.8)

FTIR (KBr): $\nu_{\text{NO}} = 1917 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 1.20)

UV-vis (CH_3CN): 232 nm ($6475 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 258 nm ($4900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 317 nm sh ($420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 350 nm sh ($180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 445 nm ($40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); UV-vis (H_2O , pH 2): 236 nm ($5770 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 257 nm ($4660 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 313 nm sh ($335 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 355 nm sh ($110 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 450 nm ($40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Figura 1.21)

1.10.2 Espectroscopia de RMN

1.10.2.1 Materiales, métodos e instrumentación

Los espectros de RMN se midieron en un espectrómetro Bruker AM500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ^1H , utilizando una sonda equipada con gradientes de campo magnético en el eje z . Todos los datos se registraron a una temperatura de 298 K en tubos de 5.00 mm de diámetro interno y se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados.⁸⁸ En todos los casos la concentración de 1^{3+} fue *ca.* 10 mM. Para la determinación del espectro de RMN- ^1H en D_2O , la solución de 1^{3+} se acidificó previamente con DCl con el fin de evitar la conversión ácido-base del nitrosilo en la especie nitro derivada (Véase la Sección 1.7).

Los solventes deuterados utilizados se compraron en Sigma-Aldrich Co. Los espectros de RMN- ^1H se registraron sobre un ancho espectral de 7.9 kHz (15.9 ppm). El espectro de RMN- ^{13}C se registró con un ancho espectral de 29.8 kHz (236.6 ppm). Los espectros de RMN 2D se obtuvieron utilizando secuencias de pulso estándar. Los datos del espectro 2D HSQC [^1H , ^{13}C] fueron adquiridos con anchos espectrales de 5.3 kHz (10.6 ppm) en ^1H y 24.1 kHz (192 ppm) en ^{13}C . El experimento 2D COSY se registró con un ancho espectral de 5.3 kHz (10.6 ppm). El espectro 2D [^1H , ^1H] NOESY se midió con un ancho espectral de 5.1 kHz (10.2 ppm) en ^1H en ambas dimensiones con un tiempo de mezcla de 300 ms.

En todos los casos los espectros de RMN 1D y 2D se procesaron con el programa comercial TOPSPIN, versión 2.0.b (Bruker). La simulación de multipletes en base a constantes de acoplamiento determinadas experimentalmente y descripta en la Sección 1.3.1 se realizó con el programa ADC Labs, versión 4.56 (Advanced Chemistry Development Inc.)

1.10.2.2 Breve descripción de los experimentos de RMN 2D

1.10.2.2.1 COSY (CORrelated SpectroscopY)

Fue el primer experimento de RMN 2D, propuesto por el físico belga Jean Jeener en el año 1971 y desarrollado posteriormente por otros autores.^{40,41} El espectro COSY presenta, además de los picos sobre la diagonal, picos fuera de la diagonal y distribuidos simétricamente respecto a ésta, conocidos como picos cruzados, que son consecuencia de la transferencia de magnetización entre espines acoplados escalarmente, es decir acoplados a través de la unión química entre los núcleos. Este tipo de experimento permite establecer conectividades entre protones que están vinculados por enlaces químicos.

1.10.2.2.2 HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence)

Se trata de un experimento de resonancia magnética nuclear ideado en 1980 por Geoffrey Bodenhausen and D. J. Ruben.³⁹ Se obtiene un espectro bidimensional con un eje para ^1H y otro eje para algún heteronúcleo, siendo los más comunes ^{13}C o ^{15}N . El espectro muestra un pico cruzado para cada protón unido al heteronúcleo en cuestión. Así, si se conoce el desplazamiento químico de un protón determinado, es posible conocer el desplazamiento químico del heteronúcleo al que está directamente unido, y viceversa.

1.10.2.2.3 NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)

Esta técnica de RMN está basada en el efecto nOe (nuclear Overhauser effect) el cual involucra procesos de relajación a través de la interacción dipolar directa de los espines nucleares.⁴⁵

Juega un papel muy importante en la determinación de estructuras tridimensionales por RMN porque en este tipo de experimentos se obtiene información acerca de las distancias entre protones próximos en el espacio.⁴⁶ Cada pico cruzado fuera de la diagonal conecta protones que están espacialmente cerca, independientemente de si además están conectados, ó no, a través de enlaces químicos. En este sentido debe tenerse en cuenta que el espectro NOESY puede incluir entre sus picos cruzados, aquellos que también aparecen en el espectro COSY.

1.10.2.3 Determinación de la especificidad geminal CH_2 mediante $^2J_{\text{HH}}$ y $^3J_{\text{HH}}$.

El siguiente caso ilustra la metodología utilizada para la asignación específica de cada uno de los pares de protones geminales CH_2 del esqueleto macrocíclico. El análisis se centrará, a modo de ejemplo, en el par de protones geminales $\text{H}_{10\text{a}}$ y $\text{H}_{10\text{b}}$ con resonancias en 2.89 y 3.73 ppm, respectivamente. En la Figura 1.37a se muestran estos protones y sus vecinos más inmediatos.

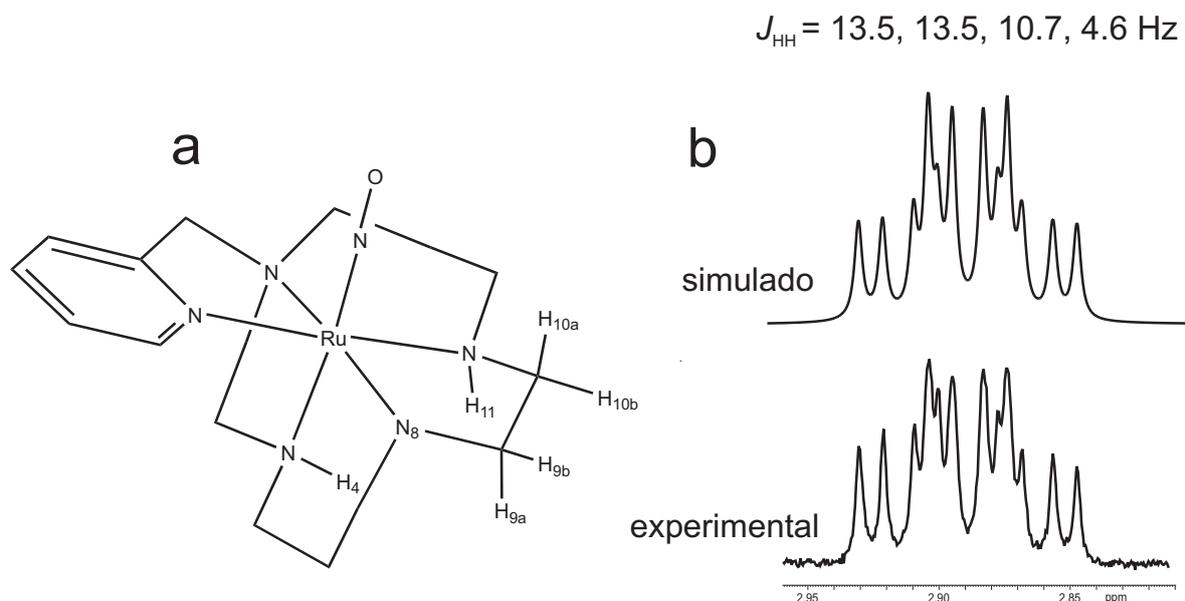


Figura 1.37. (a) Protones $\text{H}_{10\text{a}}$ y $\text{H}_{10\text{b}}$ en 1^{3+} y sus vecinos más inmediatos. (b) Multipletes experimental y simulado correspondiente a $\text{H}_{10\text{a}}$ y los valores de J_{HH} que surgen de su análisis

El primer paso consiste en deducir las constantes de acoplamiento escalar $^2J_{\text{HH}}$ y $^3J_{\text{HH}}$ para la señal a 2.89 ppm mediante la aplicación de un protocolo sistemático que permite obtener el conjunto completo de constantes a partir del análisis del multiplete de primer orden correspondiente a la señal.⁸⁹ Los valores de J obtenidos se muestran en la Figura 1.37b junto con la simulación del multiplete generada a partir de dichos valores por medio del programa comercial ACD Labs (Advanced Chemistry Development Inc.). En un segundo paso estos valores de J se analizan en base a su magnitud. Teniendo en cuenta que para el acoplamiento $^2J_{\text{HH}}$ (acoplamiento geminal) se es-

peran valores grandes (normalmente entre 12 y 18 Hz),^{90,91} se asigna una de las constantes de 13.5 Hz al acoplamiento escalar $H_{10a}-H_{10b}$.

Queda por analizar ahora el acoplamiento de estos protones con sus vecinos inmediatos (acoplamiento vecinal). Para ello se tiene en cuenta la relación existente entre la magnitud de la interacción escalar (dada por ${}^3J_{HH}$) y el ángulo diedro “ Φ ” formado por los enlaces $H-X-X-H$ y que viene descrita por la ecuación de Karplus,^{42,43} según la cual las interacciones de tipo axial-axial ($\Phi \approx 180^\circ$) son las que dan lugar a acoplamientos mas intensos (Figura 1.38a).

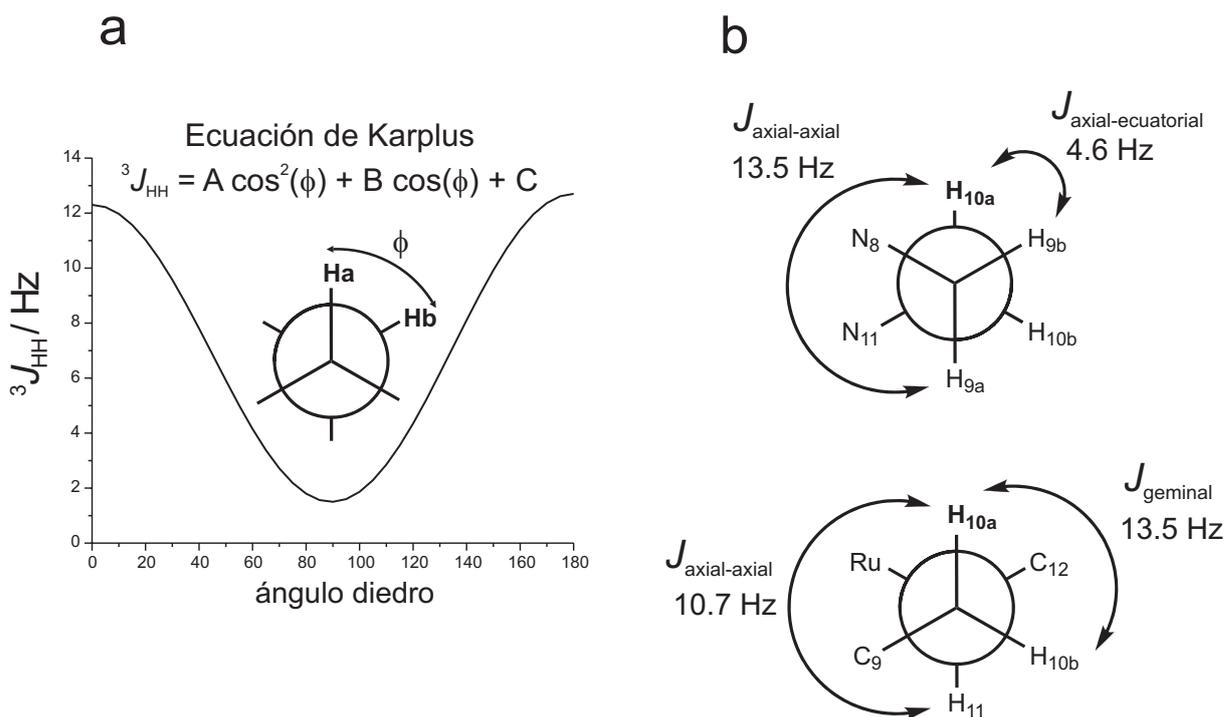


Figura 1.38. (a) Relación entre ${}^3J_{HH}$ y el ángulo diedro H-C-C-H dada por la ecuación de Karplus. (b) Asignación de las constantes de acoplamiento observadas en el protón H_{10a}

Esto permite asignar las constantes de valores 13.5 y 10.7 Hz al acoplamiento del protón H_{10a} con sus vecinos H_{9a} y H_{11} respectivamente (Figura 1.38b). Cabe aclarar en este caso, que el valor 10.7 Hz se asigna al acoplamiento $H_{10a}-H_{11}$ en base a que se han observado valores similares (*ca.* 10-11 Hz) en los otros casos en los que participan protones amínicos (H_4 y H_8) y en que, para acoplamientos de este tipo ($H_{\text{axial}}-C-N-H_{\text{axial}}$), se esperan valores que están en ese orden de magnitud.^{92,93} Por último, la constante de 4.6 Hz se asigna al acoplamiento axial-ecuatorial ($\Phi \approx 60^\circ$) entre H_{10a} y H_{9b} . En resumen, este procedimiento permite establecer que la resonancia a 2.89 ppm, cuya señal se encuentra partida por tres constantes de acoplamiento grandes (>10 ppm), corresponde a un protón en posición axial (H_{10a}). Por descarte, se infiere que la señal a 3.73 ppm se origina en su compañero geminal en posición ecuatorial (H_{10b}), aunque es posible confirmar

esta asignación haciendo el mismo análisis que para H_{10a} y observando que esta señal se encuentra afectada por sólo una constante de acoplamiento grande (13.5 Hz) y que es, obviamente, la que corresponde a la interacción geminal con H_{10a} .

La aplicación de este esquema de trabajo sobre el resto de las señales correspondientes a los protones metilénicos permite discriminar si su orientación es axial ó ecuatorial.

1.10.3 Espectroscopia vibracional

Las medidas de espectroscopia IR fueron realizadas en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet AVATAR 320.

1.10.4 Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos se registraron en espectrofotómetros de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453 (rango 190–1100 nm) o HP8452A (rango 190–820 nm) según su disponibilidad. En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico provistas de tapa a rosca de cierre hermético. El acetonitrilo utilizado como solvente es anhidro y fue provisto por Sigma-Aldrich Co. Para las medidas en solvente acuoso se utilizó agua monodestilada.

1.10.5 Adición nucleofílica de OH^- al NO coordinado.

1.10.5.1 Medidas de equilibrio

Se prepararon soluciones de pH regulado a valores de 4.75, 6.00, 6.25, 6.50, 6.75, 7.25, 7.50, 7.75, 8.25, 8.50, 8.75, 9.00, 9.25, 9.50, 9.75 y 10.00, todas ellas a una fuerza iónica $I = 1$ M NaCl. Se utilizaron buffers basados en los pares ácido-base $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pH} = 4.75$), $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($6.25 \leq \text{pH} \leq 8.25$) y $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{B}(\text{OH})_3$ ($\text{pH} > 8.25$) a una concentración 0.33 M para los dos primeros pares y 0.066 M para el último.

Se cargaron 16 tubos de vidrio con una capacidad aproximada de 10 mL y provistos de tapa a rosca con:

990 μL de cada una de las soluciones de pH conocido.

10 μL de una solución de NaNO_2 0.5 M

1000 μL de una solución de $\mathbf{1}^{3+}$ 1.02×10^{-4} M en HCl 10^{-2} M, $I = 1$ M NaCl

El agregado de la solución de NaNO_2 tiene por finalidad reprimir la eventual disociación de NO^{2-} en la especie nitro derivada $\mathbf{2}^+$ que se forma a partir de $\mathbf{1}^{3+}$ como consecuencia de la reacción ácido-base.

Las soluciones se colocaron en un baño termostático (Lauda RC6) a $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ y se dejaron equilibrar durante 20 hs. Luego de este tiempo se midió un espectro UV-vis y el pH de cada una de las soluciones. El blanco de absorbancia se midió sobre una solución de NaCl 1 M

Los tubos se dejaron en el baño termostático durante 20 hs más y se volvió a repetir la medición de espectros y de pH con el fin de evaluar si las primeras 20 hs de equilibrio fueron suficientes. No se observaron cambios espectrales respecto de la primera medición con lo cual se concluyó que las primeras 20 hs bastaron para alcanzar el equilibrio.

Los espectros UV-vis se midieron utilizando una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8452A. La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL .

El valor de la constante de equilibrio se determinó mediante el análisis factorial de los espectros UV-vis en función del pH.⁷⁴⁻⁷⁷

1.10.5.2 Medidas cinéticas

Las medidas de cinética de adición de OH^- al complejo $\mathbf{1}^{3+}$ para dar la especie $\mathbf{2}^+$ se realizaron bajo condiciones de pseudo primer orden a una fuerza iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl) utilizando la técnica de “stopped flow” mediante el mezclado de volúmenes iguales de una solución de $\mathbf{1}^{3+}$ $8.75 \times 10^{-5} \text{ M}$ (en HCl 10^{-4} M , $I = 1 \text{ M}$ NaCl) y de una solución buffer de pH 9.16 preparada utilizando el par ácido/base $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{B}(\text{OH})_3$ a una concentración total 0.066 M, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). Todas las soluciones se prepararon con agua monodestilada.

Las mediciones se realizaron en un equipo de Stopped Flow Hi Tech PQ/SF-53 acoplado a un osciloscopio digital USB-Instruments DS1M12 de 12 bits de resolución, termostatzado a través de su conexión a un termostato Lauda RC6. Los cambios espectrales que acompañan la reacción se siguieron a la longitud de onda correspondiente a la banda MLCT $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$ a 474 nm. La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL . La temperatura fue monitoreada *in situ* por medio de un elemento termistor conectado a un multímetro digital. La curva de calibración del mismo se realizó entre 10 y 50 $^\circ\text{C}$ utilizando como referencia un termómetro digital Lauda. Finalizada la cinética se midió el pH de la solución a la salida de la purga de la línea de flujo.

En todas los intentos realizados la reacción se completó en una escala de tiempo menor a la resolución temporal del equipo utilizado imposibilitando la obtención de datos numéricos para su posterior análisis (Véase la discusión de la Sección 1.7.2)

1.10.5.3 Estimación de K_{pi} mediante el modelo de Eigen y Fuoss.

La constante de formación de par iónico se estimó de acuerdo al modelo de Eigen y Fuoss.⁷³ Se consideró una temperatura $T = 298$ K y una fuerza iónica $I = 1$ M, que son las condiciones en las que intentó determinar la constante cinética de adición de OH^- .

La utilización del modelo implica dar un valor para la distancia entre los iones que forman el par de encuentro r_{12} , bajo la suposición de que poseen forma esférica. Esta distancia se considera equivalente a la suma de sus radios.

$$r_{12} = r_1 + r_2$$

en donde r_1 es el radio correspondiente a la especie $\mathbf{1}^{3+}$ y r_2 denota el radio del ión OH^- .

Aunque la forma molecular de la especie $\mathbf{1}^{3+}$ se aparta de la forma perfectamente esférica requerida por el modelo y esta desviación constituye quizás una de las principales fuentes de error en el cálculo de K_{pi} , la utilización de este modelo constituye la mejor aproximación que se ha podido dar a este problema en el presente trabajo.

El radio r_1 correspondiente a $\mathbf{1}^{3+}$ se determinó como el radio de una esfera cuyo volumen equivale al volumen molecular de esta especie calculado por DFT a la geometría optimizada en el vacío. En esta aproximación computacional se utiliza el keyword “volume” implementado en *Gaussian 03* según el cual el volumen molecular queda definido como el volumen encerrado por un contorno de isodensidad de 0.001 electrones/bohr³.⁹⁴ Para el caso de la determinación del radio del anión OH^- (r_2), si bien se reporta en la literatura⁹⁵ un valor de 1.4 Å, por una cuestión de consistencia interna se dio preferencia al valor estimado utilizando la misma metodología computacional que conduce a los valores de r_1 .

En la Tabla 1.8 se informa el valor de K_{pi} obtenido y los parámetros utilizados en la aplicación del modelo.

Tabla 1.8. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valor de K_{pi} estimado ($I = 1$ M, $T = 298$ K)

Especie	Carga	Volumen DFT /cm ³ mol ⁻¹	r /Å	K_{pi} (M ⁻¹)
$\mathbf{1}^{3+}$	+3	210	4.36	1.9 ± 0.1
OH^-	-1	18	1.91	

1.10.6 Electroquímica

1.10.6.1 Medidas de Voltametría Cíclica

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron con un potenciostato TEQ-03 y utilizando una celda estándar de tres electrodos⁹⁶ conformada por un electrodo de trabajo de carbono vítreo ($\varnothing = 3 \text{ mm}$), un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Se hicieron determinaciones en agua y en acetonitrilo. En solución acuosa se utilizó como electrolito soporte HClO_4 en concentración 0.1 M (que además provee el medio ácido adecuado para impedir la conversión del nitrosilo a la especie nitro) y como referencia se usó un electrodo comercial de Ag/AgCl, NaCl 3 M (BAS). En solvente orgánico se utilizó como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) en concentración 0.1 M y como referencia se usó un electrodo de alambre de Ag y ferroceno como estándar interno.⁹⁷

Para las medidas en solución acuosa se utilizó agua monodestilada. El acetonitrilo y los reactivos utilizados como electrolito soporte son de origen comercial y se utilizaron sin purificación previa.

La concentración de complejo en todos los casos fue *ca.* 1 mM. Las voltametrías cíclicas se registraron normalmente a una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} . Todos los potenciales redox informados están referenciados con respecto al electrodo de Ag/AgCl, NaCl 3 M (0.21 V versus NHE)

1.10.6.2 Medidas de espectroelectroquímica

Los experimentos de espectroelectroquímica se realizaron en la región UV-vis utilizando un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8453, un potenciostato TEQ-03 para el control del potencial aplicado y una celda construida a medida, provista de una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico y una camisa termostatizable. Se hicieron determinaciones en agua y en acetonitrilo utilizando como electrolitos soporte HClO_4 0.1 M y TBAPF_6 0.1 M, respectivamente. En todos los casos se usó como contraelectrodo un alambre de Pt y como electrodo de trabajo una malla del mismo metal. Se utilizaron dos electrodos de referencia diferentes dependiendo del solvente. Para las medidas en solución acuosa se usó un electrodo comercial de Ag/AgCl, NaCl 3 M (BAS) mientras que en medio orgánico se utilizó como referencia un electrodo de Ag/AgNO₃ (0.01M Ag⁺ en acetonitrilo). En ambos casos el sistema se mantuvo en condiciones anaeróbicas por medio de un burbujeo constante de N₂ durante todo el transcurso del experimento. Esto garantizó la exclusión de aire, además de proveer al sistema de la agitación mecánica necesaria para el establecimiento de condiciones de equilibrio. El control de la temperatura se hizo por medio de un termostato Lauda RC6 conectado a la camisa de refrigeración de la celda. Para las medidas en agua

se termostató a (25.0 ± 0.1) °C. En el caso de acetonitrilo, la mayor volatilidad de este solvente determinó la necesidad de trabajar a (-30 ± 1) °C con el fin de mantener constante el volumen de solución electrolizada. Para evitar la condensación de humedad ambiente sobre el sistema como consecuencia de la baja temperatura, se construyó un compartimiento a medida que contiene al portacubeta y que permite aislarlo por medio de un flujo constante de aire seco.

En un experimento de espectroelectroquímica típico se partió de una solución de $\mathbf{1}^{3+}$ y se comenzó aplicando durante un corto período de tiempo un potencial suficientemente negativo como para inducir circulación de carga en el electrodo de trabajo. Luego de este tiempo, se interrumpió la electrólisis, se permitió la homogeneización de la solución y simultáneamente se registraron un espectro electrónico y el valor del potencial espontáneo (potencial a circuito abierto) de la solución. Esta secuencia de pasos se repitió hasta alcanzar el estado de reducción deseado. La aplicación de este procedimiento en sentido inverso, es decir, en sentido anódico, permitió verificar la reversibilidad del proceso.

Por medio del análisis factorial de los datos obtenidos de esta manera se determinaron los valores de potencial redox y los espectros electrónicos de todas las especies presentes en solución. Este procedimiento consiste en un ajuste simultáneo a todas las longitudes de onda del espectro bajo la suposición de que las cuplas redox responden a la ecuación de Nernst.^{66,74-76}

1.10.7 Cálculos de estructura electrónica por DFT

Todos los cálculos de estructura electrónica realizados en este capítulo se basaron en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) utilizando el programa comercial *Gaussian 03*.⁹⁴ En todos los casos se utilizó el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ, la cual incluye un potencial efectivo para átomos pesados que la convierte en una base adecuada para la predicción de geometrías en compuestos de coordinación que contienen metales de transición de la segunda y tercera serie de la Tabla Periódica. Se utilizaron criterios de convergencia de 10^{-8} en unidades atómicas, tanto para la energía como para la matriz de densidad. Las optimizaciones de geometría se realizaron utilizando las opciones preestablecidas en el programa.

En los casos en los que se realizó una exploración de la superficie de energía potencial en búsqueda de varios posibles mínimos de energía, la naturaleza de los puntos estacionarios encontrados se estudió mediante el cálculo y posterior análisis de las frecuencias de vibración. La ausencia de frecuencias negativas permitió confirmar que las geometrías optimizadas corresponden, en todos los casos, a configuraciones estables en la superficie de energía potencial.

La interpretación y asignación de los espectros electrónicos se realizó con la ayuda de cálculos dependientes del tiempo (TD)DFT realizados a la geometría de equilibrio.

La visualización de los orbitales moleculares se efectuó con los programas GaussView 3.09 y Molekel 4.3.^{98,99} Las geometrías optimizadas por DFT se representaron utilizando el programa comercial Chem3D Ultra 10.0 (Cambridge Soft).

Capítulo 2

NC-Ru^{II}-CN-Ru^{II}-NO⁺

Sistemas binucleares de un Donor y un Aceptor

2.1 Introducción

Recientemente se ha reportado en la literatura la preparación y caracterización del compuesto binuclear *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₃ (py = piridina)(4³⁺).²¹ Este compuesto incorpora al fragmento {RuNO}⁶ en uno de sus centros, el cual se comporta como la parte aceptora en un sistema donador-aceptor (DA), asemejándose a un especie de valencia mixta y presentando una absorción intensa en la región visible del espectro electromagnético, que se asigna a un proceso de transferencia de carga que involucra al fragmento {(NC)Ru^{II}(py)₄(CN)} como donador y a la unidad {Ru^{II}(py)₄(NO)}³⁺ como aceptor.

En este capítulo se retoma el estudio de esta especie, enriqueciendo su caracterización a través de la determinación de su estructura por difracción de rayos X y mediante la realización de cálculos teóricos basados en DFT. Asimismo se presentan mejoras en las herramientas sintéticas que permiten, no sólo optimizar los rendimientos, si no que además hacen factible la introducción de dos tipos de piridina diferente en los centros de rutenio.

Se reporta así la síntesis y caracterización del compuesto nuevo *trans*-[(NC)Ru^{II}(MeOpy)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₃ (MeOpy = 4-metoxipiridina) (3³⁺), una especie análoga a 4³⁺ en la que se ha incorporado un fragmento donador más eficiente a través del reemplazo de py por MeOpy.

La experiencia previa en el grupo de trabajo en el estudio de otros sistemas DA sugiere que el análisis de la espectroscopia electrónica debería proveer valiosa información acerca del grado de acoplamiento electrónico en estas especies.²²⁴ Por lo tanto se incluyen en el presente capítulo los resultados de la aplicación de un modelo de dos estados, inspirado en el formalismo de Mulliken-Hush, para la interpretación de las bandas DACT en ambos compuestos.

Por otro lado, la espectroscopia de transferencia de carga donador-aceptor (DACT) en estos sistemas no es el único marcador de comunicación electrónica dado que la presencia de la unidad {RuNO}⁶ provee información experimental adicional acerca de la estructura electrónica del

fragmento.^{54,56} En particular, la espectroscopia vibracional (a través del análisis de las frecuencias de estiramiento ν_{NO}) y los datos provenientes de estudios de equilibrio y de cinética de reactividad electrofílica en 4^{3+} , han demostrado ser indicadores muy sensibles a los cambios redox en el fragmento remoto $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})_2\}$. Sin embargo los antecedentes sobre esta especie indican la imposibilidad de caracterizar cuantitativamente cuál es el impacto que tiene en la reactividad del NO^+ coordinado, la oxidación del fragmento donador a $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{py})_4(\text{CN})_2\}$, como consecuencia de que la reacción estaría acoplada a procesos redox de naturaleza irreversible que imposibilitan la determinación experimental. En este capítulo, la propuesta se centra en la evaluación del impacto que tiene en las propiedades de comunicación electrónica entre los fragmentos un cambio en el centro donador mucho más sutil, como lo es la sustitución de piridina por metoxipiridina.

2.2 Estrategia sintética

En esta sección se presentan los lineamientos que constituyen la estrategia sintética que ha posibilitado la preparación de los nitrosilos binucleares sobre los que trata este capítulo. Se describe la preparación de un compuesto nuevo, *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (3^{3+}) (py = piridina, MeOpy = 4-metoxipiridina), cuya síntesis está inspirada en la reportada previamente para el compuesto relacionado *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (4^{3+}) (Figura 2.1). La vía sintética empleada en la preparación de estas moléculas es de una gran versatilidad y abre la posibilidad de construir especies binucleares de fórmula general *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}_1)_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L}_2)_4(\text{NO})]^{3+}$ en donde L_1 y L_2 son piridinas con distinto patrón de sustitución con diferentes grupos donores y aceptores.

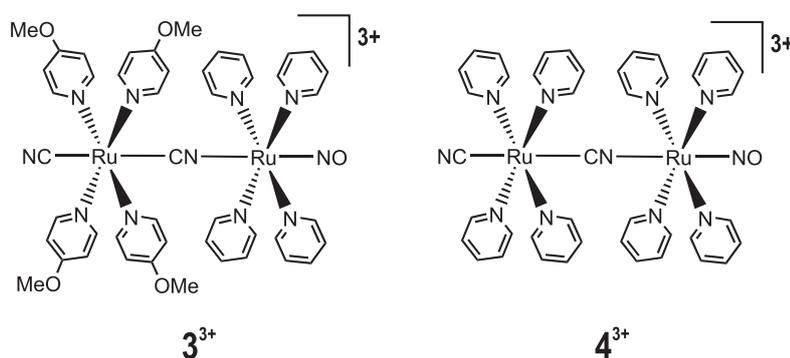


Figura 2.1. Nitrosilos binucleares *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (3^{3+}) y *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (4^{3+})

En primer lugar se hace una descripción de la familia de compuestos de Ru^{II} mononucleares que sirven de precursores sintéticos. Si bien se trata, en su mayoría, de sustancias que fueron ob-

tenidas de acuerdo a procedimientos publicados previamente en la literatura, se incluye en la Sección 2.10.1 una descripción experimental detallada de la preparación de todos los complejos sintetizados, ya sean nuevos o no, con la intención de que la experiencia ganada en tales procedimientos pueda ser aprovechada por cualquiera que eventualmente necesitara remitirse a esta tesis.

Posteriormente se describe la ruta sintética que conduce a la construcción de especies binucleares puenteadas por cianuro en base a la utilización de los precursores mononucleares preparados en primera instancia.

2.2.1 Precursores mononucleares basados en el fragmento $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{piridina})_4\}$

La metodología empleada en la síntesis de los compuestos que se presentan en este capítulo implica la utilización estratégica de una familia de precursores mononucleares de Ru^{II} como bloques constructivos en la edificación de estructuras de nuclearidad superior. Estos sintones mononucleares se basan en el fragmento $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{piridina})_4\}$ (en donde por piridina se entiende piridina en sí misma o alguna piridina C-sustituida) en el cual el plano ecuatorial está ocupado por 4 moléculas de piridina y en posición axial quedan disponibles dos sitios adicionales en donde la coordinación de dos moléculas de X, como por ejemplo Cl^- , NO_2^- y CN^- ,²² conduce a una familia de compuestos de fórmula general $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{piridina})_4\text{X}_2]^{n+}$ (Figura 2.2).

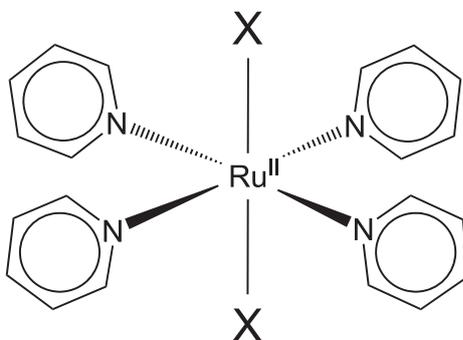


Figura 2.2. Fragmento $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^{2+}$

Los estudios de difracción de rayos X realizados sobre compuestos pertenecientes a esta familia de tetrapiridinas de Ru^{II} ^{22,101,102} revelan una característica estructural común que consiste en que los cuatro ligandos piridínicos pueden rotar en torno al enlace Ru-N_{py} y adoptar una configuración estable en donde cada una de las piridinas está rotada en la misma dirección respecto al plano determinado por los átomos RuN_4 dando como resultado una geometría que se asemeja a la disposición que tienen las aspas de una hélice (Figura 2.3)

Uno de los motivos que hace de estos precursores una opción sintética especialmente atractiva es que, al mismo tiempo que la unidad $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{piridina})_4\}^{2+}$ muestra una notable robustez

estructural, con cuatro moléculas de piridina muy inertes frente a la sustitución y con la propiedad de retener la configuración *trans* incluso bajo condiciones de reacción severas,^{22,23} las posiciones axiales son relativamente lábiles y por sustitución permiten la obtención de una amplia gama de derivados a partir de los cuales es posible, como se verá mas adelante, construir arreglos lineales de nuclearidad superior.

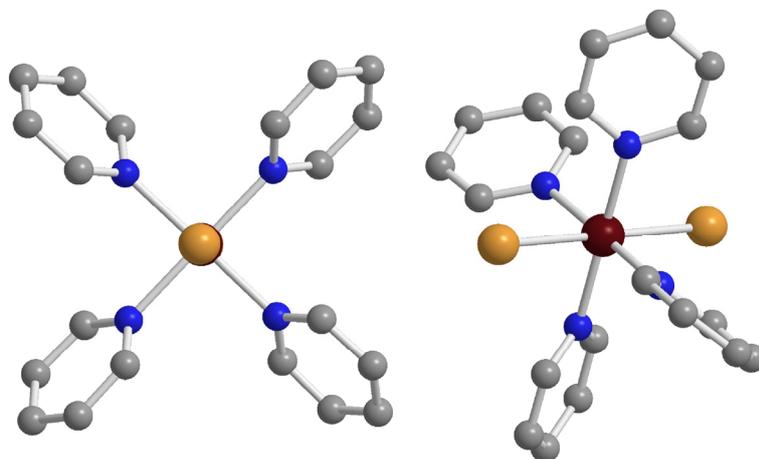


Figura 2.3. Distintas vistas de la disposición típicamente adoptada por las cuatro moléculas de piridina en el fragmento *trans*-{Ru(py)₄}, que se asemeja a las aspas de una hélice

La síntesis de estos monómeros utiliza como reactivo de partida el *cis*-Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄,^{37,38} una especie estable al aire y de fácil manipulación que resulta un precursor de Ru^{II} sumamente valioso y versátil en la obtención de compuestos monoméricos de rutenio. El reflujo de *cis*-Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄ con un exceso de piridina ó 4-metoxipiridina en solución etanólica da como únicos productos los compuestos *trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄³⁸ y *trans*-Ru^{II}Cl₂(MeOpy)₄² (MeOpy = 4-metoxipiridina), respectivamente (Figura 2.4).

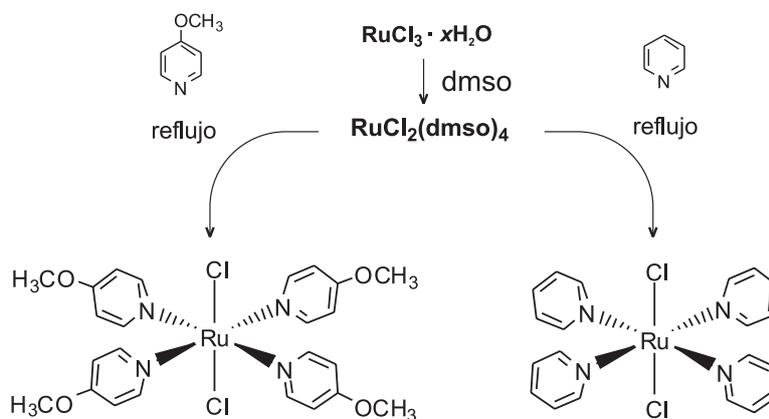


Figura 2.4. Síntesis de *trans*-Ru^{II}Cl₂(MeOpy)₄ y *trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄

La reacción de estos compuestos con un exceso de ión CN^- en metanol, da lugar a la sustitución del Cl^- obteniéndose $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{py})_4^{2+}$ y $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{MeOpy})_4$ (Figura 2.5).

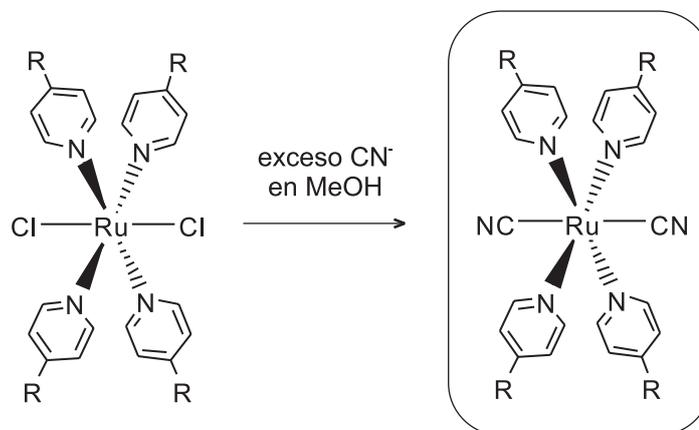


Figura 2.5. Síntesis de $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{MeOpy})_4$ ($\text{R} = \text{OCH}_3$) y $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{py})_4$ ($\text{R} = \text{H}$)

Las características únicas del fragmento $\text{trans-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{piridina})_4\}^{2+}$ en cuanto a su solidez estructural por un lado y la capacidad de unión a otras unidades mononucleares de Ru^{II} a través de puentes de cianuro por otro, convierten a estos dos diciano complejos en piezas clave en la estrategia sintética que se utilizará en la obtención de arreglos lineales estructuralmente bien definidos.

La otra pieza fundamental que completa el esquema sintético es un complejo nitrosilado (Figura 2.6) que se sintetiza en dos pasos por reacción de $\text{trans-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{py})_4$ con un exceso de ión NO_2^- para dar $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4$,²² que por reflujo en una mezcla de etanol y HCl concentrado conduce a $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$.²⁷

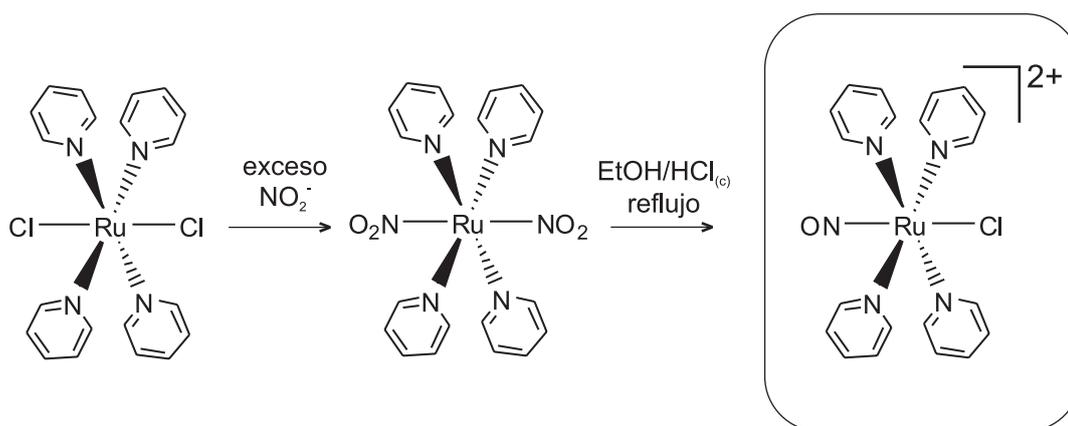


Figura 2.6. Síntesis de $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$

Por reacción con N_3^- en acetona se produce el ataque nucleofílico de la azida sobre el NO coordinado con el consecuente reemplazo del ligando nitrosilo produciendo en última instancia

N_2 , N_2O y un “solvento complejo” $trans-[Ru^{II}Cl(py)_4(Me_2CO)]^+$ en el que el grupo NO^+ ha sido reemplazado por una molécula de solvente, en este caso acetona (Figura 2.7).^{23,27}

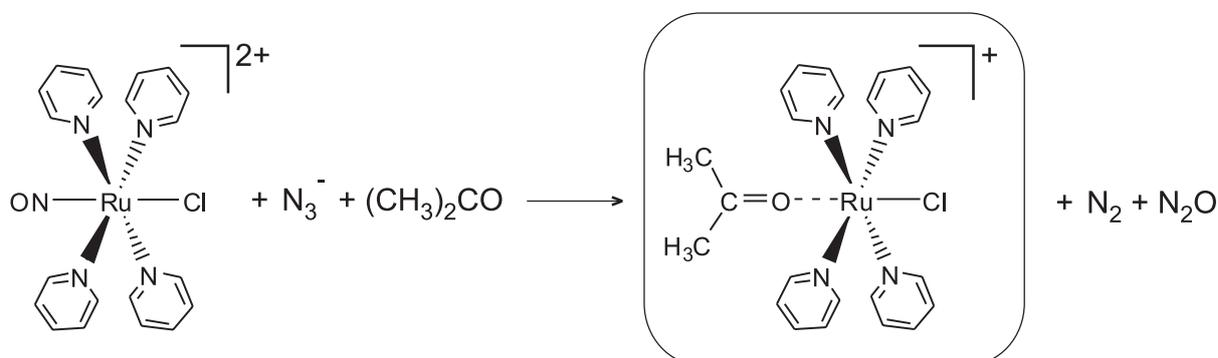


Figura 2.7. Preparación del solvento complejo $trans-[Ru^{II}Cl(py)_4(Me_2CO)]^+$

Este complejo posee dos ligandos axiales con reactividades bien diferenciadas que pueden ser sustituidos secuencialmente para generar derivados *trans* asimétricos (Figura 2.8). Bajo condiciones de reacción suaves, puede sustituir la molécula de acetona por otro ligando X y generar así compuestos de fórmula general $trans-[Ru^{II}Cl(py)_4X]^{n+}$, en los cuales la sustitución del Cl por otros ligandos Y amplía aún más el potencial sintético de este precursor.

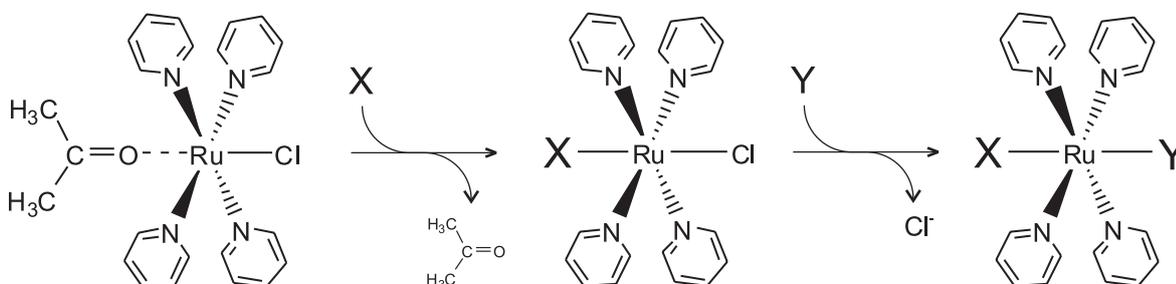


Figura 2.8. Sustitución otros ligandos en el solvento complejo $trans-[Ru^{II}Cl(py)_4(NO)]^{2+}$

2.2.2 Síntesis de los compuestos binucleares

Si el ligando X por el cual se sustituye la molécula de acetona en el solvento-complejo $trans-[Ru^{II}Cl(py)_4(Me_2CO)]^+$ es en particular el grupo nitrilo de un precursor cianurado (Figura 2.9), como por ejemplo los anteriormente descritos $trans-Ru^{II}(CN)_2(py)_4$ y $trans-Ru^{II}(CN)_2(MeOpy)_4$ es posible obtener arreglos diméricos en los cuales dos unidades $trans-\{Ru^{II}(piridina)_4\}^{2+}$ resultan vinculadas a través de un puente de CN^- conservándose la configuración *trans* en ambos centros y garantizándose el carácter lineal de la estructura formada.²³ De este modo la reacción del sol-

vento complejo con $trans\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{MeOpy})_4$ permite obtener la especie intermediaria $trans\text{-}[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$.

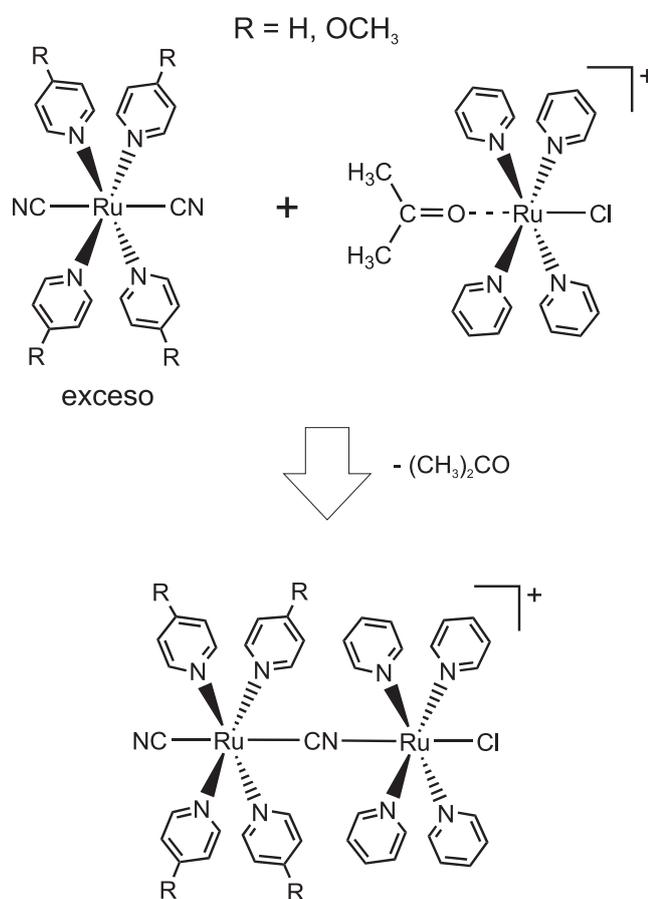


Figura 2.9. Reacción de acoplamiento entre los dos precursores claves en la construcción de los arreglos binucleares puenteados por CN presentados en este capítulo.

El hecho de que el compuesto diciano precursor tenga dos grupos nitrilo sobre los que puede tener lugar el acoplamiento del solvente complejo exige que la reacción sea conducida en presencia de un gran exceso (*ca.* 8 equivalentes) de $trans\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{MeOpy})_4$ para favorecer la coordinación en sólo una de estas dos posiciones y evitar la formación de especies de nuclearidad mas alta. La eliminación del exceso de diciano complejo es trivial gracias a la marcada insolubilidad de este monómero en acetonitrilo, pudiéndose separar el producto por disolución en este solvente.

La molécula binuclear obtenida posee en uno de sus extremos un ligando Cl^- que, como se anticipó anteriormente, puede ser sustituido por otros grupos sin que ello afecte a la otra posición terminal, la cual está ocupada por un ligando CN^- , muy inerte frente a la sustitución (Figura 2.10). En particular, es posible la incorporación de un grupo nitrosilo siguiendo un procedimiento que involucra un primer paso en el cual el dímero se trata con un exceso (*ca.* 50:1) de ión NO_2^- en

solución acuosa para dar la especie intermediaria $trans-[(NC)Ru^{II}(MeOpy)_4(\mu-CN)Ru^{II}(py)_4(NO_2)]^+$.

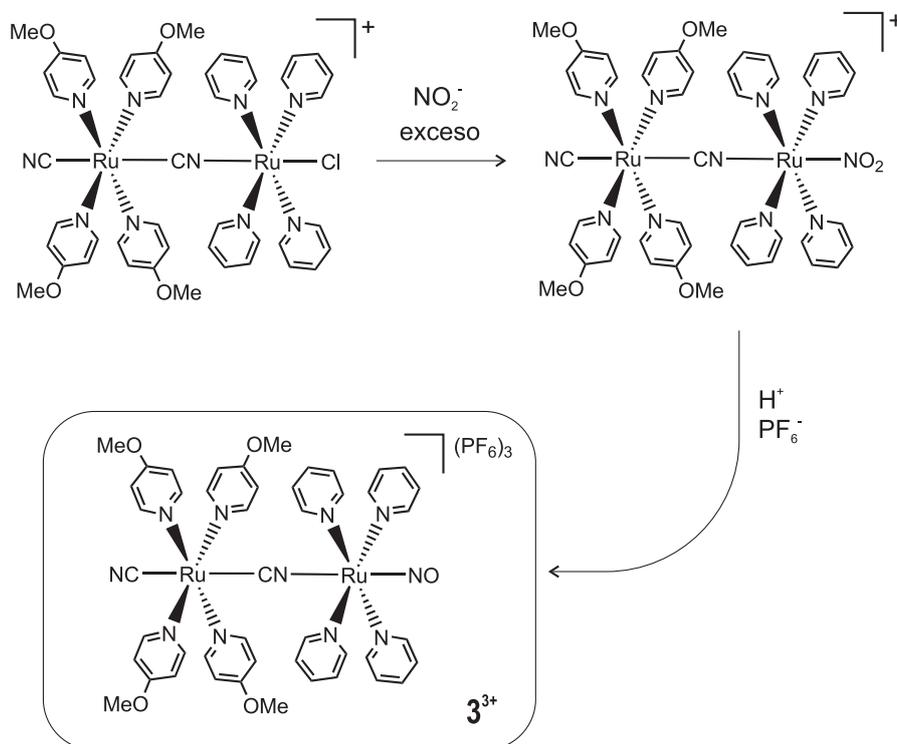


Figura 2.10. Última etapa en la síntesis de 3^{3+}

En una segunda instancia, la adición de ácido a una solución acuosa de este último compuesto seguida del agregado de NH_4PF_6 conduce al nuevo nitrosilo $trans-[(NC)Ru^{II}(MeOpy)_4(\mu-CN)Ru^{II}(py)_4(NO)](PF_6)_3$ (3^{3+}) con buen rendimiento.

La síntesis del compuesto 3^{3+} se inspira en la correspondiente a $trans-[(NC)Ru^{II}(py)_4(\mu-CN)Ru^{II}(py)_4(NO)](PF_6)_3$ (4^{3+}).^{21,100} Para aquellas determinaciones experimentales que involucran a la especie 4^{3+} , la misma se prepara a partir de un procedimiento inspirado en la de la literatura pero introduciendo algunas modificaciones que facilitan la síntesis. La reacción del solvento complejo con *ca.* 10 equivalentes de $trans-Ru^{II}(CN)_2(py)_4$ permite obtener el compuesto $trans-[(NC)Ru^{II}(py)_4(\mu-CN)Ru^{II}(py)_4Cl](PF_6)$.²³ En este caso las solubilidades del reactivo en exceso y del producto son comparables por lo que se hace necesario separarlos cromatográficamente. El tratamiento del dímero clorado con un exceso de ión NO_2^- en solución acuosa da lugar al complejo $trans-[(NC)Ru^{II}(py)_4(\mu-CN)Ru^{II}(py)_4(NO_2)](PF_6)$ aislado por primera vez en este trabajo de tesis. En un segundo paso, la reacción de este nitro complejo intermediario en medio ácido permite la incorporación del ligando nitrosilo para dar 4^{3+} el cual se precipita como sal de PF_6^- y sin la necesidad de etapas de purificación posterior.

El procedimiento sintético originalmente reportado consta de un solo paso en el que no se aísla el nitro complejo y el nitrosilo que surge por posterior acidificación debe ser purificado por cromatografía en columna de intercambio iónico. Dada la carga relativamente alta de este nitrosilo, la separación cromatográfica resulta tediosa y el rendimiento alcanzado es bajo por lo cual la vía sintética utilizada en esta tesis representa una alternativa más simple.

2.3 Caracterización estructural

2.3.1 Difracción de Rayos X

La determinación estructural a partir de medidas de DRX sobre un monocristal obtenido para el compuesto 4^{3+} como sal de PF_6^- dio lugar a una estructura (Figura 2.11) que se reporta por primera vez en esta tesis, en la cual se puede apreciar claramente que cada uno de los dos centros de Ru^{II} conserva la configuración *trans*.

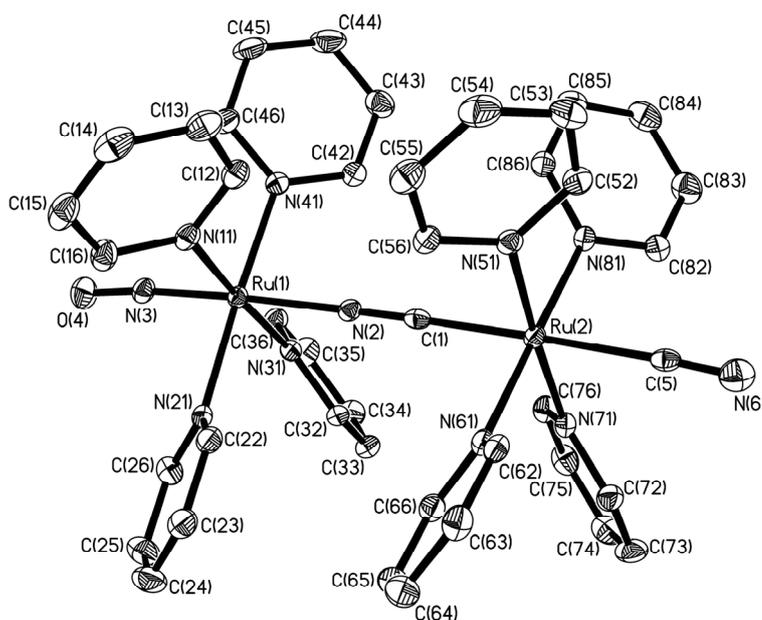


Figura 2.11. Estructura de rayos X de 4^{3+}

La molécula consiste en un arreglo lineal con un ángulo $\text{Ru}-\text{C}-\text{N}$ de 179.5° y un ángulo $\text{C}-\text{N}-\text{Ru}$ de 178.6° . Las cuatro moléculas de piridina en cada centro metálico adoptan una configuración de “aspas de hélice” muy similar a la que se observa en las estructuras de rayos X de los precursores monoméricos que dan origen a esta especie.^{23,101} Las distancias y ángulos de enlace

más importantes se listan en la Tabla 2.1, mientras que los parámetros de red y la información cristalográfica aparecen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Parámetros más importantes en la estructura de 4^{3+}

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
N ₁ -C ₂	1.104	Inclinación de las piridinas unidas a Ru _a (promedio)	45
C ₂ -Ru _a	2.108		
Ru _a -C ₃	1.970		
C ₃ -N ₄	1.171	Inclinación de las piridinas unidas a Ru _b (promedio)	44
N ₄ -Ru _b	2.013		
Ru _b -N ₅	1.750		
N ₅ -O ₆	1.138	Ru _b -N ₅ -O ₆	174.3
Ru _a -N _a (promedio)	2.099		
Ru _b -N _b (promedio)	2.103		
Ru _a -Ru _b	5.154		
N ₁ -O ₆	11.232		

Tabla 2.2. Datos cristalográficos correspondientes a la estructura de 4^{3+}

4^{3+}	
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₅₅ F ₁₈ N ₁₆ O P ₃ Ru ₂
Peso molecular	1557.17
T (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Simetría de la celda	monoclínica
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones de celda unidad	a = 11.8847(12) Å α = 90.00 ° b = 22.977(2) Å β = 96.149(3) ° c = 23.487(2) Å γ = 90.00 °
Volumen (Å ³)	6376.81
Z	4
Densidad calculada (g/cm ³)	1.622
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.653
Tamaño del cristal	0.43 x 0.41 x 0.12 mm
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1007
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0921, wR2 = 0.1135

En el caso del compuesto 3^{3+} no fue posible obtener monocristales de características adecuadas para un análisis por difracción de rayos X (DRX) pese a reiterados intentos de cristalización bajo diferentes condiciones experimentales. Si bien la solidez de la evidencia estructural dada por

un estudio de DRX es indiscutible y siempre es deseable contar con la misma, en este caso particular es razonable suponer que 3^{3+} tendrá también una geometría lineal dado que se obtiene a partir de exactamente la misma estrategia sintética que da origen a 4^{3+} , la cual involucra la participación de precursores sintéticos basados en el fragmento $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^{2+}$ cuyas propiedades químicas fueron ya discutidas. La naturaleza química de estos precursores está bien establecida y garantiza que la geometría de las moléculas diméricas generadas sea lineal en el sentido de que cada uno de los dos centros de Ru^{II} retiene la configuración *trans*.

Si bien los argumentos presentados en el párrafo anterior en favor de la linealidad estructural son sólidos, se emprendió un estudio que combina la aplicación de métodos de espectroscopia de RMN y de cálculos de optimización estructural por DFT con la intención de contar con una descripción estructural de 3^{3+} mas acabada. En el caso de 4^{3+} este estudio permite además complementar la descripción estructural en el sólido con la correspondiente descripción en solución dada por la espectroscopia de RMN.

2.3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

El espectro de RMN- ^1H del compuesto 3^{3+} en CD_3CN (Figura 2.12) muestra un total de 6 señales bien resueltas de las cuales una es un singulete a 3.92 ppm que integra para 12 protones y que se asigna al grupo metilo de MeOpy y las 5 señales restantes se ubican en la región espectral correspondiente a los protones aromáticos y consisten en 2 tripletes que integran para 4 y 8 protones respectivamente y 3 dobletes que integran para 8 protones cada uno.

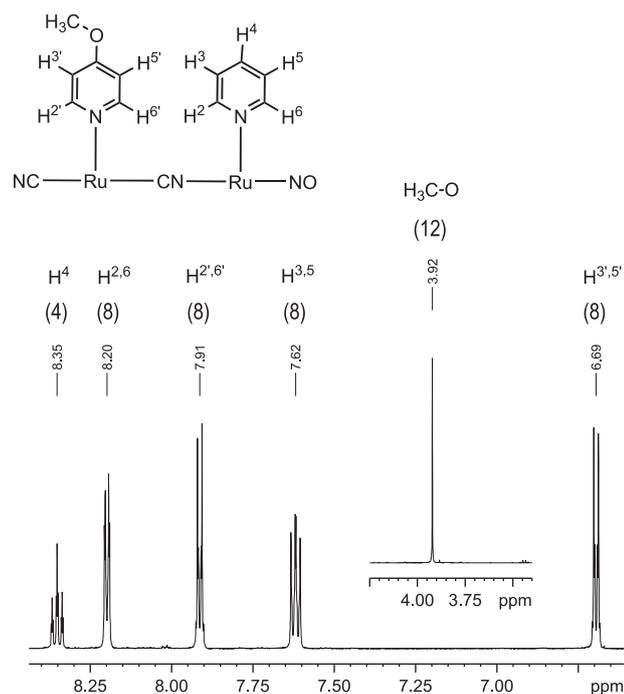


Figura 2.12. Espectro de RMN- ^1H del compuesto 3^{3+} en CD_3CN

El patrón de multiplicidades típico en una piridina libre no sustituida se compone de un doblete para los dos protones en posición α al nitrógeno ($H^{2,6}$), un triplete para los dos protones en posición β ($H^{3,5}$) y otro triplete para el protón ubicado en γ (H^4)¹⁰³ (Figura 2.13).

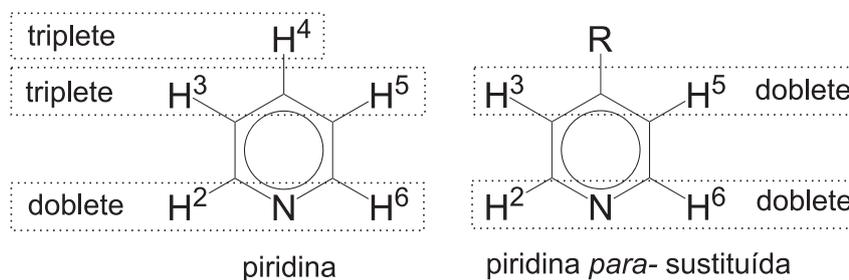


Figura 2.13. Patrón de multiplicidades de RMN-¹H típicos en piridina y en una piridina sustituida en posición *para* al átomo de N.

Si la piridina está sustituida en posición *para*, como es el caso de la 4-metoxipiridina, el patrón de multiplicidades se simplifica y sólo se esperan dos dobletes, uno para los protones α y otro para los β . Esta descripción sigue siendo válida si la piridina en lugar de estar libre está coordinada a un centro metálico, siempre y cuando tenga la posibilidad de rotar libremente respecto del enlace M-N_{py}, se encuentre en un entorno simétrico o ambas condiciones se verifiquen simultáneamente. Para ejemplificar esta afirmación es posible remitirse al caso puntual de dos monómeros de tetrapiridina de rutenio, uno de ellos *trans* heterodisustituido (*trans*-[Ru^{II}Cl(py)₄(NO)]²⁺) y el otro *trans* homodisustituido (*trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄), cuyas estructuras cristalográficas obtenidas por DRX se reportan en la literatura^{101,104} y se presentan en la Figura 2.14.

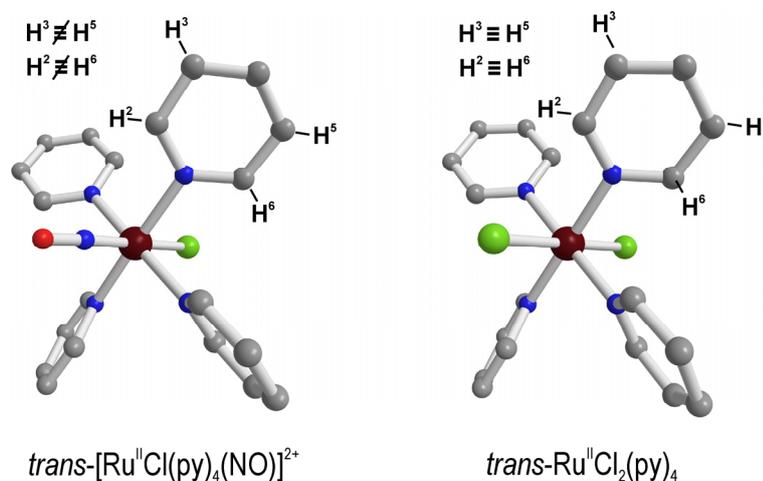


Figura 2.14. Estructuras cristalográficas de los monómeros de tetrapiridina de rutenio *trans*-[Ru^{II}Cl(py)₄(NO)]²⁺ y *trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄

La estructura cristalina de $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ muestra que los cuatro anillos de piridina se disponen según una configuración de “aspas de hélice” y lo mismo ocurre en el caso de $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{py})_4]^{2+}$. Sin embargo, los espectros de RMN ^1H reportados para estos dos compuestos muestran esencialmente el mismo patrón de señales^{101,105} (un doblete y dos tripletes con una relación de intensidades $d^2:t^2:t^1$) a pesar de que en el caso del complejo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ los protones piridínicos H^2 y H^6 , y H^3 y H^5 deberían ser no-equivalentes (Figura 2.14), ya que ambas posiciones axiales están ocupadas por diferentes ligandos. Esta observación sugiere que en solución tiene lugar una rotación rápida de las moléculas de piridina en torno al eje Ru-N_{py} , cuyo efecto es promediar las diferencias de entorno químico. Asimismo, existe en la literatura,¹⁰¹ evidencia adicional a favor de esta conjetura, que proviene de la realización de experimentos de dependencia del espectro de RMN de $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ con la temperatura, en los que se observa, por ejemplo, que el doblete asignado a los protones H^2 y H^6 de la piridina a 27 °C se transforma en un singulete ensanchado con hombros cuando el espectro se registra a una temperatura de -57 °C y este cambio espectral se interpreta como el resultado de una disminución de la velocidad de rotación de las piridinas.

En el caso de los compuestos binucleares 3^{3+} y 4^{3+} presentados en este capítulo, el patrón de señales observado por RMN ^1H responde bien a una descripción en la que los protones piridínicos $\text{H}^{2,6}$ y $\text{H}^{3,5}$ son equivalentes a pesar de que cada centro de rutenio presenta dos grupos diferentes en cada una de sus posiciones axiales. Esta observación permite por lo tanto concluir que la estructura de estas moléculas en solución implica una situación en la que la libre rotación de las piridinas en cada uno de los dos centros de rutenio sigue siendo factible, aún bajo la potencial interferencia estérica mutua que podría implicar la presencia de dos centros adyacentes.

En el espectro protónico de la Figura 2.12 se observa que el conjunto de señales en la región aromática incluye 2 tripletes y 3 dobletes, que en base a sus valores de constantes de acoplamiento pueden separarse en dos subconjuntos correspondientes a dos sistemas de spin distintos. Un conjunto está formado por un doblete a 8.20 ppm y dos tripletes a 7.62 y 8.35 ppm con una relación de intensidades 2:2:1, respectivamente, y el otro grupo lo constituyen dos dobletes a 7.91 y 6.69 ppm con intensidades relativas 2:2. Esta observación sugiere que las señales provienen de únicamente dos tipos distintos de piridina, un doblete y 2 tripletes para las cuatro piridinas coordinadas a uno de los centros metálicos, y 2 dobletes para las cuatro 4-metoxipiridinas coordinadas al otro átomo de rutenio. Esto sólo puede ocurrir en la medida que las cuatro piridinas sobre cada uno de los centros de Ru^{II} sean químicamente equivalentes y esto exige la existencia de un eje de simetría C_4 en la dirección que conecta los dos centros metálicos (Figura 2.15), lo cual equivale a decir que el patrón de multiplicidades observado es consistente con un arreglo lineal en el que cada centro posee una configuración *trans*.

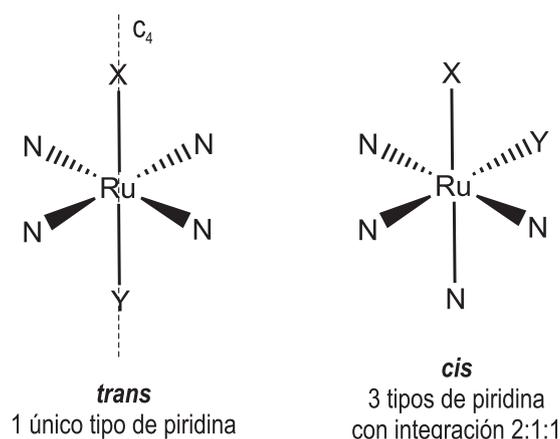


Figura 2.15. Dependencia del número de piridinas equivalentes con la configuración cis/trans.

La asignación específica de las señales en el espectro de RMN- ^1H de 3^{3+} es trivial para el caso del fragmento que posee piridina ya que puede realizarse simplemente en base al análisis de la integración de cada multiplete. El triplete a 8.36 ppm que integra para 4 protones se asigna a los protones en posición γ (H^4) y el que resuena a 7.62 ppm con integración para 8 protones se asigna a los protones $\text{H}^{3,5}$, mientras que el doblete a 8.20 ppm se atribuye a los 8 protones $\text{H}^{2,6}$. En el caso de la 4-metoxipiridina, la asignación de sus dos señales de RMN- ^1H no es tan directa ya que ambas integran para el mismo número de protones, por lo que se decidió estudiar la interacción de estos núcleos con aquellos correspondientes al metilo del grupo metoxilo. El espectro 2D NOESY [$^1\text{H}, ^1\text{H}$]^{45,46} presentado en la Figura 2.16 indica la existencia de acoplamiento dipolar entre los protones del grupo CH_3 y aquellos con resonancia a 6.69 ppm, los que son atribuidos a $\text{H}^{3,5}$ en virtud de la mayor cercanía espacial que tienen estos núcleos al grupo CH_3O .

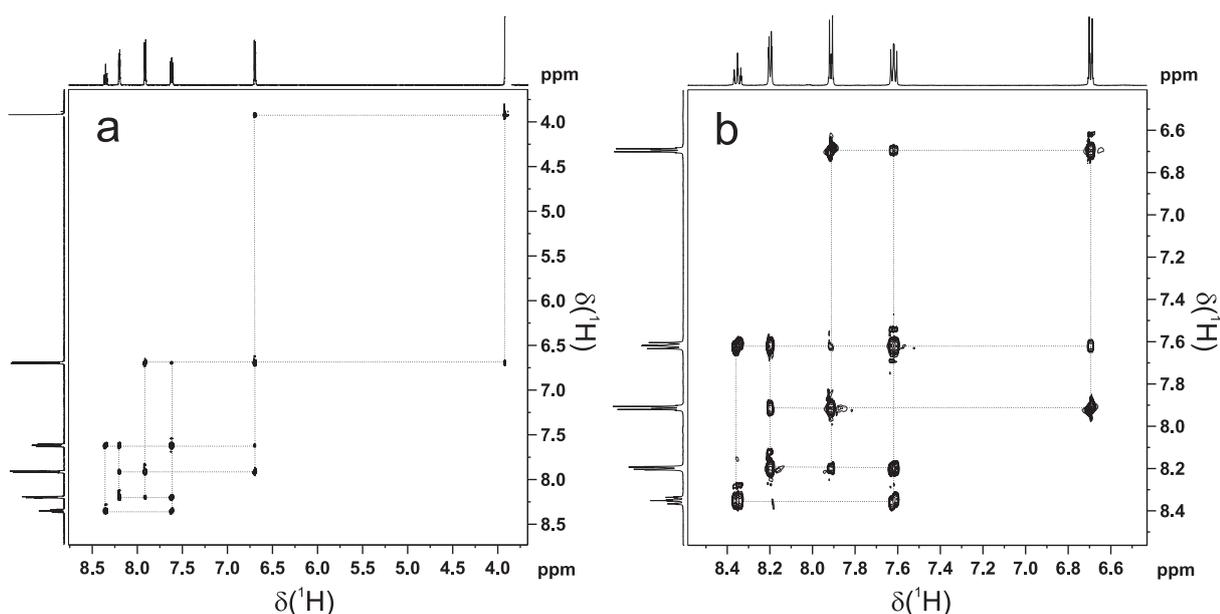


Figura 2.16. Espectro NOESY 2D [$^1\text{H}, ^1\text{H}$] del compuesto 3^{3+} en CD_3CN .

(a) Espectro completo. (b) Subespectro mostrando solamente la región aromática

La señal a 7.91 ppm se asigna entonces a los protones $H^{2,6}$ para los cuales no hay signos de interacción dipolar con los protones metílicos. En la Figura 2.17 se presenta un espectro 2D COSY [1H , 1H]^{40,41} en el que puede apreciarse la región aromática con los dos sistemas de spin correspondientes a la piridina y a la 4-metoxipiridina y las correlaciones escalares que confirman las asignaciones propuestas.

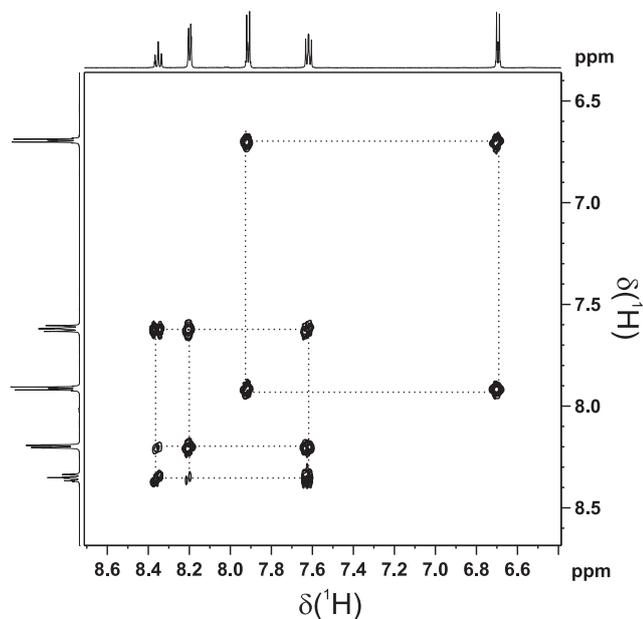


Figura 2.17. Espectro COSY 2D [1H , 1H] en el que puede apreciarse la región aromática con los dos sistemas de spin correspondientes a la piridina y a la 4-metoxipiridina y las correlaciones escalares que confirman las asignaciones propuestas

Una mirada mas detallada al espectro NOESY del compuesto 3^{3+} (Figura 2.16b) evidencia la existencia de algunas conectividades espaciales entre protones pertenecientes a centros distintos en la molécula. Si se compara con el espectro COSY es posible notar la presencia de algunas conectividades adicionales que se deben exclusivamente a la interacción a través del espacio entre protones de la piridina y de la metoxipiridina, en particular aquellas que involucran el acoplamiento entre los protones $H^{3,5'}$ - $H^{3,5}$ (señales a 6.69 y 7.62 ppm, respectivamente) y también entre $H^{2,6'}$ - $H^{2,6}$ (señales a 7.91 y 8.20 ppm, respectivamente). El análisis de estas correlaciones deberá esperar a los resultados que se presentan en la sección siguiente, en la cual podrán ser justificadas a partir de la geometría molecular obtenida por cálculos de estructura electrónica por DFT.

El espectro de RMN- ^{13}C de 3^{3+} en CD_3CN (Figura 2.18) posee 7 señales en un intervalo espectral comprendido entre *ca.* 50 y 170 ppm y su asignación se realizó en base a la correspondiente a 1H a través de la correlación 1H - ^{13}C que surge del espectro 2D HSQC [1H , ^{13}C] que se muestra en la Figura 2.19. La Tabla 2.3 presenta la asignación completa de los espectros de RMN- 1H y ^{13}C del compuesto 3^{3+} .

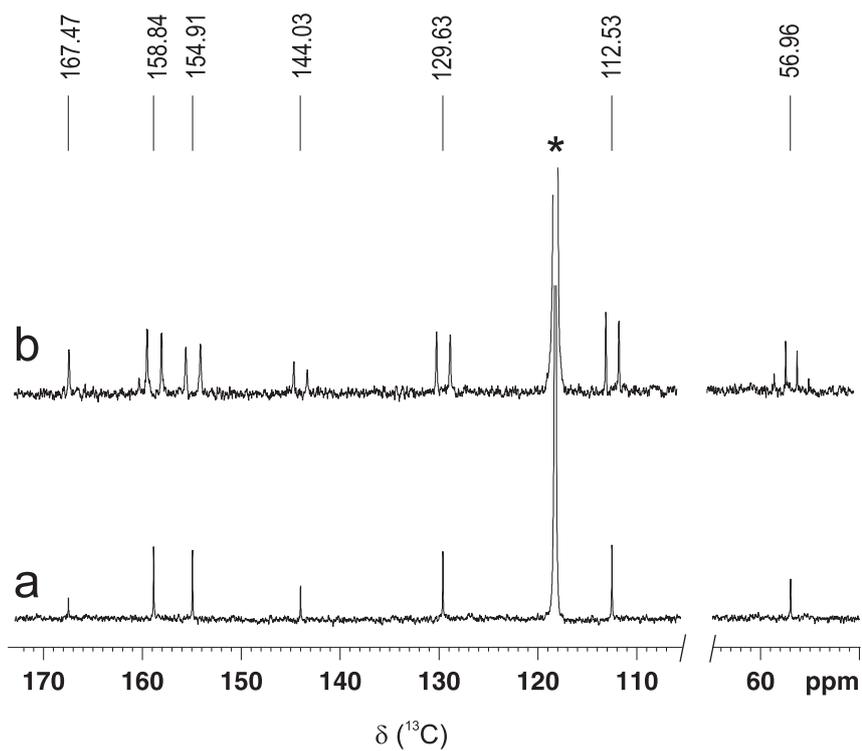


Figura 2.18. Espectro de RMN- ^{13}C de 3^{3+} en CD_3CN . (a) ^1H desacoplado. (b) ^1H acoplado

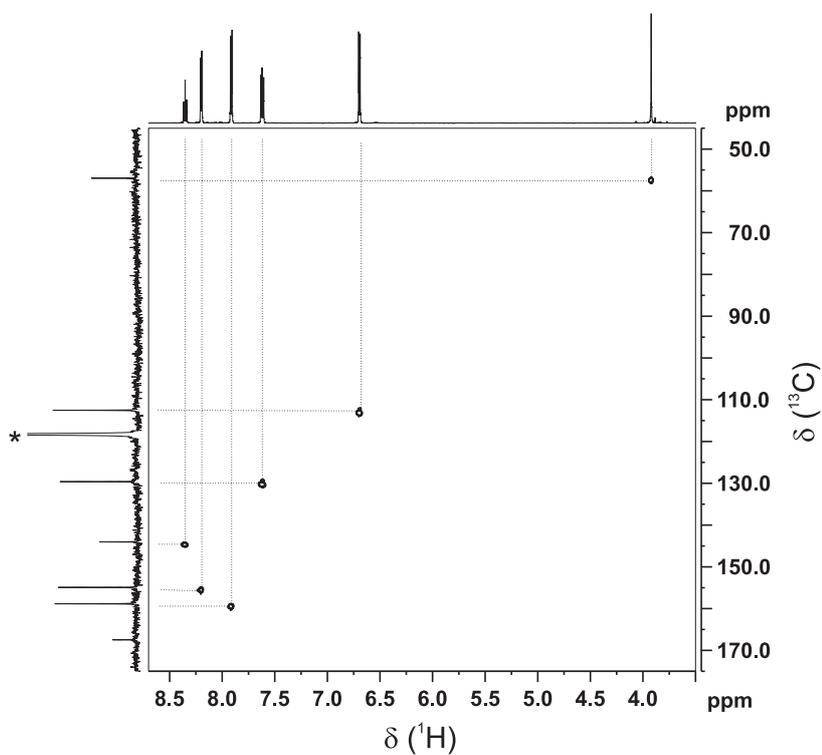


Figura 2.19. Espectro HSQC 2D [^1H , ^{13}C] de 3^{3+} en CD_3CN

Tabla 2.3. Asignación completa de los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C del compuesto 3^{3+}

RMN ^1H		RMN ^{13}C	
asignación	δ (ppm)	asignación	δ (ppm)
H ⁴	8.35	C ^{4'}	167.47
H ^{2,6}	8.20	C ^{2',6'}	158.84
H ^{2',6'}	7.91	C ^{2,6}	154.91
H ^{3,5}	7.62	C ⁴	144.03
H ^{3',5'}	6.69	C ^{3,5}	129.63
O-CH ₃	3.92	C ^{3',5'}	112.53
		O-CH ₃	56.96

A los fines de caracterizar 4^{3+} se aplicó un esquema de estudio absolutamente análogo al realizado sobre 3^{3+} y sus resultados se informan en la Tabla 2.4 y en la Figura 2.20.

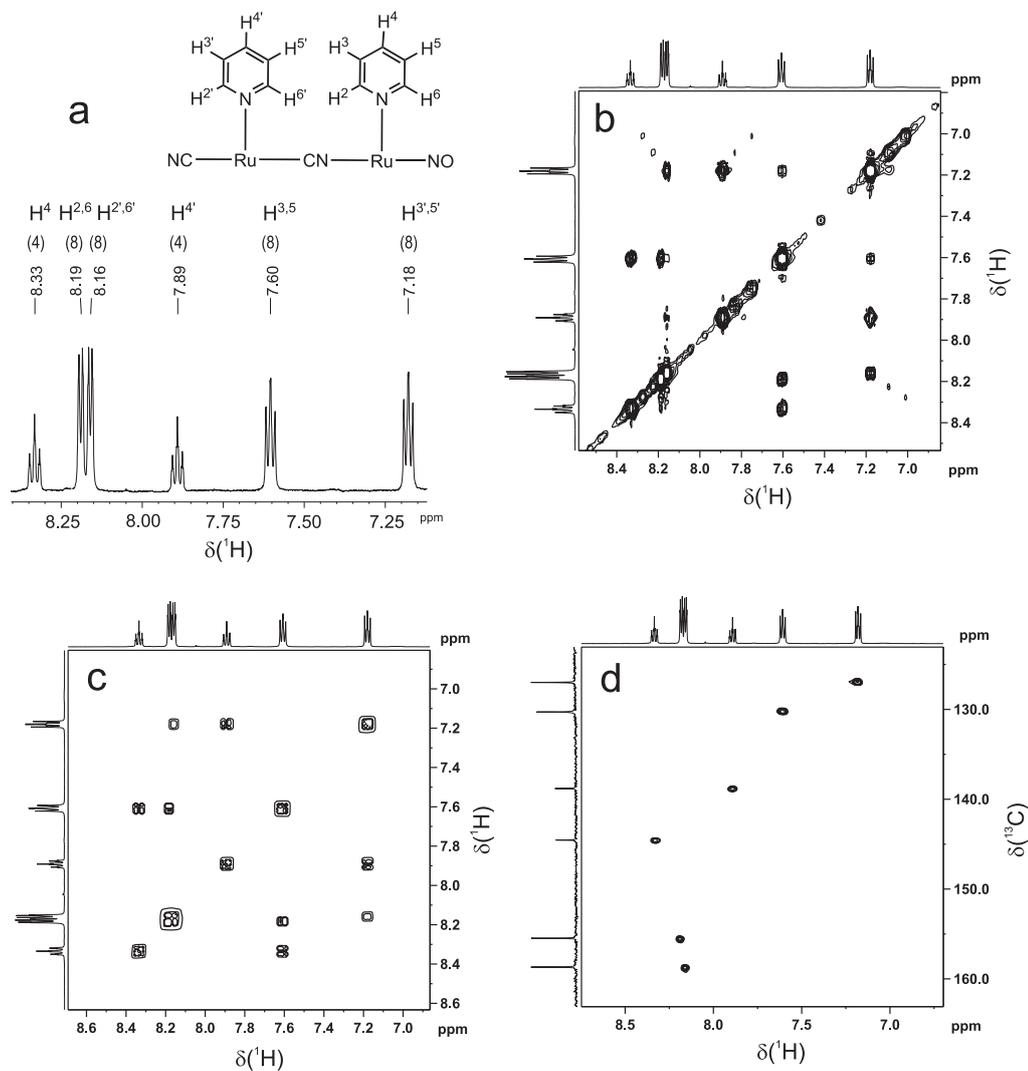


Figura 2.20. Resultados de las espectroscopia RMN en el compuesto 4^{3+} en CD_3CN . (a) RMN- ^1H . (b) NOESY 2D [^1H , ^1H]. (c) COSY 2D [^1H , ^1H]. (d) HSQC 2D [^1H , ^{13}C]

Tabla 2.4. Asignación completa de los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C del compuesto 4^{3+}

RMN ^1H		RMN ^{13}C	
asignación	δ (ppm)	asignación	δ (ppm)
H ⁴	8.33	C ^{2',6'}	158.78
H ^{2,6}	8.19	C ^{2,6}	155.58
H ^{2',6'}	8.16	C ⁴	144.61
H ^{4'}	7.89	C ^{4'}	138.82
H ^{3,5}	7.60	C ^{3,5}	130.14
H ^{3',5'}	7.18	C ^{3',5'}	126.94

2.3.3 Cálculos de estructura por DFT

La Figura 2.21 muestra las estructuras optimizadas por DFT en vacío para las especies 3^{3+} y 4^{3+} y en la Tabla 2.5 se presenta un resumen de los parámetros estructurales más relevantes.

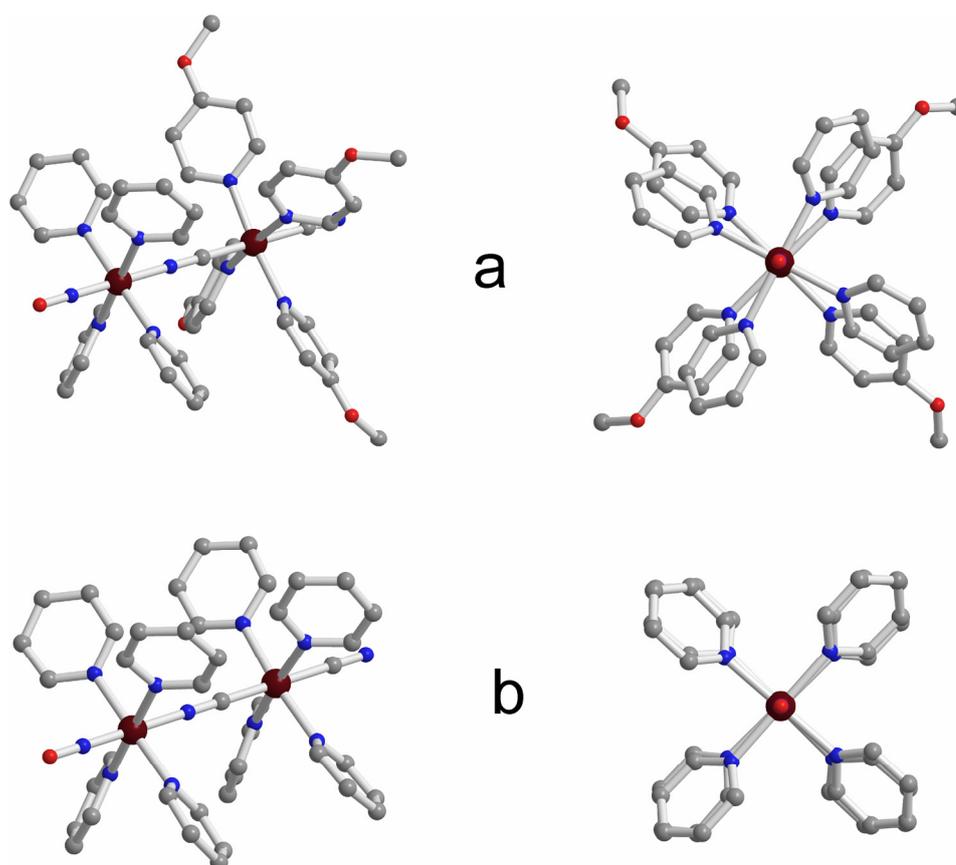
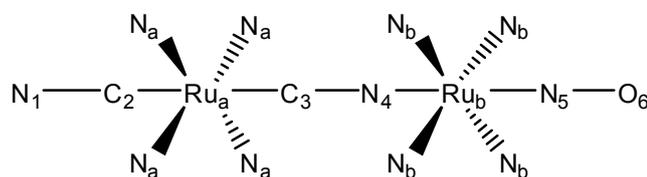


Figura 2.21. Geometrías optimizadas en el vacío por DFT para (a) 3^{3+} y (b) 4^{3+}

Tabla 2.5. parámetros estructurales más importantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para las especies 3^{3+} y 4^{3+} . Se incluyen con fines compartivos algunos parámetros relevantes de la estructura de rayos X de 4^{3+}

	Distancias (Å)			Ángulos ($^{\circ}$)		
	3^{3+}	4^{3+}	4^{3+} (Rx)	3^{3+}	4^{3+}	4^{3+} (Rx)
N ₁ -C ₂	1.191	1.191	1.104			
C ₂ -Ru _a	2.053	2.048	2.108	Inclinación de las piridinas unidas a Ru _a (promedio)	42.1	41.4
Ru _a -C ₃	1.984	1.992	1.970			
C ₃ -N ₄	1.216	1.215	1.171			
N ₄ -Ru _b	1.984	1.989	2.013		Inclinación de las piridinas unidas a Ru _b (promedio)	39.7
Ru _b -N ₅	1.802	1.799	1.750			
N ₅ -O ₆	1.196	1.193	1.138			
Ru _a -N _a (promedio)	2.149	2.152	2.099			
Ru _b -N _b (promedio)	2.151	2.151	2.103	Ru _b -N ₅ -O ₆	179.7	180.0



Como puede apreciarse, existe una gran similitud entre ambas moléculas:

a. Los dos grupos ciano, los dos centros metálicos y el grupo NO se ubican en una disposición prácticamente co-lineal.

b. Cada uno de los dos centros de Ru^{II} posee cuatro moléculas de py (o MeOpy) dispuestas en la forma de aspas de hélice que típicamente caracteriza al fragmento tetrapiridina *trans* de rutenio, con un ángulo de inclinación de *ca.* 40°.

c. Las longitudes del enlace N-O (1.196 y 1.193 Å para 3^{3+} y 4^{3+} , respectivamente) y los ángulos Ru-N-O (179.7° y 180.0° para 3^{3+} y 4^{3+} , respectivamente) son esencialmente idénticos. Estos valores se ajustan bien a una descripción del fragmento nitrosilado como Ru^{II}-NO⁺, en la cual el NO tiene un considerable carácter de nitrosonio. Si bien las pequeñas diferencias observadas en estos parámetros geométricos están dentro del error de la metodología computacional utilizada en el cálculo, es inevitable observar que tanto la mayor longitud del enlace N-O como la ligera inclinación del ángulo Ru-N-O serían ambos compatibles con una mayor densidad electrónica sobre el fragmento {RuNO}⁶ de la especie 3^{3+} .

d. En ambas estructuras se observa que el enlace CN puente (C₃-N₄) es más largo que el enlace CN terminal (N₁-C₂)

Con fines comparativos se incluyen también en la Tabla 2.5 algunos parámetros relevantes en la estructura de 4^{3+} obtenidos experimentalmente a partir del estudio de difracción de rayos X. Si bien a primera vista se observa que las distancias calculadas por DFT son en su conjunto algo

mayores (hasta 0.09 Å, dependiendo del enlace en particular) que aquellas determinadas experimentalmente, esta diferencia puede atribuirse a la metodología computacional empleada. Las geometrías optimizadas utilizando un nivel teórico basado en DFT con bases que incluyen potenciales efectivos para los átomos pesados suelen dar distancias de enlace ligeramente sobreestimadas. Más allá de estas pequeñas diferencias, el acuerdo entre las estructuras calculada y experimental de 4^{3+} es bueno, conservándose las características más importantes, entre las que se pueden mencionar:

- El arreglo prácticamente co-lineal de los átomos $N_1-C_2-Ru_a-C_3-N_4-Ru_b-N_5-O_6$ que conforman el esqueleto molecular.
- La disposición inclinada de las piridinas en torno a cada uno de los dos centros de Ru, con ángulos algo menores en el caso de la estructura determinada por DFT.
- El ángulo de enlace $Ru_b-N_5-O_6$ esencialmente lineal.
- La mayor distancia de enlace C–N en el cianuro puente que en el cianuro terminal.

Tanto las estructuras optimizadas por DFT para 3^{3+} y 4^{3+} como la estructura de rayos X de esta última especie indican que las piridinas sobre los fragmentos adyacentes adoptan una geometría esencialmente eclipsada. Mucho se ha discutido sobre los factores que determinan esta conformación, siendo uno de los argumentos que intentan darle una explicación, aquel que plantea que en esa configuración se optimizaría la interacción extendida de los orbitales de simetría π a lo largo del esqueleto Ru–CN–Ru.^{22,23} La realidad es que existe además un antecedente en la literatura en donde se reporta la existencia de varios compuestos trinucleares emparentados de fórmula general $L_5M'-CN-M(py)_4-NC-M''L_5$ que presentan este mismo tipo de arreglo eclipsado en sus ligandos sin que haya evidencia concreta de interacción entre los centros metálicos,¹⁰⁶ por lo que no se puede descartar que el origen de dicha conformación obedezca principalmente a factores estéricos. Más adelante se analizará en detalle el problema de la interacción π entre los fragmentos que constituyen las moléculas presentadas en este capítulo.

2.4 Espectroscopia vibracional y electrónica

El espectro vibracional infrarrojo del compuesto 3^{3+} (Figura 2.22) revela la presencia del grupo ciano con frecuencias de estiramiento del enlace C–N puente (ν_{CNp}) de 1997 cm^{-1} (pastilla de KBr) y de 1988 cm^{-1} (solución de acetonitrilo). Estos valores resultan significativamente más bajos que los que normalmente se observan para el estiramiento C–N en otros ciano complejos de Ru^{II} , los cuales están alrededor de 2050 cm^{-1} , aunque resultan comparables a los valores reportados para 4^{3+} en 2011 y 2001 cm^{-1} , en pastilla de KBr y en solución de acetonitrilo, respectivamente.

te.²¹ La vibración del enlace C–N terminal (ν_{CNp}) (sólo fue observada en el espectro medido en pastilla de KBr y aparece como una banda muy débil a 2062 cm^{-1}).

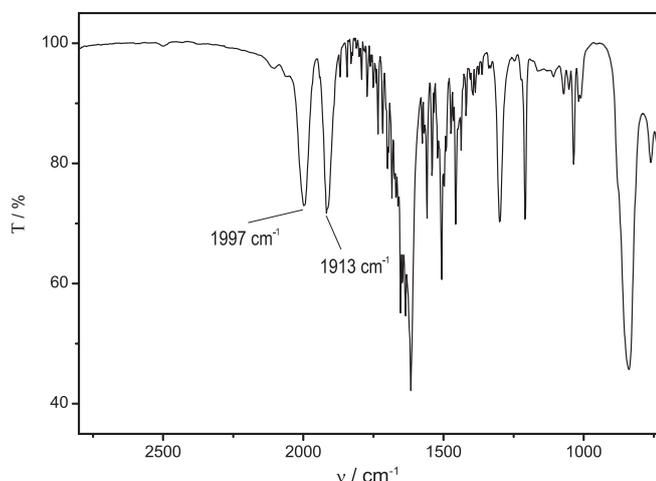


Figura 2.22. Espectro vibracional infrarrojo del compuesto 3^{3+} en pastilla de KBr

En lo que respecta al grupo NO, el espectro IR en pastilla de KBr muestra una señal a 1913 cm^{-1} (1912 cm^{-1} en acetonitrilo) que sugiere que el nitrosilo coordinado tiene apreciable carácter de nitrosonio. El valor de frecuencia está además dentro del rango observado para otras especies $\{\text{Ru-NO}\}^6$ y permite confirmar la incorporación del fragmento NO^+ a la molécula sintetizada. Al igual que lo observado en el caso del grupo ciano, la frecuencia de estiramiento N–O en 3^{3+} resulta comparable a la reportada para 4^{3+} , la cual vale 1917 cm^{-1} , ya sea en pastilla de KBr o en solución de acetonitrilo.

La Figura 2.23 muestra los espectros UV-vis del compuesto 3^{3+} en CH_3CN y en H_2O , observándose en forma análoga a lo que ocurre en la espectroscopia vibracional, un gran parecido con la especie 4^{3+} en lo que respecta a sus características espectrales.

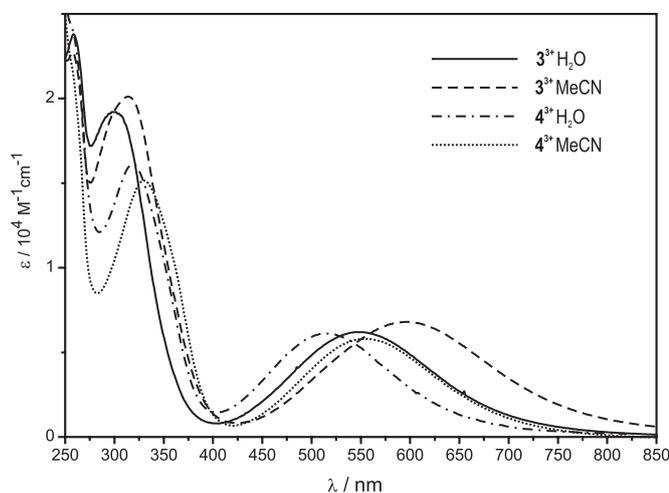


Figura 2.23. Espectros UV-vis de los compuestos 3^{3+} y 4^{3+} en H_2O y en CH_3CN

La región espectral correspondiente al UV cercano presenta una serie de bandas parcialmente superpuestas que se originan en transiciones intraligando $\pi_{py} \rightarrow \pi_{py}^*$, $\pi_{MeOpy} \rightarrow \pi_{MeOpy}^*$ y de transferencia de carga $Ru^{II} \rightarrow \pi_{MeOpy}^*$. Esta asignación esta basada en la observación de estas mismas transiciones en los espectros electrónicos de los fragmentos constituyentes, con la salvedad de que en 3^{3+} la posición de las bandas se haya ligeramente perturbada como consecuencia de la mutua influencia ejercida por ambos centros. En la región visible del espectro electromagnético se observa una única banda de absorción intensa cuya posición muestra cierta dependencia con el solvente, con valores de 548 nm ($\epsilon = 6200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 596 nm ($\epsilon = 6800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) en agua y acetonitrilo, respectivamente. Comparativamente, el espectro de la especie binuclear 4^{3+} presenta una banda que posee características similares en cuanto a posición e intensidad y que ha sido asignada a una transición originada en un proceso de transferencia de carga donador-aceptor (DACT) desde el centro de Ru^{II} remoto al fragmento $\{Ru^{II}-NO^+\}$.²¹

En la Tabla 2.6 se resumen las principales características observadas en los espectros UV-vis e IR para los compuestos 3^{3+} y 4^{3+} . Si bien la información espectroscópica obtenida pone en evidencia una notable similitud entre los compuestos emparentados 3^{3+} y 4^{4+} , constituye un desafío poder justificar las diferencias sutiles, pero significativas, observadas en sus características espectrales.

Tabla 2.6. Principales características observadas en los espectros UV-vis e IR de los compuestos 3^{3+} y 4^{3+}

	UV-vis				IR					
	MeCN		H ₂ O		MeCN			KBr		
	λ_{max} nm	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	λ_{max} nm	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	ν_{CNp} cm ⁻¹	ν_{CNt} cm ⁻¹	ν_{NO} cm ⁻¹	ν_{CNp} cm ⁻¹	ν_{CNt} cm ⁻¹	ν_{NO} cm ⁻¹
3^{3+}	258	22900	258	23900	1988	-	1912	1997	2062	1913
	314	20200	300	19200						
	596	6800	548	6200						
$4^{3+, a}$	256	20000	260	20000	2001	2050	1917	2011	2047	1917
	330	14300	317	14500						
	555	5800	518	6100						

^a. referencia

2.5 Descripción de la estructura electrónica de 3^{3+} y 4^{3+}

Tanto la estructura de rayos X de 4^{3+} como los cálculos de estructura electrónica por DFT para 4^{3+} y 3^{3+} indican que la geometría de estas especies no sufre desviaciones importantes respecto de la geometría idealmente asociada al grupo C_4 .¹⁰⁷ Esta situación permite basar el análisis cualitativo de la estructura electrónica de estos compuestos bajo este grupo puntual. Así, el conjunto de orbitales $d_\pi(t_{2g})$ sobre cada uno de los tres centros metálicos se divide en conjuntos $e(d_{yz}, d_{xz})$ y $b(d_{xy})$, y también se remueve la degeneración del conjunto $d_o(e_g)$ desdoblándose en $a(d_{z^2})$ y $b(d_{x^2-y^2})$. Los orbitales $d_\pi(b)$ ubicados sobre los distintos centros metálicos en estos dímeros de rutenio se encuentran a distancias suficientemente grandes como para que su interacción sea prácticamente despreciable. Por el contrario, los orbitales $d_\pi(e)$ se disponen según una orientación espacial que resulta apropiada para que se pueda dar la interacción con orbitales de la misma simetría, tanto vacíos como llenos, centrados sobre los grupos CN^- y NO^+ de modo de generar un sistema π extendido a lo largo del eje molecular z (Figura 2.24).

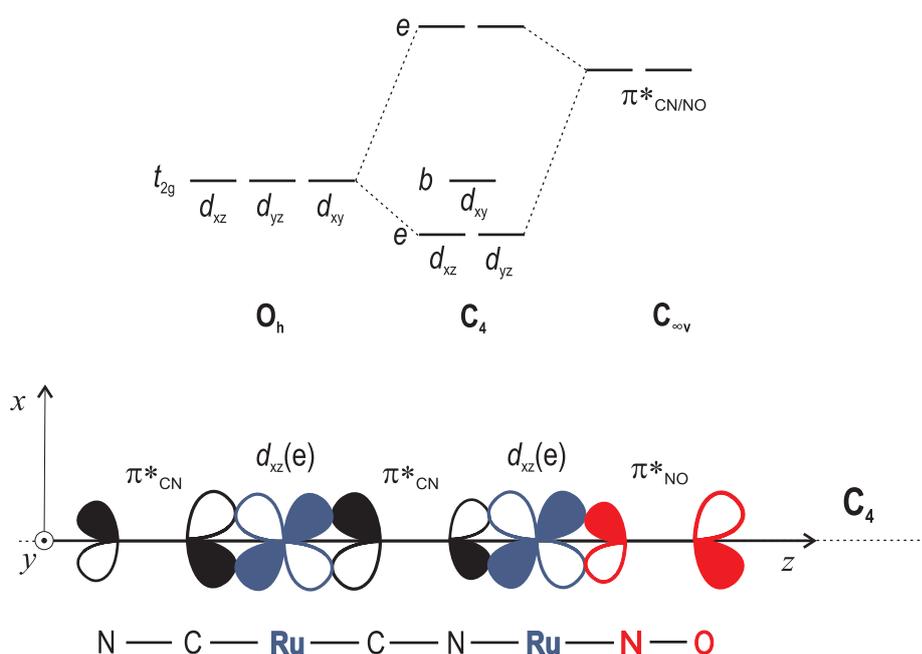


Figura 2.24. Esquemización del sistema π extendido a lo largo del eje molecular z para los compuestos binucleares tratados en este capítulo

Bajo esta descripción simplificada del enlace es interesante interpretar algunos parámetros estructurales que surgen de los cálculos DFT y de la difracción de Rayos X para las especies 3^{3+} y 4^{3+} y que se listan en la Tabla 2.5. En ambos compuestos las distancias $C-N_{puente}$ son levemente

más largas que las distancias $C-N_{\text{terminal}}$. Este fenómeno sugiere que la interacción donador–aceptor en 3^{3+} y 4^{3+} , que implica una retrodonación π a través del puente, determine que el enlace $C-N_{\text{puente}}$ se debilite. Este efecto se refleja también en la baja frecuencia $\nu_{\text{CN}_{\text{puente}}}$ observada en los espectros IR de ambos compuestos. Si se comparan ambas especies, los valores del cálculo DFT indicados en la Tabla 2.5 señalan que las distancias $Ru-C_{\text{puente}}$ y $Ru-N_{\text{puente}}$ resultan más cortas en 3^{3+} que en 4^{3+} . Estas diferencias son muy sutiles pero sugieren que la interacción donador–aceptor sería levemente mayor en 3^{3+} .

2.5.1 Construcción de orbitales moleculares a partir de la descomposición en fragmentos.

A continuación se presenta un estudio computacional que permite contar con una descripción adecuada de la estructura electrónica de estas especies binucleares a partir de la cual poder evaluar el impacto que tiene en sus propiedades espectroscópicas y químicas el reemplazo de la piridina por una piridina sustituida con un grupo donador de electrones como lo es la 4-metoxipiridina.

En la descripción del enlace en química inorgánica es habitual el empleo de modelos cualitativos en los que los orbitales moleculares se describen en términos de los orbitales moleculares de los fragmentos que constituyen la molécula (Figura 2.25a).

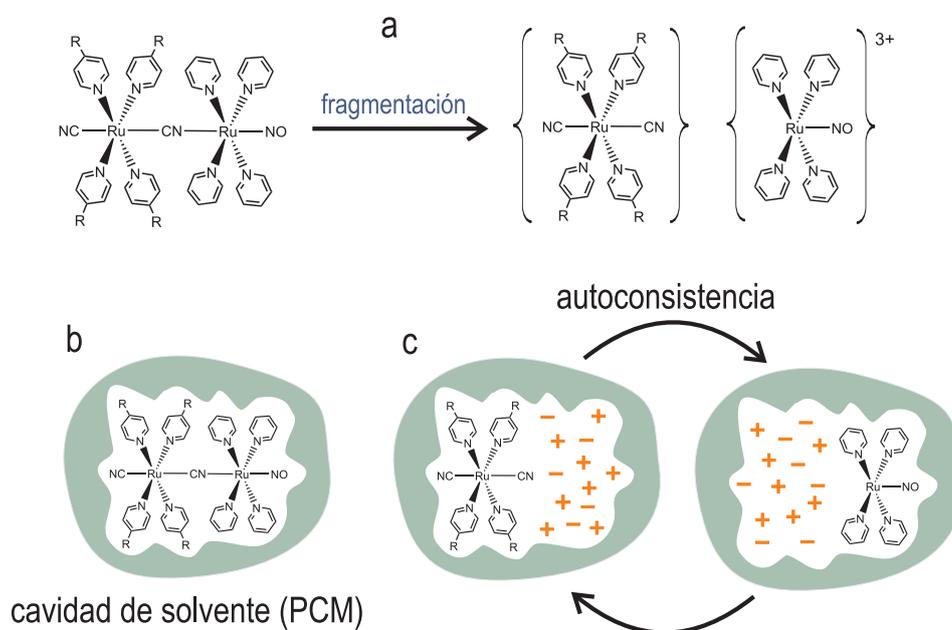


Figura 2.25. Construcción de orbitales moleculares a partir de la descomposición en fragmentos constitutivos

Este tipo de aproximación resulta particularmente apropiada en el caso de los dímeros estudiados en este capítulo, en donde la división en fragmentos constitutivos aparece como un recurso natural y permite abordar el problema en una forma sistemática. Si bien es cierto que en moléculas como las que se tratan en esta tesis toda la información electrónica puede ser extraída de un cálculo efectuado sobre la molécula completa, la fragmentación tiene la ventaja de proveer herramientas cualitativas de análisis muy útiles.

Antes de pasar a la discusión de los resultados a los que se llega mediante la aproximación propuesta se hará una digresión con el fin de dar a conocer los fundamentos de la metodología empleada, la cual se describe en detalle en la Sección 2.10.7.2:

- i.* Se realiza un cálculo puntual sobre las geometrías de 3^{3+} y 4^{3+} previamente optimizadas, respectivamente, obteniéndose los orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones base gaussianas. En el cálculo se modela el solvente (agua en este caso) en la aproximación PCM, lo que permite definir cavidades de solvente para ambas moléculas (Figura 2.25b)
- ii.* Utilizando las cavidades de solvente que salen del cálculo puntual para 3^{3+} y 4^{3+} se hace un cálculo puntual de los fragmentos donador ($\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ o $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\text{CN})\}$) y aceptor ($\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$). La geometría de cada fragmento es la que posee en la optimización de la molécula completa y el cálculo puntual se realiza en presencia de un conjunto de cargas puntuales que reproduce el potencial electrostático del fragmento complementario en un procedimiento autoconsistente que requiere típicamente entre 9 y 12 pasos iterativos para alcanzar la convergencia de las energías orbitales (Figura 2.25c). El resultado da un conjunto de orbitales moleculares que corresponden a los fragmentos separados, mutuamente perturbados en forma electrostática, escritos como combinaciones lineales del mismo conjunto de funciones base que describe los orbitales moleculares de la molécula completa.
- iii.* Los orbitales moleculares de la molécula completa se proyectan sobre los correspondientes a los fragmentos donador y aceptor. Esto permite hacer una descripción de los orbitales moleculares de frontera de los nitrosilos binucleares 3^{3+} y 4^{3+} y de sus fragmentos constitutivos según se ilustra en el diagrama de orbitales moleculares presentado en la Figura 2.26.

Aún cuando los cálculos fueron realizados sin ningún tipo de restricción en lo que respecta a la simetría, la designación empleada para los diferentes orbitales moleculares es la que corresponde al grupo puntual C_4 ,¹⁰⁷ bajo el cual, la degeneración del conjunto de orbitales t_{2g} de los centros metálicos se rompe para dar orbitales de simetrías e y b .

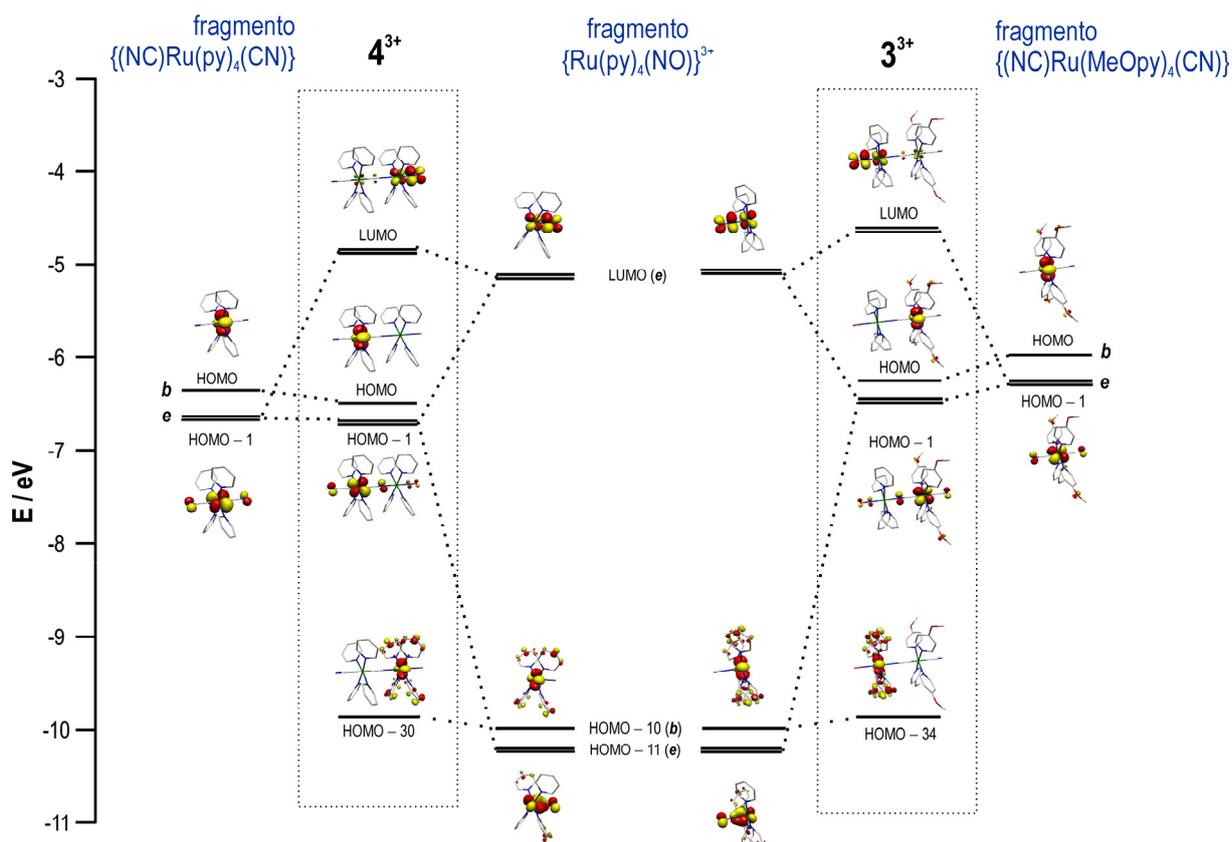


Figura 2.26. Orbitales moleculares de frontera para 3^{3+} y 4^{3+} y para sus fragmentos constitutivos

En la descripción dada en la Figura 2.26 es posible apreciar que hay orbitales moleculares que son esencialmente no enlazantes, es decir, son orbitales que están centrados casi en un 100% sobre un fragmento particular. Los diagramas señalan que los orbitales b no enlazantes del fragmento Ru diciano donador resultan estabilizados como consecuencia del enlace entre ambos fragmentos, mientras que los orbitales b correspondientes al fragmento aceptor resultan desestabilizados. Esta situación refleja la transferencia neta de densidad electrónica del fragmento donador al aceptor que tiene lugar como consecuencia de la unión química entre los mismos.

En ambos compuestos, el HOMO es no enlazante, transforma como b y se localiza principalmente sobre el fragmento diciano. Si se comparan los diagramas para los dos compuestos, en 3^{3+} el HOMO está a energías ligeramente mayores que 4^{3+} , hecho que se puede atribuir a la mayor capacidad donora de la 4-metoxipiridina en relación a la piridina. En la interpretación de estos resultados se debe tener en mente que los OM de un determinado fragmento son ortogonales entre sí, pero no ocurre necesariamente lo mismo entre los OM de los distintos fragmentos, que son los que constituyen en su conjunto la base sobre la que se escriben los OM de la molécula completa como combinaciones lineales de los mismos (Véase la Sección 2.10.7.2) De todas maneras, para el caso de los OM que son relevantes al análisis resulta que las integrales de solapa-

miento son muy pequeñas de forma que la sumatoria de los coeficientes al cuadrado para estas combinaciones lineales es aproximadamente 1

$$\sum_{j=1}^N d_{ji}^2 \approx 1$$

Luego los coeficientes d_{ji}^2 son una buena medida del aporte de un OM del fragmento al OM de la molécula.

Continuando con el análisis de la Figura 2.26, inmediatamente por debajo en energía respecto del HOMO aparece un primer conjunto de orbitales e degenerados, rotulados como HOMO -1, que están centrados esencialmente sobre el mismo fragmento que el HOMO y cuya composición puede considerarse un 94.7 % del fragmento diciano para 3^{3+} y un 94.8 % para 4^{3+} , respectivamente. El LUMO en cambio se localiza en el otro extremo de la molécula y tiene un carácter predominantemente π^*_{NO} (91.7% y 92.3% para 3^{3+} y 4^{3+}). Estas observaciones en su conjunto sugieren que en ambos compuestos la interacción π en los orbitales de frontera entre fragmentos es más bien débil y que el grado de mezcla en 3^{3+} es algo mayor.

Por medio de los diagramas construidos es factible además confirmar el origen de la transición que da lugar a la intensa absorción que presentan los compuestos estudiados en la región visible. En el grupo puntual C_4 las transiciones $b \rightarrow e$ y $e \rightarrow e$ pueden estar ambas permitidas por simetría (o sea $|\langle \psi_{fund.} | \mu | \psi_{exc.} \rangle|^2$ puede ser en principio no nulo por simetría), aunque, sin embargo, la orientación del orbital b sobre el fragmento diciano no resulta adecuada para solapar con el orbital de simetría e sobre el fragmento $\{RuNO\}^6$ con lo cual la probabilidad de esta transición es despreciable y la única asignación posible para esta absorción es la que involucra los orbitales HOMO - 1 y LUMO, es decir la transición $e \rightarrow e$ asociada a un proceso de transferencia de carga a distancia desde el centro de Ru^{II} remoto donador al fragmento aceptor $\{Ru^{II}-NO^+\}$.

Tanto en 3^{3+} como en 4^{3+} , la banda correspondiente a esta transición electrónica muestra una marcada dependencia con el solvente que se puede considerar el resultado de una interacción ácido-base específica entre el grupo NC expuesto y las moléculas de solvente, cuyo efecto es modular la densidad electrónica sobre el fragmento donador.^{2,3,66,78,108-112} Cuanto mayor es la acidez de Lewis del solvente, o en otras palabras, cuanto mas grande es su AN (número de aceptor de Gutmann)⁸³ mayor es la estabilización de los orbitales del fragmento donador y en consecuencia la energía de la banda DACT resulta también mayor. En el caso de 3^{3+} , al pasar de acetonitrilo (AN = 18.9) a agua (AN = 54.8) la banda sufre un corrimiento de 1470 cm^{-1} que es comparable con el reportado para 4^{3+} (1290 cm^{-1}) y sigue la tendencia descrita para ciano compuestos con diferente número de ligandos CN.^{2,3,66,78,108-112}

2.6 Modelo de dos estados para la interpretación de la banda DACT

El efecto del solvente no puede ser completamente modelado en cálculos DFT. Cualitativamente la descripción que se obtiene del proceso de transferencia de carga es probablemente correcta, pero el grado de mezcla podría no ser correcto. Es por esta razón que con el objetivo de profundizar el análisis del proceso de transferencia de carga a distancia que tiene lugar en 3^{3+} , se simuló los perfiles de absorción de las respectivas bandas DACT en 3^{3+} y en 4^{3+} por medio de la aplicación de un modelo de dos estados inspirado en el formalismo de Mulliken–Hush¹¹³⁻¹¹⁶ y que ha sido empleado con éxito en otros sistemas relacionados.^{24,117}

2.6.1 Descripción del modelo

El sistema donador-aceptor se describe en términos de dos estados hipotéticos no interactuantes o diabáticos, localizados en cada uno de los dos centros involucrados en el proceso de transferencia de carga. Estos estados diabáticos fundamental (donor), localizado sobre el centro Ru^{II} del fragmento diciano y excitado (aceptor), centrado en el fragmento {RuNO}, quedan respectivamente descritos por las funciones de onda diabáticas φ_D y φ_A . En la suposición de que la integral de solapamiento $S_{DA} = \langle \varphi_D | \varphi_A \rangle$ entre estas dos funciones sea despreciable, los estados fundamental y excitado con interacción o adiabáticos ψ_f y ψ_e pueden representarse en la base de los estados diabáticos φ_D y φ_A según las Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3:

$$\psi_f = c_D \varphi_D + c_A \varphi_A \quad (2.1)$$

$$\psi_e = c_D \varphi_A - c_A \varphi_D \quad (2.2)$$

$$c_D^2 + c_A^2 = 1 \quad (2.3)$$

La diferencia de energía de los estados adiabáticos $\Delta E_{ef} = E_e - E_f$ corresponde a la energía de la transición DACT.

El sistema donador-aceptor queda entonces descrito en la base de las funciones de onda diabáticas mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{\text{diabático}} = \begin{pmatrix} E_D & H_{DA} \\ H_{DA} & E_A \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

en donde E_D y E_A son las energías de los estados diabáticos y H_{DA} es un parámetro que da cuenta del grado de acoplamiento electrónico entre los mismos.

Se introduce ahora una única coordenada de transferencia electrónica adimensional q que transforma el estado diabático D en el estado diabático A y que está asociada a las superficies de energía potencial del donador y del aceptor. La manera más simple de describir las superficies de energía potencial en las cercanías del mínimo es de forma clásica mediante osciladores armónicos. Adoptando esta aproximación estas superficies quedan representadas como funciones cuadráticas de q . En la Figura 2.27a se esquematizan cualitativamente los estados diabáticos y se definen los parámetros del modelo.

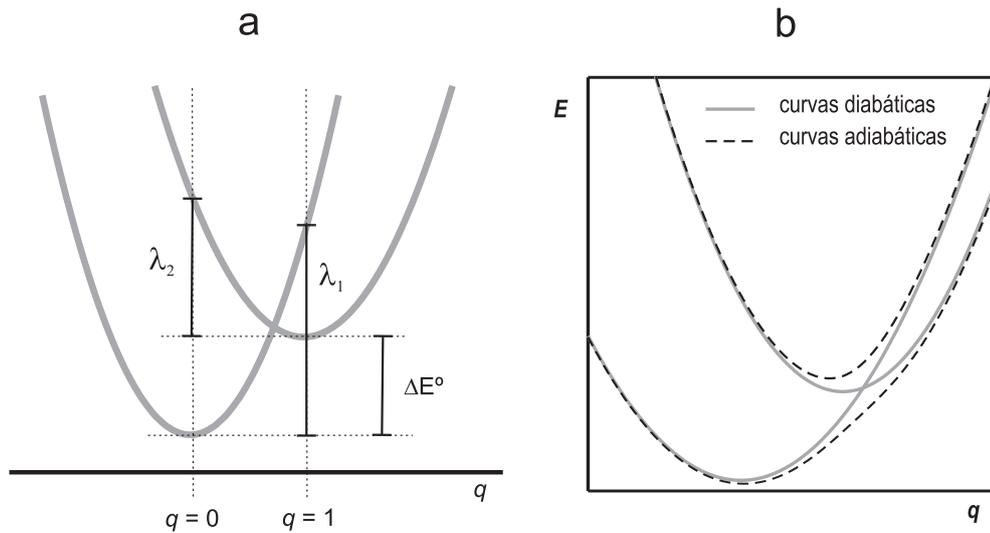


Figura 2.27. (a) Estados diabáticos y parámetros que definen el modelo. (b) Curvas de energía potencial cualitativas diabática (línea continua) y adiabática (línea punteada).

La función φ_D provee una descripción en la cual el electrón se encuentra localizado en el fragmento donador y la función φ_A da cuenta de la situación en la que el electrón se localiza en el aceptor. Si se toma arbitrariamente como cero de energía el valor correspondiente al estado diabático donador (E_D) y el sentido de avance del proceso de transferencia electrónica se establece desde $q = q_D = 0$ a $q = q_A = 1$, el Hamiltoniano que describe al sistema DA, puede ser reescrito como:

$$\hat{H}_{\text{diabático}}(q) = \begin{pmatrix} \lambda_D q^2 & H_{DA} \\ H_{DA} & \Delta E_{DA} + \lambda_A (q-1)^2 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

donde los parámetros λ_D y λ_A determinan el grado de apertura de las parábolas que describen las superficies de energía potencial y representan las respectivas energías de reorganización de Marcus asociadas con los estados diabáticos, cuya diferencia de energía es ΔE_{DA} . La interacción elec-

trónica en el sistema queda representada por el elemento de matriz fuera de la diagonal H_{DA} , que se supone independiente de la coordenada q y determina que las superficies diabáticas se mezclen para dar curvas de energía potencial adiabáticas como las que se muestran en la Figura 2.27b.

Desde el punto de vista matemático, estas curvas surgen de la diagonalización de la Ecuación 2.5 para cada valor de la coordenada q , obteniéndose las energías de los estados adiabáticos E_f y E_c como función de q y la composición de las correspondientes autofunciones adiabáticas en la base de los estados diabáticos (Ecuaciones 2.6 y 2.7).

$$\psi_{j=f,c}(q) = \sum_{i=D,\Lambda} C_{ji}(q) \varphi_i(q) \quad (2.6)$$

$$\begin{pmatrix} E_f(q) & 0 \\ 0 & E_c(q) \end{pmatrix} = C(q)^{-1} \times \hat{H}_{\text{diabático}}(q) \times C(q) \quad (2.7)$$

El procedimiento descrito hasta aquí permite obtener las energías asociadas a la transferencia de carga para cada punto de la coordenada de reacción q pero aporta información sobre las intensidades vinculadas a dichas energías. Como se busca reproducir el perfil de la banda de absorción asociada al proceso, es necesario evaluar la integral del momento de transición (Ecuación 2.8):

$$\mu_{ef} = \langle \psi_c | \hat{\mu}_{\text{adiabático}} | \psi_f \rangle \quad (2.8)$$

En la base de los estados diabáticos el operador momento dipolar puede escribirse como lo expresa la Ecuación 2.9:

$$\hat{\mu}_{\text{diabático}} = \begin{pmatrix} \mu_{DD} & \mu_{DA} \\ \mu_{AD} & \mu_{AA} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Bajo la condición de que la integral de solapamiento entre los orbitales donador y aceptor sea despreciable puede demostrarse que $\mu_{DA} = \mu_{AD} = 0$.⁶³ Si además se resta μ_{DD} de la diagonal, el operador correspondiente al momento dipolar diabático adquiere la forma simplificada establecida en la Ecuación 2.10.

$$\hat{\mu}_{\text{diabático}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AA} - \mu_{DD} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{DA} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & er_{DA} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

En esta ecuación $\Delta\mu_{DA} = er_{DA}$ es la diferencia entre los momentos dipolares de los estados diabáticos inicial y final y equivale al momento que se genera al transferir al electrón a lo largo de una distancia r_{DA} desde el orbital del donador hasta el orbital del aceptor en la descripción diabática. Si se desprecia nuevamente el solapamiento entre los orbitales donador y aceptor y además se ignoran los procesos de relajación electrónica que siguen a la excitación, r_{DA} puede aproximarse a la distancia geométrica entre los centroides de los orbitales involucrados en la transición electrónica.

La misma transformación unitaria que convierte $H_{\text{diabático}}$ en $H_{\text{adiabático}}$, o sea aquella que diagonaliza el Hamiltoniano, aplicada sobre la matriz dada en la Ecuación 2.10 permite obtener el operador del momento de transición en la base de las funciones adiabáticas ψ_f y ψ_e y por lo tanto obtener el valor de μ_{ef} que está representado por los elementos no diagonales de esta matriz. La Ecuación 2.11 permite conocer el valor de la integral del momento de transición (Ecuación 2.8) para cualquier valor de la coordenada de reacción.

$$C(q)^{-1} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{DA} \end{pmatrix} \times C(q) = \begin{pmatrix} \mu_{ff}(q) & \mu_{ef}(q) \\ \mu_{fe}(q) & \mu_{ee}(q) \end{pmatrix} = \hat{\mu}_{\text{adiabático}}(q) \quad (2.11)$$

Desde un punto de vista semiclásico, la contribución diferencial al espectro de absorción por parte de una configuración nuclear específica (q) perteneciente a la superficie de energía potencial del estado fundamental adiabático viene dada por:

$$d\varepsilon(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{ef}(q)|^2 \delta(\nu - (E_e(q) - E_f(q))) \frac{n(q)}{n_t} dq \quad (2.12)$$

donde $\delta(x) = 1$ para $x = 0$ y $\delta(x) = 0$ para cualquier otro valor de x y $n(q)$ es el factor poblacional de Boltzmann asociado a la configuración nuclear específica q .¹¹⁸ El espectro de la banda de absorción se obtiene a partir de la integración de la Ecuación 2.12 a lo largo de la coordenada de reacción:

$$\varepsilon(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{ef}(q)|^2 \delta(\nu - (E_e(q) - E_f(q))) \frac{n(q)}{n_t} dq \quad (2.13)$$

En lo que respecta a la metodología computacional, el espectro se calcula dando valores discretos a q en un rango apropiado y sumando las contribuciones diferenciales que surgen de cada coordenada nuclear específica. Los detalles de la implementación computacional de este modelo se describen en la Sección 2.10.4.

Por medio del ajuste del perfil simulado con este modelo a la banda de absorción experimental es posible obtener valores para los parámetros H_{DA} , λ_D , λ_A y ΔE_{DA} y dar una descripción de las superficies de energía potencial diabáticas y adiabáticas que rigen el proceso de transferencia de carga entre el donador y el aceptor.

2.6.2 Aplicación del modelo al análisis espectral

Utilizando las ecuaciones presentadas en la sección anterior se simularon los perfiles de absorción de las bandas DACT de los compuestos 3^{3+} y 4^{3+} y estas simulaciones se ajustaron en forma simultánea a los espectros experimentales medidos en acetonitrilo y agua, tomando como parámetros de ajuste la energía del estado excitado diabático ΔE_{DA} , las energías de reorganización λ_D y λ_A y el parámetro de acoplamiento electrónico H_{DA} (Véase la Figura 2.28).

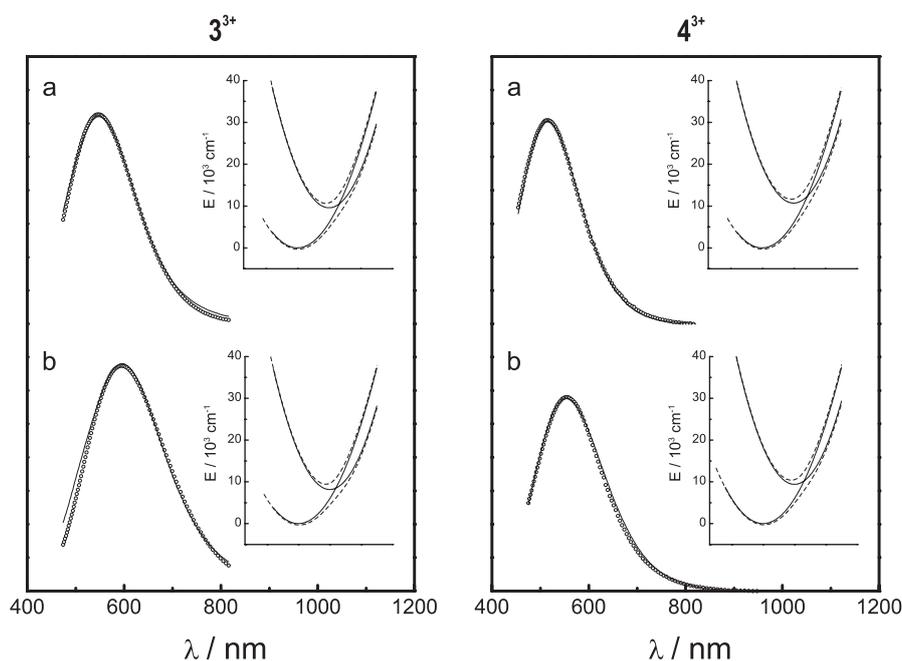


Figura 2.28. Ajuste simultáneo de las bandas en los espectros UV-vis de 3^{3+} y 4^{3+} , en agua y en acetonitrilo al modelo de dos estados.

Como estimación de la distancia r_{DA} se utilizó la diferencia geométrica en la posición de los centroides de los orbitales involucrados en la transición electrónica (6.90 Å) obtenida a partir de cálculos basados en DFT.¹¹⁹ Con el fin de evitar la sobreparametrización del sistema, las energías

de reorganización λ_D y λ_A se consideraron iguales para ambos compuestos en los dos solventes. Esta suposición esta respaldada por la gran similitud estructural entre las dos especies según queda demostrado por los cálculos DFT realizados con anterioridad.

En la Tabla 2.7 se informan los valores que entrega el ajuste de los parámetros del modelo observándose una interacción moderada, con valores de H_{DA} muy similares a los reportados para otras especies puenteadas por CN.^{1,3-5,7-10,24,120,121} El análisis de los coeficientes de mezcla C_D y C_A (Véanse las ecuaciones 1, 2 y 3) sugiere un grado de mezcla bajo y en particular, los valores de C_A parecen indicar que el grado de mezcla en la especie 3^{3+} sería un poco mayor que en 4^{3+} , aunque la diferencia entre estos valores esta dentro del error de la metodología aplicada y podría no ser significativa.

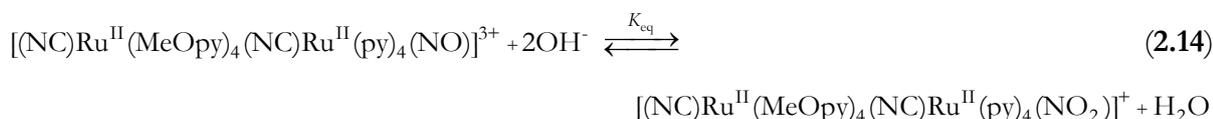
Tabla 2.7. Parámetros obtenidos a partir del modelo de dos estados para 3^{3+} y 4^{3+}

Parámetro	3^{3+}		4^{3+}	
	H ₂ O	MeCN	H ₂ O	MeCN
$\lambda_D / 10^3 \text{ cm}^{-1}$		6.0 ± 0.4		
$\lambda_A / 10^3 \text{ cm}^{-1}$		8.9 ± 0.3		
$\Delta E^0 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	9.6 ± 0.3	8.2 ± 0.3	10.7 ± 0.3	9.4 ± 0.3
$H_{DA} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	2.37 ± 0.01	2.36 ± 0.01	2.40 ± 0.01	2.26 ± 0.01
$100 \times c_A^2$	1.6 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1
$\psi_{\text{fund}} = c_D \varphi_D + c_A \varphi_A$				
$c_D^2 + c_A^2 = 1$				

2.7 Reactividad electrofílica

Tanto la espectroscopia infrarroja de 3^{3+} como los cálculos DFT realizados sobre esta especie indican que el nitrosilo coordinado tiene un marcado carácter de nitrosonio, propiedad que se ve reflejada en su reactividad con nucleófilos y en particular frente a OH^- .^{27,32,56,72} Cuando una solución de 3^{3+} en medio acuoso es llevada a valores de pH mayores que 6 se observan cambios espectrales que dependen de la concentración del ión OH^- . Estos cambios incluyen la desaparición de la banda DACT a 548 nm para dar lugar a un espectro cuya característica más notable es una banda intensa ($\epsilon = 36500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 338 nm. Esta descripción resulta compatible con la forma-

ción de la especie nitro que resulta del ataque nucleofílico de OH^- sobre el NO^+ coordinado según la Ecuación 2.14:



Esta reacción es reversible y por lo tanto la especie nitrosilada es totalmente recuperada si la solución se acidifica por debajo de $\text{pH} = 4$.

2.7.1 Medidas de equilibrio

A partir de la realización de experimentos en condiciones de equilibrio para el compuesto 3^{3+} (Véase la Sección 2.10.5.1) se obtuvo la relación [nitrosilo]/[nitro] a diferentes valores de pH. En la Figura 2.29 se muestran los cambios espectrales que tienen lugar como consecuencia del cambio en la concentración de OH^- en la solución y que corresponden al proceso de conversión del nitrosilo en la especie nitro correspondiente. Del análisis factorial⁷⁴⁻⁷⁷ de estos datos surge un valor para la constante de equilibrio del proceso $K_{\text{eq}} = (4.13 \pm 0.22) \times 10^{16}$ a 25°C y fuerza iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl).

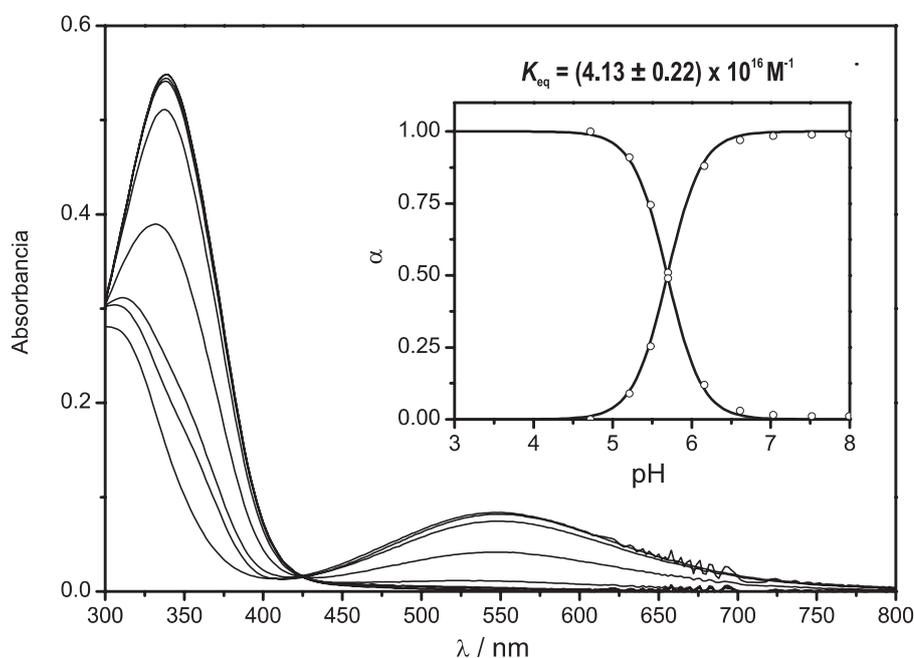


Figura 2.29. Cambios espectrales que tienen lugar como consecuencia de aumento en la concentración de OH^- en una solución de 3^{3+} . El gráfico inserto corresponde al diagrama de especiación

La realización de medidas de equilibrio en las mismas condiciones para el compuesto 4^{3+} dio como resultado un valor $K_{\text{eq}} = (1.38 \pm 0.09) \times 10^{17}$ a 25°C y fuerza iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). El va-

lor obtenido difiere apreciablemente del reportado en la literatura ($K_{eq} = (3.2 \pm 1.4) \times 10^{17}$) determinado a la misma temperatura y a la misma fuerza iónica.²¹ En virtud de la rigurosidad con la que fueron realizados los experimentos de equilibrio presentados en este trabajo de tesis se concluye que la discrepancia podría deberse a un error en el valor informado en la literatura y se considera que el valor correcto para 4^{3+} es el medido en esta tesis.

Si se comparan los valores de K_{eq} obtenidos para ambos nitrosilos binucleares, puede apreciarse que la constante de equilibrio para 3^{3+} es alrededor de 3 veces menor que la correspondiente a 4^{3+} y que esta diferencia es estadísticamente significativa.

2.7.2 Medidas cinéticas

Se realizó un estudio cinético de la adición nucleofílica de OH^- al compuesto 3^{3+} cuyos detalles experimentales se describen en la Sección 2.10.5.2.. En la Figura 2.30a,b se muestra la evolución espectral en el proceso de conversión del nitrosilo en la especie nitro en uno de los experimentos cinéticos realizados. Puede verse la presencia de puntos isobésticos bien definidos en 299 y 428 nm que señalan la ausencia de procesos laterales. Este hecho se ve confirmado por la observación de únicamente dos especies coloreadas en el análisis factorial de los espectros de absorción (Figura 2.30c).⁷⁴⁻⁷⁷

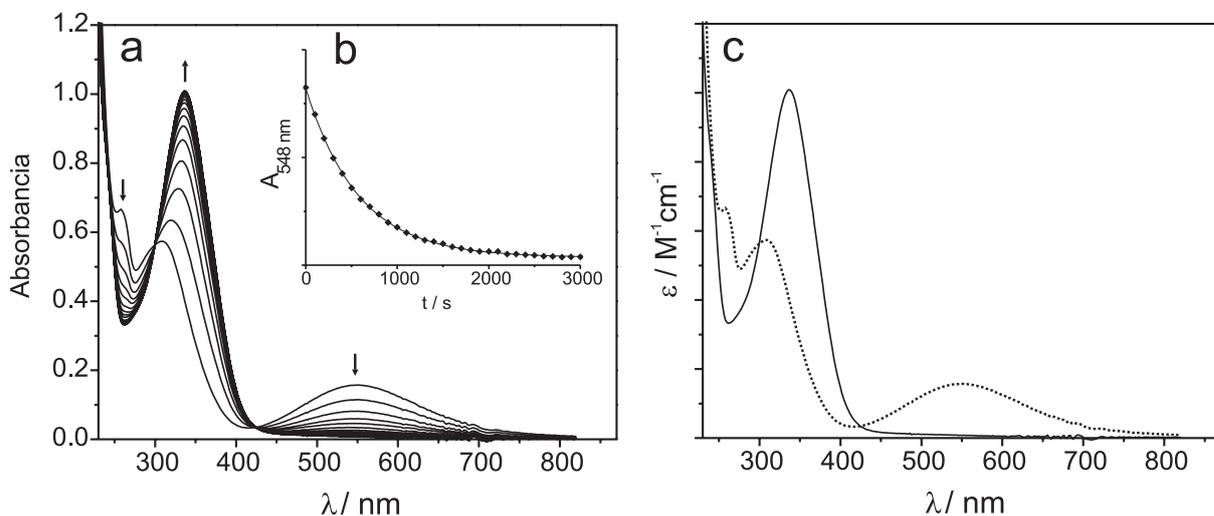


Figura 2.30. (a) Evolución espectral en el proceso de conversión de 3^{3+} en la especie nitro por reacción con OH^- en uno de los experimentos cinéticos realizados; $I = 1 \text{ M}$ (NaCl), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{OH}^-] = 2.88 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{complejo}] = 2.74 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\Delta t = 200 \text{ s}$. (b) Traza cinética obtenida a 548 nm. La línea continua corresponde al ajuste monoexponencial de los datos. (c) Espectros de absorción de la especie 3^{3+} (línea punteada) y del complejo nitro derivado obtenidos a partir del análisis factorial de los datos cinéticos.

El mecanismo propuesto para el proceso de adición nucleofílica de OH^- a nitrosilos metálicos, las ecuaciones cinéticas que se derivan del mismo y las condiciones de contorno que delimitan la realización de los experimentos pueden ser consultados en la Sección 1.7 correspondiente al Capítulo 1.

En la Tabla 2.8 se presentan los datos de k_{OH} obtenidos y en la Figura 2.31 el ajuste por regresión lineal de los mismos a la ecuación que vincula k_{OH} con $[\text{OH}^-]$. El proceso global presenta un comportamiento de primer orden con respecto a las concentraciones de ambos reactivos (OH^- y $\mathbf{3}^{3+}$), con una constante cinética $k_{\text{obs}} = (5.73 \pm 0.03) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C , $I = 1 \text{ M}$ (NaCl))

Tabla 2.8. Datos de k_{OH} obtenidos en los experimentos cinéticos para $\mathbf{3}^{3+}$

pH	$k_{\text{OH}} / \text{s}^{-1}$
5.71	6.11×10^{-5}
6.45	2.11×10^{-4}
7.46	1.75×10^{-3}
8.15	8.14×10^{-3}

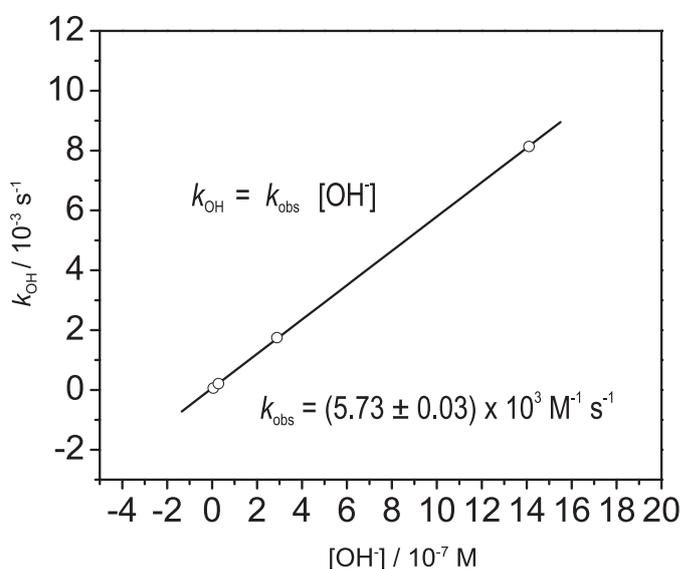


Figura 2.31. Ajuste de los datos cinéticos por regresión lineal

La determinación de la constante de velocidad de segundo orden (k_{obs}) a diferentes temperaturas en un rango entre 20 y 40°C permite la estimación de los parámetros de activación que caracterizan el proceso $\Delta H^\ddagger = (109.9 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = (196.1 \pm 1.2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, los cuales

se obtienen por ajuste de los datos experimentales a la Ecuación de Eyring:^{122,123} (Véanse la Tabla 2.9 y la Figura 2.32)

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Donde:

k = constante de velocidad de la reacción

T = temperatura absoluta

ΔH^\ddagger = entalpía de activación

R = constante de los gases

k_B = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

ΔS^\ddagger = entropía de activación

Comparativamente, los valores reportados en la literatura para 4^{3+} son $k_{\text{obs}} = (9.2 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl)) con parámetros de activación de $\Delta H^\ddagger = (90.7 \pm 3.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = (135 \pm 13) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Tabla 2.9. Datos de constantes de velocidad de segundo orden (k_{obs}) a diferentes temperaturas y a pH = 7.46 y parámetros de activación obtenidos a partir de los mismos

T / K	$k_{\text{obs}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
292.7	2.57×10^3
298.2	6.07×10^3
303.9	1.39×10^4
308.9	2.91×10^4
313.7	5.72×10^4

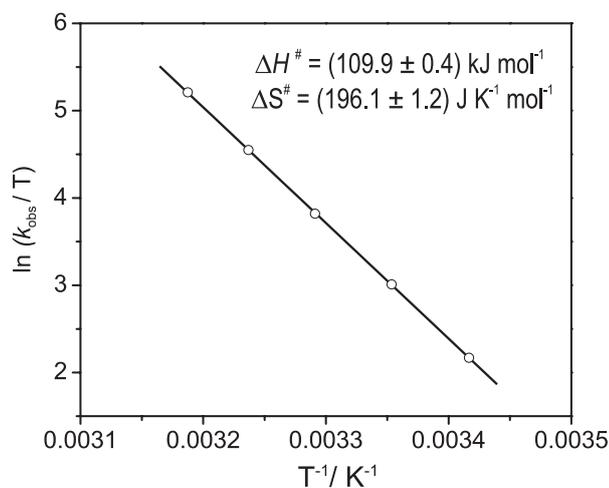


Figura 2.32. Ajuste a la ecuación de Eyring de los datos experimentales de dependencia de k_{obs} con T para la determinación de parámetros de activación.

2.7.3 Descontando la contribución de la formación de par iónico

Cuando lo que se busca es comparar la reactividad electrofílica de distintos compuestos nitrosilados con el fin de evaluar diferencias en la densidad electrónica sobre el NO^+ , basar la comparación en el análisis de las constantes k_{obs} no es correcto. Como se discutió en el Capítulo 1, de todas las constantes involucradas en el mecanismo, el mejor marcador de la correlación entre la reactividad electrofílica del nitrosilo coordinado y su densidad electrónica es en verdad k_1 , la constante de velocidad intrínseca para la reacción de ataque nucleofílico que tiene lugar en el par de encuentro iónico (Ecuación 1.4),⁵⁶ que está relacionada con la constante de velocidad de segundo orden determinada experimentalmente (k_{obs}) a través de la Ecuación 1.8. Si se desea conocer k_1 a partir de k_{obs} resulta imprescindible contar con una estimación de la constante para el equilibrio de formación del par iónico K_{pi} .

Si se acepta como suposición que las dos especies iónicas que reaccionan para formar el par de encuentro son esferas uniformemente cargadas, es posible dar una estimación para K_{pi} a través de la utilización de un modelo propuesto por Eigen y Fuoss basado en consideraciones puramente electrostáticas.⁷³ En el caso puntual de los compuestos $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$, al tratarse de especies con la misma carga y una gran similitud estructural, es razonable suponer que las constantes de equilibrio para la formación del par iónico serán prácticamente idénticas. Efectivamente la aplicación de este modelo al caso de $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$ (los detalles del cálculo se describen en la Sección 2.10.5.3) arroja valores de constantes de formación de par iónico que son esencialmente idénticas para ambos compuestos con un valor de $K_{\text{pi}} = (2.6 \pm 0.2) \text{ M}^{-1}$ (Tabla 2.10) Teniendo en cuenta este valor es posible calcular las constantes $k_1(\mathbf{3}^{3+}) = (2.2 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ y $k_1(\mathbf{4}^{3+}) = (3.5 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. La relación entre los valores experimentales hallados $k_{\text{obs}}(\mathbf{3}^{3+})/k_{\text{obs}}(\mathbf{4}^{3+}) \approx k_1(\mathbf{3}^{3+})/k_1(\mathbf{4}^{3+}) = 0.63$, indica una menor reactividad electrofílica en el nitrosilo $\mathbf{3}^{3+}$, lo cual es un reflejo de su mayor densidad electrónica y está en perfecto acuerdo con el hecho de que $\mathbf{3}^{3+}$ posee una piridina sustituida con un grupo donador de densidad electrónica.

Tabla 2.10. Valores de constantes cinéticas para $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$ a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $I = 1 \text{ M NaCl}$

especie	$k_{\text{obs}} / 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$K_{\text{pi}} / \text{M}^{-1}$	$k_1 / 10^3 \text{ s}^{-1}$
$\mathbf{3}^{3+}$	5.73 ± 0.03	2.6 ± 0.2	2.2 ± 0.2
$\mathbf{4}^{3+}$	9.2 ± 0.2^a	2.6 ± 0.2	3.5 ± 0.4

^a. Referencia 21

2.8 Propiedades electroquímicas

El comportamiento electroquímico del compuesto 3^{3+} fue estudiado por voltametría cíclica y experimentos de espectroelectroquímica UV-vis e infrarroja. En todos los casos se observa que la especie es activa desde el punto de vista redox. En la Figura 2.33 se muestra la voltametría cíclica de 3^{3+} en solución de acetonitrilo en la que se ponen en evidencia dos ondas reversibles.

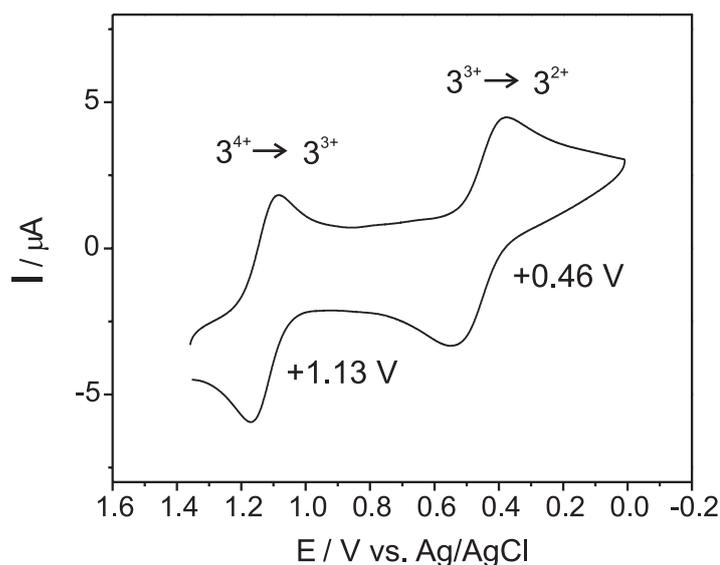


Figura 2.33. Voltametría cíclica de 3^{3+} en solución de acetonitrilo / 0.1 M TBAPF₆

2.8.1 Reducción

La voltametría cíclica de 3^{3+} en solución de acetonitrilo haciendo un barrido en sentido catódico indica una onda reversible a +0.46 V *vs.* Ag/AgCl (NaCl 3 M)

Los cambios espectroelectroquímicos en CH₃CN asociados al proceso de reducción en la región IR del espectro pueden apreciarse en la Figura 2.34a.

Se observa la desaparición de la banda a 1912 cm⁻¹, asignada al estiramiento ν_{NO} , para dar lugar a una nueva señal a 1629 cm⁻¹ que resulta compatible con una distribución electrónica Ru^{II}-NO[•] y la banda del estiramiento CN a 1988 cm⁻¹ es reemplazada por una nueva señal a 2045 cm⁻¹. Este último valor es típico en ciano complejos de Ru^{II} (*ca.* 2050 cm⁻¹) y confirma las sospechas de que el valor notoriamente bajo observado para esta vibración en 3^{3+} estaría relacionado con la presencia del fragmento fuertemente aceptor Ru^{II}-NO⁺ el cual drena densidad electrónica el enlace CN.

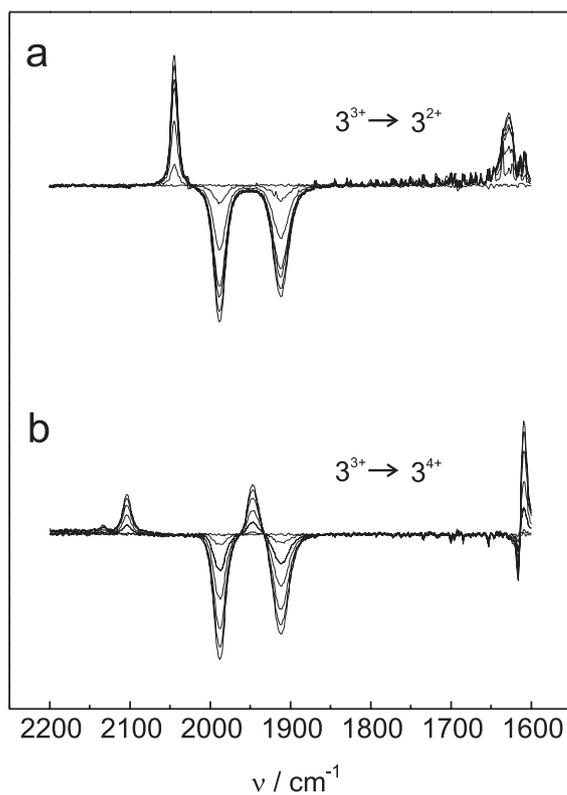


Figura 2.34. Espectroelectroquímica IR de 3^{3+} en acetonitrilo / 0.1 M TBAPF₆.
 (a) Reducción por 1 electrón. (b) Oxidación por 1 electrón.

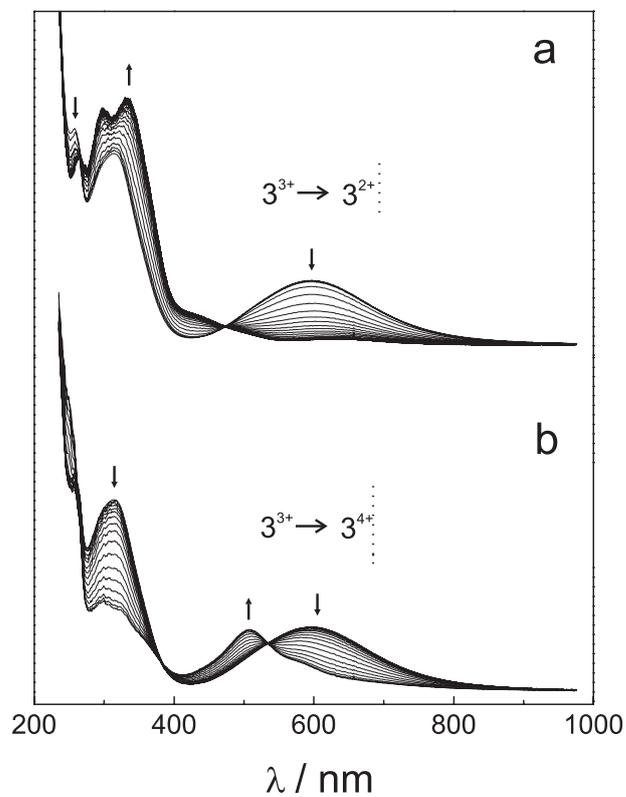


Figura 2.35. Espectroelectroquímica UV-vis de 3^{3+} en acetonitrilo / 0.1 M TBAPF₆.
 (a) Reducción por 1 electrón. (b) Oxidación por 1 electrón.

La reducción se monitoreó también por espectroelectroquímica UV-vis en CH_3CN (Figura 2.35a) observándose la completa desaparición de la banda de absorción en la región visible. En la zona del UV cercano es posible apreciar que la banda a 314 nm asignada a la transición $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{MeOpy}}$ en $\mathbf{3}^{3+}$ se divide en dos absorciones a 332 y 300 nm, respectivamente. Estos cambios son consistentes con un proceso de reducción por 1 electrón en el que el nitrosilo es convertido en una especie $\{\text{RuNO}\}^7$ ($\mathbf{3}^{2+}$) de manera que las dos bandas observadas en el producto reducido pueden considerarse el resultado de procesos de transferencia de carga $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*_{\text{MeOpy}}$ y $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^* \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$ y resultan análogos a los reportados para la conversión $\mathbf{4}^{3+} \rightarrow \mathbf{4}^{2+}$, en donde la banda de transferencia de carga $\{\text{NC-Ru}^{\text{II}}\text{-CN}\} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$ a 330 nm sufre un corrimiento de 20 nm hacia menores energías (350 nm) y se observa la aparición de una nueva banda a 290 nm como resultado del proceso $\{\text{NC-Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^*\} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$.

La voltametría cíclica en acetonitrilo detecta además un segundo proceso de reducción irreversible a un valor de potencial -0.51 V vs Ag/AgCl, mucho más negativo que el que conduce a $\mathbf{3}^{2+}$ y que probablemente corresponda a una segunda instancia de reducción para dar un fragmento en donde la especie coordinada es NO^- (o HNO). La electroquímica de la reducción se estudió también en solvente acuoso observándose solamente el proceso de conversión $\mathbf{3}^{3+} \rightarrow \mathbf{3}^{2+}$ y a un valor de potencial más bajo ($+0.21$ V vs. Ag/AgCl) que en acetonitrilo. La segunda reducción detectada en medio orgánico no se hace evidente en agua debido a la limitación de este solvente en lo que respecta a su ventana electroquímica.

2.8.2 Oxidación

Si en la voltametría cíclica de $\mathbf{3}^{3+}$ en CH_3CN se hace un barrido en sentido anódico se observa una onda reversible a $+1.13$ V correspondiente a un proceso de oxidación por 1 electrón para dar $\mathbf{3}^{4+}$ (Figura B'). Este mismo proceso se verifica a un potencial de $+0.96$ V si la voltametría se hace en solvente acuoso.

La espectroelectroquímica de la oxidación en acetonitrilo también denota cambios espectroscópicos importantes en la región IR Figura 2.34b observándose un corrimiento de la frecuencia de estiramiento ν_{NO} desde 1912 cm^{-1} en $\mathbf{3}^{3+}$ a 1946 cm^{-1} en $\mathbf{3}^{4+}$, mientras que las vibraciones del grupo CN aparecen en esta última especie a 2104 y 2132 cm^{-1} , valores que son característicos del ligando CN cuando está coordinado a centros de Ru^{III} , lo que sugiere que el proceso de oxidación está centrado en el fragmento diciano

Paralelamente se siguieron los cambios asociados al proceso de oxidación por medio de espectroscopia UV-vis (Figura 2.35b) siendo el más importante aquel que corresponde a la desaparición de la banda DACT a 596 nm para ser reemplazada por una nueva banda intensa a 508 nm ($\epsilon = 6570$ M^{-1} cm^{-1}). Para la asignación de esta banda es posible remitirse a dos hechos que permiten arrojar algo de luz sobre su origen. Resulta notable en primer lugar el hecho de que esta banda no está presente en el

espectro electrónico de la especie emparentada 4^{4+} . En segundo lugar y en vista de que el fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$ es un donador pobre en electrones resulta bastante improbable que esta absorción se deba a un proceso de transferencia de carga de un centro a otro. Descartadas estas dos posibilidades, la opción que parece ser la mas probable es la que asigna a esta nueva banda a una transición de transferencia de carga ligando-metal $\pi^*_{\text{MeOpy}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$. Esta transición resulta viable en 3^{4+} como consecuencia de que en este caso los orbitales π llenos de los ligandos MeOpy están a una energía suficientemente alta como para solapar con los del metal. Esta asignación es compatible con la no observación de esta banda en 4^{4+} debido a que en esta especie los orbitales donores análogos del ligando piridina están a energías mucho mas bajas. En la Tabla 2.11 se presenta un resumen de las principales características espectrales y electroquímicas de las especies involucradas en los procesos redox para los compuestos 3^{3+} y 4^{3+} .

Tabla 2.11. Resumen de las principales características espectrales y electroquímicas de los distintos estados redox accesibles 3^{4+} , 3^{3+} , 2^+ y 4^{4+} , 3^+ , 2^+

	UV-vis				Potenciales Electroquímicos		IR	
	MeCN		H ₂ O		MeCN	H ₂ O	MeCN	
	λ_{max} nm	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	λ_{max} nm	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	E°/V	E°/V	ν_{CN}	ν_{NO}
3^{3+}	258	22900	258	23900				
	314	20200	300	19200			1988	1912
	596	6800	548	6200				
3^{2+}	264	19750			+1.13			
	300	24540			+0.46	+0.96	2045	1629
	332	25530			-0.51	+0.21		
	440sh	3185						
3^{4+}	299	9000					2104	1946
	325sh	7450					2132	
	508	6570						
	582sh	2950						
$4^{3+, a}$	256	20000	260	20000				
	330	14300	317	14500			2001	1917
	555	5800	518	6100				
$4^{2+, a}$	245	25700	239sh	32100				
	262	25000	262sh	23600	+1.40	+1.18	2056	1626
	290	15000	294	20300	+0.50	+0.22		
	350	18500	333	20200	-0.45	-0.39		
$4^{4+, a}$	260	24600	266sh	25300				
	295	4320	299	9200			2137	1952
	329	3420	400	3500			2120	
	401	2600	440sh	1670				
	440	1020	532sh	500				

^a Referencia 21

2.8.3 Cálculo de las estructuras electrónicas de 3^{2+} y 3^{4+} por DFT

Resulta interesante comparar las estructuras optimizadas en el vacío para los distintos estados redox $3^{2+}, 3^{3+}, 3^{4+}$ accesibles en las condiciones experimentales en las que se trabajó (Figura 2.36).

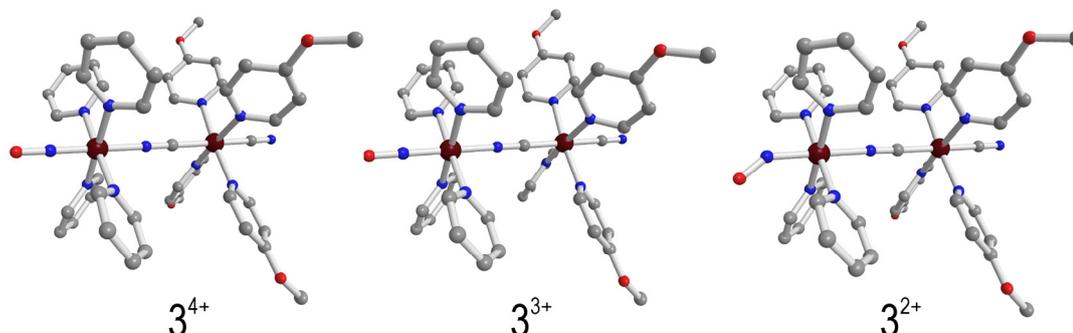
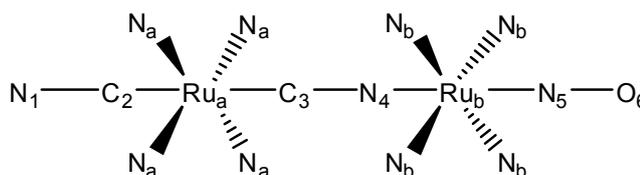


Figura 2.36. Geometrías optimizadas por DFT para los distintos estados redox 3^{2+} , 3^{3+} y 3^{4+}

En la Tabla 2.12 se da un resumen de los parámetros estructurales más relevantes junto con los correspondientes a las especies $4^{2+}, 3^{3+}, 4^{4+}$ con fines comparativos.

Tabla 2.12. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para los distintos estados redox 3^{4+} , 3^{3+} , 3^{2+} y 4^{4+} , 3^{3+} , 2^{+}

Distancia (Å)	3^{2+}	3^{3+}	3^{4+}	4^{2+}	4^{3+}	4^{4+}
N ₁ -C ₂	1.194	1.191	1.189	1.192	1.191	1.188
C ₂ -Ru _a	2.049	2.053	2.019	2.045	2.048	2.013
Ru _a -C ₃	2.043	1.984	2.113	2.053	1.992	2.150
C ₃ -N ₄	1.203	1.216	1.201	1.201	1.215	1.198
N ₄ -Ru _b	2.103	1.984	2.059	2.108	1.989	2.081
Ru _b -N ₅	1.894	1.802	1.778	1.893	1.799	1.774
N ₅ -O ₆	1.227	1.196	1.180	1.226	1.193	1.178
Ru _a -N _a promedio	2.140	2.149	2.129	2.139	2.152	2.142
Ru _b -N _b promedio	2.140	2.151	2.153	2.140	2.151	2.154
Ángulo (°)	3^{2+}	3^{3+}	3^{4+}	4^{2+}	4^{3+}	4^{4+}
Inclinación piridina (Ru _a)	39.4°	42.1°	36.0°	39.9	41.4°	37.6°
Inclinación piridina (Ru _b)	38.0°	39.7°	41.4°	38.1°	39.6	41.7°
Ru _b -N ₅ -O ₆	143.4°	179.7°	179.9°	143.4°	180.0°	180.0°



En el caso la especie 3^{3+} se observa que en el grupo ciano que hace de puente entre los dos centros, la distancia C_3-N_4 (la numeración utilizada puede consultarse en el esquema de la Tabla 2.12) es ligeramente mayor que la calculada para los otros dos estados redox. Se observa un efecto inverso si se comparan las distancias de enlace Ru_a-C_3 y Ru_b-N_4 , las cuales resultan más cortas en la especie 3^{3+} . Estos resultados sugieren que en 3^{3+} la interacción donador-aceptor refuerza la retrodonación π a lo largo del puente debilitando el enlace C_3-N_4 . Este efecto se pone en evidencia también en el valor anormalmente bajo observado para la frecuencia ν_{CN} en el espectro infrarrojo de 3^{3+} y ha sido anteriormente reportado en varios complejos de valencia mixta.^{1,6-9,21,120,121} El compuesto emparentado 4^{3+} presenta un comportamiento similar y la comparación con 3^{3+} sugiere que en esta última especie la magnitud de la interacción donador-aceptor sería ligeramente mayor, hecho que se manifiesta principalmente en sus enlaces Ru_a-C_3 y N_4-Ru_b más cortos y en su enlace C_3-N_4 más largo, aunque en este último caso la diferencia podría no ser significativa.

Los cálculos teóricos realizados sobre las especies reducidas 3^{2+} y 4^{2+} muestran en ambos casos cambios estructurales que son compatibles con un proceso de reducción centrado en el fragmento que posee el grupo NO. Estos cambios incluyen el alargamiento del enlace N_5-O_6 y el torcimiento del ángulo diedro $Ru_b-N_5-O_6$, hechos que compatibilizan con la descripción $\{Ru-NO\}^7$ dada para estas especies. Más aún, en acuerdo con esta descripción, el cómputo de la densidad de spin (Figura 2.37) indica una localización importante sobre el fragmento NO con una polarización parcial sobre el centro Ru.

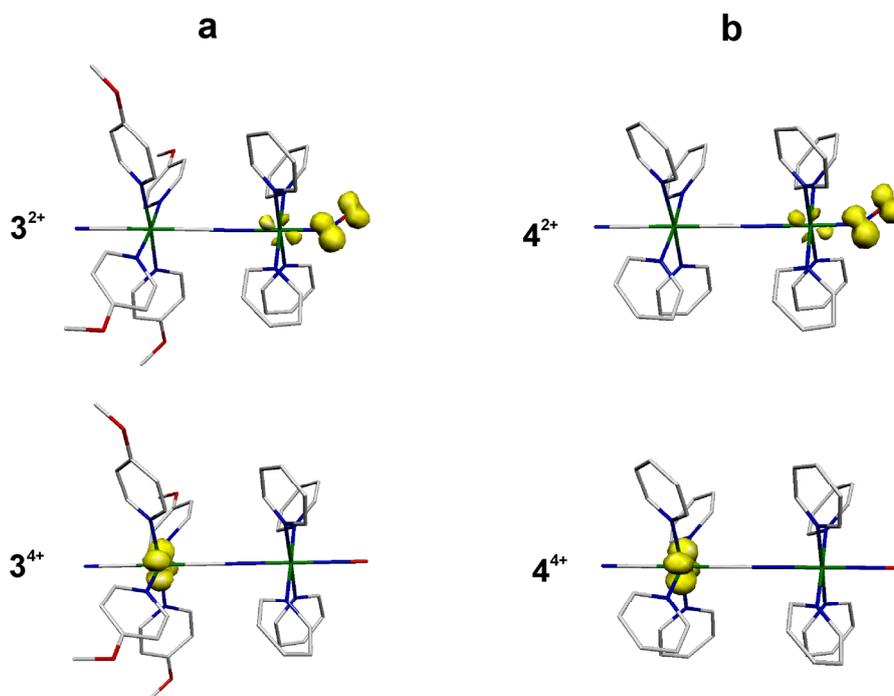


Figura 2.37. Densidad de spin calculada por DFT para (a) 3^{2+} y 3^{4+} y (b) 4^{2+} y 4^{4+}

Los resultados del cálculo DFT realizado para las especies oxidadas 3^{4+} y 4^{4+} son consistentes con un proceso de oxidación centrado en el fragmento Ru^{II} diciano. El análisis de la densidad de spin en estas moléculas paramagnéticas indica que el electrón desapareado se localiza sobre el fragmento Ru^{III} en un orbital de simetría b (Figuras 2.37 y 2.26).

2.9 Conclusiones

Se preparó y caracterizó una nueva especie binuclear *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (3^{3+}) que incorpora un nitrosilo terminal. Este nuevo compuesto, a través de su comparación con la especie relacionada *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (4^{3+}), permitió explorar el efecto que tiene en las propiedades electrónicas la introducción de un fragmento donador más eficiente. Los cambios observados en los espectros electrónico y vibracional indican un aumento de la interacción entre los centros donador y aceptor, lo que está de acuerdo con la descripción sugerida por los cálculos teóricos basados en DFT realizados y corrobora la participación del fragmento $\{\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$ como la parte aceptora en 3^{3+} .

El análisis de las bandas DACT en los espectros electrónicos de 4^{3+} y 3^{3+} a partir del modelo de dos estados basado en el formalismo de Mulliken-Hush sugiere un grado de mezcla moderado, probablemente un poco más grande para el caso de 3^{3+} . Sin embargo, la incerteza asociada a este tratamiento no permitió establecer una diferencia cuantitativa entre ambos compuestos.

Por el contrario, la reactividad del grupo nitrosilo resultó ser un marcador mucho más sensible de la delocalización electrónica que tiene lugar como consecuencia de la interacción donador-aceptor e indica un grado de mezcla mayor en la especie 3^{3+} que en 4^{3+} . Esta particularidad permite imaginar al fragmento $\{\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$ como un marcador de comunicación electrónica viable en aquellos casos en los que la interpretación de las espectroscopias electrónica y vibracional pudiera verse complicada debido a, por ejemplo, la presencia de múltiples centros metálicos.

A raíz de estos resultados y dada la versatilidad sintética demostrada por la química de los precursores basados en el fragmento $\{\text{Ru}(\text{py})_4\}$, en el siguiente capítulo se plantea la posibilidad de aumentar la nuclearidad del compuesto 4^{3+} en una unidad para dar lugar a una especie nitrosilada trinuclear lineal constituida por tres centros $\{\text{Ru}(\text{py})_4\}$ sobre la cual se encarará como objetivo principal la evaluación de su estructura electrónica a partir del empleo sistemático de esencialmente el mismo conjunto de metodologías que las aplicadas al estudio de 3^{3+} y 4^{3+} .

2.10 Sección Experimental

2.10.1 Preparación de los compuestos

2.10.1.1 Materiales y métodos

El reactivo $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fue provisto por Johnson Matthey. Los compuestos *cis*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmsO})_4$, *trans*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{py})_4$, *trans*- $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{MeOpy})_4$, *trans*- $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{py})_4$, *trans*- $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$, *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$ y *trans*- $[(\text{NC})(\text{py})_4\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$, fueron preparados en base a procedimientos previamente publicados en la literatura.^{2,21-23,27,38}

Las purificaciones cromatográficas se realizaron con alúmina neutra activada (150 mesh, 58Å, Sigma-Aldrich Co.) o Silica Gel 40 (0.063 - 200 mesh, Merck) dependiendo del caso.

Todos los solventes utilizados fueron de calidad analítica y cuando fue necesario se secaron siguiendo técnicas estándar.⁸⁷ En las situaciones en las que se requirió el uso solventes orgánicos libres de oxígeno, la degasificación se hizo siguiendo la técnica de “freeze-pump-thaw”.¹²⁴

Para la caracterización de los compuestos sintetizados se utilizó el siguiente instrumental:

Los datos correspondientes al microanálisis de C, H y N fueron obtenidos con un analizador Carlo Erba EA 1108.

Los espectros UV-vis se registraron con espectrofotómetros de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453 o HP8452A, dependiendo de la disponibilidad de estos equipos.

Las medidas de espectroscopia IR se realizaron en pastillas de KBr utilizando alternativamente espectrofotómetros FT Nicolet 150P o Thermo Nicolet AVATAR 320, según la disponibilidad de estos equipos.

La adquisición de los espectros de RMN-¹H y ¹³C se realizó con un espectrómetro Bruker AM 500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ¹H. En el caso de las señales de los protones piridínicos se informa sólo la multiplicidad que surge de los acoplamientos más grandes. Los espectros de RMN-¹H y ¹³C se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados⁸⁸.

Para aquellos compuestos que han sido sintetizados y aislados por primera vez durante el desarrollo de este trabajo de tesis se incluye la caracterización básica completa (Microanálisis y espectroscopias RMN-¹H/¹³C, IR y UV-vis). En el caso de los compuestos cuyas síntesis se basaron en procedimientos previamente publicados, sólo se incluyen algunos datos que suplementan la información preexistente, la cual puede ser consultada en la literatura citada.

2.10.1.2 Síntesis

2.10.1.2.1 Síntesis de *cis*-Ru^{II}Cl₂(dms_o)₄

Este compuesto se prepara de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 1.10.1.2.1 del Capítulo 1.

2.10.1.2.2 Síntesis de *trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄

Este compuesto se preparó siguiendo los lineamientos descritos en la Referencia 38. Se suspenden 2.60 g (5.40 mmol) de *cis*-Ru^{II}Cl₂(dms_o)₄ en 47 mL de etanol. A la suspensión amarilla obtenida se agregan 17.4 mL (216 mmol) de piridina (Fisher Chemical). Esta mezcla se refluja durante 3.5 horas. A continuación se reduce el volumen a la mitad por evaporación del solvente y se enfría a -18 °C induciéndose la precipitación de un sólido color naranja ladrillo que se recoge por filtración. Este sólido se lava tres veces con etanol frío y se seca durante 12 horas en desecador y durante 1 hora adicional en línea de vacío. Se obtienen 2.62 g (5.32 mmol) de producto. Rendimiento: 99 %

2.10.1.2.3 Síntesis de *trans*-Ru^{II}(CN)₂(py)₄

Para la preparación de esta especie se siguió la técnica reportada en la Referencia 22. Se agregan 1.10 g (16.95 mmol) de KCN previamente disueltos en 50 mL de agua a una suspensión de 2.00 g (4.10 mmol) de *trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄ en 160 mL de piridina. Se refluja durante no más de 15 minutos obteniéndose una solución de color amarillo verdoso. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el solvente por evaporación rotatoria. El residuo sólido obtenido como producto de esta operación se extrae dos veces con 50 mL de cloroformo y los extractos se filtran para eliminar sales inorgánicas. El filtrado se lleva a sequedad por evaporación del solvente y el sólido remanente se purifica por cromatografía en columna. Se redisuelve el sólido en el mínimo volumen posible de una mezcla 20% metanol/diclorometano y se siembra en una columna de aproximadamente 15 cm de largo x 3 cm de diámetro empacada con sílica gel en diclorometano. La columna se eluye con una mezcla 20% metanol/diclorometano necesitándose aproximadamente 1L de este solvente para eluir la fracción de interés, la cual corre con el frente y es de color amarillo. En el origen de siembra queda una serie de bandas de color marrón verdoso. La fracción conteniendo el compuesto buscado se lleva a seco por evaporación rotatoria y se seca en desecador en vacío dando lugar a 1.60 g (3.41 mmol) de un producto amarillo. Rendimiento: 83 %

2.10.1.2.4 Síntesis de *trans*-Ru^{II}Cl₂(MeOpy)₄

Este compuesto se preparó en base a la descripción dada en la Referencia 2. Se suspende 1.00 g (2.06 mmol) de *cis*-Ru^{II}Cl₂(dms_o)₄ en 50 mL de etanol absoluto y se agregan 8.5 mL (83.7 mmol) de 4-metoxipiridina (Sigma-Aldrich). La solución obtenida se refluja durante 3 horas obteniéndose un sólido naranja microcristalino que se colecta por filtración, se lava con etanol y se seca en vacío. Se obtienen 1.04 g (1.71 mmol) de producto. Rendimiento: 83 %.

2.10.1.2.5 Síntesis de *trans*-Ru^{II}(CN)₂(MeOpy)₄

Se suspenden 1.59 g (2.61 mmol) de *trans*-Ru^{II}Cl₂(MeOpy)₄ y 3.47 g (53.2 mmol) de KCN en 250 mL de metanol y se refluja durante 3 horas. La solución naranja obtenida se evapora hasta sequedad para dar un sólido amarillo. El KCN que queda sin reaccionar se elimina lavando con abundante agua. Luego de secar en vacío se obtienen 1.23 g (2.09 mmol) de producto puro. Rendimiento: 80 %

Análisis elemental Calculado para C₂₆H₂₈N₆O₄Ru (PM = 589.61 g · mol⁻¹): C, 52.96; H, 4.79; N, 14.25. Experimental: C, 52.86; H, 4.70; N, 13.88.

RMN-¹H: δ_H (CD₃OD): 8.37 (8H, d, H^{2,6} x 4), 6.79 (8H, d, H^{3,5} x 4), 3.85 (12H, s, O-CH₃).
RMN-¹³C: δ_C (CD₃OD): 172.99 (2C, CN x 2), 167.25 (4C, C⁴ x 4), 159.20 (8C, C^{3,5} x 4), 112.10 (8C, C^{2,6} x 4), 56.33 (4C, O-CH₃ x 4).

FTIR (KBr): ν_{CN} = 2057 cm⁻¹. UV-vis (CH₃CN): 218 nm (38500 M⁻¹cm⁻¹), 335 nm (16600 M⁻¹cm⁻¹).

2.10.1.2.6 Síntesis de *trans*-Ru^{II}(NO₂)₂(py)₄

Para la síntesis de esta especie se siguió el procedimiento reportado en la Referencia 22. Se agregan 1.84 g (3.77 mmol) de *trans*-Ru^{II}Cl₂(py)₄ a 170 mL de piridina. A la mezcla resultante se agregan 1.50 g (21.7 mmol) de NaNO₂ disueltos previamente en 54 mL de agua. La solución naranja se refluja durante no mas de 15 minutos hasta que adopte un color amarillo intenso. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y a continuación se evapora el solvente por evaporación rotatoria hasta sequedad quedando un sólido amarillo que es resuspendido en 100 mL de agua. La suspensión se filtra por medio de un embudo fritado N° 3 y el sólido retenido en el filtro se lava dos veces con agua helada y se seca en desecador al vacío. Se obtienen 1.50 g (2.94 mmol) de producto. Rendimiento: 78 %.

2.10.1.2.7 Síntesis de *trans*-[Ru^{II}Cl(py)₄(NO)](PF₆)₂

Este compuesto se preparó siguiendo la síntesis reportada en la Referencia 27. Se disuelven 1.53 g (3.00 mmol) de *trans*-Ru^{II}(NO₂)₂(py)₄ en una mezcla de 40 mL de etanol y 40 mL de HCl

37%. La solución obtenida se refluja durante 2 horas. Luego de dejar enfriar a temperatura ambiente se agregan 1.12 g (6.87 mmol) de NH_4PF_6 y se enfría a 5 °C durante 12 horas observándose la formación de un precipitado naranja que se separa por filtración. Este sólido se lava con agua helada y se seca en línea de vacío. Se obtienen 1.87 g (2.42 mmol) de producto. Rendimiento: 81 %

2.10.1.2.8 Síntesis de $\text{trans}-[(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$

El procedimiento sintético empleado en la preparación de esta especie se basó en el reportado en la Referencia 23. A menos que se indique lo contrario, todas las reacciones se realizan bajo atmósfera de argón y al abrigo de la luz. Se prepara una solución conteniendo 273 mg (0.35 mmol) de $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ y 22.9 mg (0.35 mmol) de NaN_3 en 8.2 mL de acetona seca y desoxigenada. Esta solución de color naranja intensamente oscuro se deja en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora para dar el solvento complejo $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{Me}_2\text{CO})]^+$. La mitad del volumen de esta solución es agregada gota a gota y con agitación sobre una solución de 1.75 g (3.73 mmol) de $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{py})_4$ en 11 mL de metanol seco y desoxigenado. Esta mezcla se deja reaccionar durante 30 minutos y se agrega a continuación la otra mitad de la solución de solvento complejo. Se permite que la reacción continúe durante 30 minutos adicionales. La solución obtenida se lleva a seco por evaporación del solvente en una línea de vacío, dando lugar a un sólido de color amarillo anaranjado de aspecto algo heterogéneo. De aquí en más no es necesario seguir trabajando bajo atmósfera inerte. El sólido se resuspende en cloroformo y se agrega aproximadamente 3 veces su peso en alúmina neutra. Se evapora el cloroformo y se siembra en pastilla en una columna cromatográfica de alúmina neutra de 30 cm de largo x 3 cm de diámetro empacada con cloroformo. La columna se desarrolla inicialmente con cloroformo, eluyéndose una primera fracción amarilla que se descarta y una segunda fracción, también amarilla, que corresponde al exceso de $\text{trans-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{py})_4$ que no reaccionó. A continuación se aumenta la polaridad del solvente de desarrollo utilizando una mezcla de 2% metanol/cloroformo, lográndose eluir una tercera fracción que por evaporación del solvente y secado en vacío da lugar a 285 mg (0.27 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al compuesto buscado. Rendimiento: 77 %.

2.10.1.2.9 Síntesis de $\text{trans}-[(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$

Se desoxigenan 380 mL de agua por burbujeo de argón durante 1 hora. Se agregan 0.95 g (13.8 mmol) de NaNO_2 . Siempre trabajando bajo atmósfera de argón, se suspenden 285 mg (0.27 mmol) de $\text{trans}-[(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$ en la solución acuosa de nitrito de sodio. Al cabo de 48 horas en agitación, al abrigo de la luz y en atmósfera de argón, se obtiene una solu-

ción amarilla cuyo volumen se reduce a aproximadamente 25 mL mediante evaporación rotatoria. Esto provoca la precipitación de un sólido amarillo. El agregado de 1 mL de solución saturada de NH_4PF_6 en agua da lugar a la precipitación de mayor cantidad de sólido. Se filtra con un filtro de acetato de celulosa con poro de 45 μm y se lava el sólido obtenido con 2 mL de agua helada. Luego de secar en desecador en vacío se obtienen 216 mg (0.20 mmol) de producto. Rendimiento: 74 %.

Análisis elemental Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{N}_{11}\text{O}_2\text{PRu}_2$ (PM = 1077.94 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 46.80; H, 3.74; N, 14.29. Experimental: C, 46.70; H, 3.66; N, 14.35.

RMN- ^1H : δ_{H} (CD_3CN): 8.28 (8H, d, $\text{H}^{2,6'}$ x 4), 8.23 (8H, d, $\text{H}^{2,6}$ x 4), 7.83 (4H, t, H^4 x 4), 7.75 (4H, t, H^4 x 4), 7.09 (8H, t, $\text{H}^{3,5}$ x 4), 7.01 (8H, t, $\text{H}^{3,5'}$ x 4). RMN- ^{13}C : δ_{C} (CD_3CN): 158.50 (8C, $\text{C}^{2,6'}$ x 4), 157.46 (8C, $\text{C}^{2,6}$ x 4), 137.83 (4C, C^4 x 4), 137.51 (4C, C^4 x 4), 126.17 (8C, $\text{C}^{3,5}$ x 4), 125.93 (8C, $\text{C}^{3,5'}$ x 4). Los átomos indicados con números primados corresponden a las piridinas del fragmento $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\}$. FTIR (KBr): ν_{CN} (terminal) = 2027 cm^{-1} ; ν_{CN} (puente) = 2062 cm^{-1} , $\nu_{\text{a,NO}_2}$ = 1446 cm^{-1} , $\nu_{\text{s,NO}_2}$ = 1318 cm^{-1} . UV-vis (H_2O , pH = 8): 242 nm (26200 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 346 nm (30500 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2.10.1.2.10 Síntesis de *trans*- $[(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (4^{3+})

La preparación de este compuesto se inspiró en la síntesis reportada en la Referencia 21. Se agregan 43 mg (0.040 mmol) de *trans*- $[(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$ a 10 mL de agua desoxigenada obteniéndose una suspensión amarilla. Con agitación vigorosa y lentamente se agregan unas gotas de HPF_6 60% (p/p) en agua. Esto provoca el cambio de color de la suspensión del amarillo al violeta oscuro. Se deja en agitación constante durante 2 horas. Si al cabo de este período se permite que la suspensión sedimente, se observa un sólido violeta muy oscuro y una solución sobrenadante con una tenue coloración violácea. Se filtra con una membrana de acetato de celulosa de 0.45 μm obteniéndose un filtrado prácticamente incoloro. El sólido violeta oscuro retenido en el filtro se lava con 1 mL de HCl 0.1 M frío y se seca en vacío obteniéndose una masa de 43 mg (0.032 mmol) de producto puro. Rendimiento: 80 %.

2.10.1.2.11 Síntesis de *trans*- $[(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeOpy})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (3^{3+})

Se dejan reaccionar 9.7 mg (0.149 mmol) de NaN_3 y 106.3 mg (0.138 mmol) de *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2$ en 4 mL de acetona seca y desoxigenada (atmósfera de argón) durante *ca.* 1 hora para dar el solvento complejo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{acetona})]^+$. A continuación se vuelca gota a gota la mitad de la solución de solvento complejo sobre una solución de *trans*- $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{MeOpy})_4$ preparada a partir de 679 mg (1.15 mmol) de compuesto en 25 mL de cloroformo desoxigenado. Durante todo el proceso se agita vigorosamente. Se deja reaccionar esta mezcla durante 30 minu-

tos y a continuación se agrega lentamente la otra mitad de la solución de solvento complejo, dejando reaccionar por otros 30 minutos adicionales. Llegado este punto, se elimina el solvente por evaporación rotatoria y el sólido amarillo que se obtiene se suspende en 10 mL de acetonitrilo. El exceso de *trans*-Ru^{II}(CN)₂(MeOpy)₄, insoluble en acetonitrilo, se elimina por filtración y el filtrado amarillo se evapora a sequedad. Se disuelve en 2 mL de acetona y se vierte sobre 250 mL de agua destilada previamente desoxigenada. Esta solución se trata con 1.012 g (14.7 mmol) de NaNO₂ y se deja reaccionar por 48 horas bajo atmósfera de argón. A continuación la mezcla de reacción se concentra a aproximadamente 100 mL y se acidifica con unas pocas gotas de HCl concentrado para dar una solución de color azul muy intenso. El agregado de 2 mL de una solución saturada de NH₄PF₆ induce la precipitación del producto buscado. Luego de dejar a 4 °C durante 12 horas, se recoge el producto por filtración se lava con agua helada y se seca en vacío. Este material se purifica por recristalización por difusión lenta de éter etílico seco en una solución concentrada del compuesto en acetonitrilo seco. Se obtienen 72 mg (0.049 mmol) de producto puro. Rendimiento: 33 %.

Análisis elemental Calculado para C₄₆H₄₈F₁₈N₁₁O₅P₃Ru₂ (PM = 1471.98 g · mol⁻¹): C, 37.53; H, 3.29; N, 10.47. Experimental: C, 37.6; H, 3.4; N, 10.4.

RMN-¹H: δ_H (CD₃CN): 8.35 (4H, t, H⁴ x 4), 8.20 (8H, d, H^{2,6} x 4), 7.91 (8H, d, H^{2,6'} x 4), 7.62 (8H, t, H^{3,5} x 4), 6.69 (8H, d, H^{3,5'} x 4), 3.92 (12H, s, O-CH₃). RMN-¹³C: δ_C (CD₃CN): 168.00 (4C, C^{4'} x 4), 159.37 (8C, C^{2,6'} x 4), 155.44 (8C, C^{2,6} x 4), 144.56 (4C, C⁴ x 4), 130.16 (8C, C^{2,6} x 4), 113.06 (8C, C^{3,5'} x 4), 57.49 (4C, O-CH₃ x 4). Los átomos indicados con números primados corresponden a las piridinas del fragmento {(NC)Ru^{II}(MeOpy)₄(μ-CN)}.

FTIR (KBr): ν_{CN} = 1997 cm⁻¹, ν_{NO} = 1913 cm⁻¹. UV-vis (H₂O, pH = 8) 258 nm (23900 M⁻¹cm⁻¹), 300 nm (19200 M⁻¹cm⁻¹), 548 nm (6200 M⁻¹cm⁻¹). UV-vis (CH₃CN) 258 nm (22900 M⁻¹cm⁻¹), 314 nm (20200 M⁻¹cm⁻¹), 596 nm (6800 M⁻¹cm⁻¹)

2.10.2 Determinación de la estructura cristalográfica de 4³⁺ por difracción de Rayos X

El monocristal sobre el que se efectuó la elucidación estructural de 4³⁺ por difracción de rayos X se obtuvo por difusión lenta de éter etílico en una solución del complejo en acetonitrilo a lo largo de aproximadamente 4 semanas.

Los datos de la difracción de rayos X se colectaron a 100 K utilizando un difractómetro Nonius Kappa CCD equipado con una fuente de rayos X de Mo y un monocromador de grafito (Mo Kα, λ = 0.71073 Å). 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.¹²⁵ Para la resolución de las estructuras se utilizó el paquete de Siemens SHELXTL-PLUS¹²⁵ y para su refinamiento se usó SHELXL97.¹²⁶ Las mismas fueron resueltas por métodos directos y posteriores técnicas de diferencias de Fourier.

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.

2.10.3 Medidas espectroscópicas

2.10.3.1 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN fueron medidos en un espectrómetro Bruker AM500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ^1H y utilizando una sonda equipada con gradientes de campo magnético en el eje z . Todos los datos se registraron a una temperatura de 298 K en tubos de 5.00 mm de diámetro interno y fueron referenciados con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados.⁸⁸ En todos los casos la concentración de 3^{3+} y 4^{3+} fue *ca.* 10 mM. Los solventes deuterados utilizados fueron provistos por Sigma-Aldrich Co.

Los espectros de RMN 1D ^1H se registraron sobre un ancho espectral de 7.0 kHz (14 ppm). Los espectros de RMN 1D ^{13}C se registraron con un ancho espectral de 29.8 kHz (236.6 ppm).

Los espectros de RMN 2D se obtuvieron utilizando secuencias de pulso estándar. Los datos de los espectros 2D [^1H , ^{13}C] HSQC fueron adquiridos con anchos espectrales de 4.5 kHz (9.0 ppm) en ^1H y 25.0 kHz (199 ppm) en ^{13}C . Los experimentos 2D COSY y 2D [^1H , ^1H] NOESY se registraron con anchos espectrales de 5.3 kHz (10.7 ppm) y 5.1 kHz (10 ppm), respectivamente, en ambas dimensiones. El tiempo de mezcla empleado en la adquisición del NOESY fue de 300 ms.

En todos los casos los espectros de RMN 1D y 2D fueron procesados con el programa comercial TOPSPIN, versión 2.0.b (Bruker).

2.10.3.2 Espectroscopia vibracional

Las medidas de espectroscopia IR fueron realizadas en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet AVATAR 320.

Las determinaciones espectroelectroquímicas en el infrarrojo se efectuaron en CH_3CN utilizando una celda OTTLE y se describen en la Sección 2.10.6.2.

2.10.3 Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos de 3^{3+} y 4^{3+} se registraron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453 (rango 190–1100 nm) o HP8452A (rango 190–820 nm). En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico. El acetonitrilo utilizado como solvente fue secado de acuerdo a procedimientos estándar reportados en la literatura.⁸⁷ Para las medidas en solución acuosa se utilizó agua monodestilada acidificada convenientemente (HCl 0.01 M) con el fin de reprimir la conversión ácido-base de 3^{3+} y 4^{3+} en las respectivas especies nitró derivadas (Véase la Sección 2.7).

2.10.4 Implementación computacional del modelo de 2 estados

El ajuste de los perfiles de las bandas DACT mediante el modelo de dos estados se realizó mediante la implementación del modelo en una rutina programada en el paquete MatLab 7.0 R14. El principio de operación de la misma se basa en la obtención de los valores para las energías y los momentos de transición a partir de la diagonalización numérica de las matrices que describen el sistema (Ecuaciones 2.5 y 2.8 en la Sección 2.6) para cada punto de una grilla unidimensional para la coordenada q . Este procedimiento genera un espectro de absorción de líneas que es convertido en una banda centrando una función gaussiana en cada valor de energía de área proporcional al cuadrado del momento de transición asociado a cada línea. El ancho de estas funciones gaussianas y el espaciado en los valores de q se preestablecen de manera tal de lograr una correcta convolución del espectro de líneas.

El paquete comercial MATLAB 7.0 R14 cuenta con un módulo (Excel Link) que permite integrar MATLAB con el programa Microsoft Excel haciendo posible el acceso a las capacidades computacionales de MATLAB desde una planilla de cálculo. De esta manera se efectuó el ajuste de la banda simulada al espectro experimental mediante la minimización de la diferencia de cuadrados entre ambos conjuntos de datos, con las variables del modelo H_{DA} , λ_D , λ_A y ΔE_{DA} como parámetros de ajuste. Los coeficientes de mezcla reportados se calcularon a partir de los autovectores que diagonalizan el hamiltoniano diabático (Ecuación 2.5 en la Sección 2.6)

2.10.5 Medidas de reactividad electrofílica

2.10.5.1 Medidas de equilibrio

El procedimiento seguido en la determinación de las constantes de equilibrio K_{eq} para el proceso de adición nucleofílica de OH^- a 3^{3+} y 4^{3+} fue en ambos casos el que se describe a continuación.

Se prepararon soluciones de pH regulado a valores de 4.75, 5.25, 5.75, 6.25, 6.75, 7.25, 7.75 y 8.25, todas ellas a una fuerza iónica $I = 1$ M NaCl. Se utilizaron buffers basados en los pares ácido-base $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($4.75 \leq \text{pH} \leq 5.75$) y $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($6.25 \text{ pH} \leq 8.25$) a una concentración 0.33 M. Para el caso de $\text{pH} = 2$ se utilizó una solución 0.01 M HCl ($I = 1$ M NaCl)

Se cargaron 9 tubos de vidrio con una capacidad aproximada de 10 mL y provistos de tapa a rosca con:

990 μL de cada una de las soluciones de pH conocido.

10 μL de una solución de NaNO_2 0.5 M

1000 μL de una solución 2.7×10^{-5} M de $\mathbf{3}^{3+}$ ó 3.2×10^{-5} M de $\mathbf{4}^{3+}$, dependiendo del caso. Ambas soluciones se prepararon en HCl 0.01 M ($I = 1$ M NaCl)

El agregado de la solución de NaNO_2 tiene por finalidad reprimir la eventual disociación de NO_2^- en la especie nitro que se forma a partir de $\mathbf{3}^{3+}$ ó $\mathbf{4}^{3+}$ como consecuencia de la reacción ácido-base.

Las soluciones se colocaron en un baño termostático (Lauda RC6) a (25.0 ± 0.1) °C y se dejaron equilibrar durante 20 hs. Luego de este tiempo se midió un espectro UV-vis y el pH de cada una de las soluciones. El blanco de absorbancia se midió sobre una solución de NaCl 1 M

Los tubos se dejaron en el baño termostático durante 20 hs más y se volvió a repetir la medición de espectros y de pH con el fin de evaluar si las primeras 20 hs de equilibrio fueron suficientes. No se observaron cambios espectrales respecto de la primera medición con lo cual se concluyó que las primeras 20 hs bastaron para alcanzar el equilibrio.

Las espectros UV-vis se midieron utilizando una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8452A. La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL .

Los valores de las constantes de equilibrio para $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$ se determinaron mediante el análisis factorial de los espectros UV-vis en función del pH.⁷⁴⁻⁷⁷

2.10.5.2 Medidas cinéticas

El estudio de la cinética de adición de OH^- al complejo $\mathbf{3}^{3+}$ se realizó bajo condiciones de pseudo primer orden a una fuerza iónica $I = 1$ M (NaCl). Las soluciones a diferentes valores de $[\text{OH}^-]$ se prepararon mezclando 1 mL de una solución *ca.* 5.5×10^{-5} M de $\mathbf{3}^{3+}$, preparada en HCl 0.01 M, $I = 1$ M (NaCl) y 1 mL de distintas soluciones buffer de pH adecuado. Estas soluciones buffer se prepararon utilizando los siguientes pares ácido/base de acuerdo al valor de pH a mantener constante: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pH} = 5.71$), $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pH} = 6.45, 7.46$ y 8.15). En todos los casos la concentración de la solución buffer fue 0.33 M con una fuerza iónica $I = 1$ M (NaCl). Todas las soluciones se prepararon con agua monodestilada.

Los cambios espectrales en la región UV-vis que acompañan la reacción se siguieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8452A equipado con un portacubeta con agitación magnética que fue termostatizado a través de su conexión a un termostato Lauda RC6 ($\Delta T = \pm 0.1$ °C). La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL . Se utilizó una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico provista de una tapa a rosca con septum. La temperatura fue monitoreada *in situ* por medio de un elemento termistor conectado a un multímetro digital. La curva de calibración del mismo se realizó entre 10 y 50 °C utilizando como referencia un termómetro digital Lauda.

Todas las medidas cinéticas fueron realizadas siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Se carga la cubeta con 1.00 mL de solución buffer de un determinado pH y 1.00 mL de solución 0.01 M de HCl ($I = 1$ M NaCl) y se coloca en el portacubetas. Se cierra la cubeta con una tapa con septum y se introduce el termistor a través del mismo. Se regula la temperatura del baño termostático de modo que el termistor sumergido dentro de la cubeta indique un valor de resistencia correspondiente a la temperatura deseada. Se deja estabilizar y se mide un blanco de reactivos. Se vacía la cubeta, se limpia, se seca y se carga con 1.00 mL de solución buffer. Se monta nuevamente en el portacubetas, se posiciona el termistor de modo que quede sumergido en el seno de la solución y se deja termostatizar. Simultáneamente se colocan en el baño termostático dos tubos conteniendo la solución de la muestra a ser medida y una solución de HCl 0.01 M ($I = 1$ M NaCl). Una vez termostatizadas ambas soluciones, se atempera el tip con el que se tomará la solución de complejo, cargando y descargando varias veces la solución de HCl 0.01 M termostatizada. Con el mismo tip se carga a continuación 1.00 mL de la solución del compuesto y se agrega rápidamente dentro de la cubeta conteniendo la solución buffer. Se coloca la tapa provista del termistor y simultáneamente se dispara la medición espectrofotométrica (se debe tener la precaución de posicionar el termistor de modo tal que esté sumergido dentro de la solución pero que no interfiera en el paso óptico). Con este esquema de termostatización las dos soluciones mezcladas alcanzan la temperatura pautada en forma prácticamente instantánea.

Se toman espectros durante un lapso de tiempo correspondiente a por lo menos 3 veces el $t_{1/2}$ de la reacción, a intervalos tales que el número de espectros sea aproximadamente constante a lo largo de las distintas mediciones que forman parte de un mismo conjunto de experimentos. Finalizada la corrida cinética, se mide el pH de la solución y este valor es el que se tiene en cuenta en el análisis de los datos.

Las constantes de pseudo primer orden k_{OH} se determinaron por análisis factorial de los datos espectrofotométricos obtenidos utilizando simultáneamente todas las longitudes de onda en el rango UV-vis.⁷⁴⁻⁷⁷

Las constantes cinéticas de segundo orden se obtuvieron a partir de gráficos de k_{OH} vs. $[\text{OH}^-]$.

La estimación de los parámetros de activación (entalpías y entropías) se realizó a partir de las constantes de velocidad medidas a cinco temperaturas diferentes en un rango de *ca.* 20–40 °C utilizando la relación funcional entre $\ln(k_{\text{OH}}/T)$ vs. $1/T$ establecida por la ecuación de Eyring.^{122,123}

2.10.5.3 Estimación de K_{pi} mediante el modelo de Eigen y Fuoss.

Las constantes de formación de par iónico fueron estimadas de acuerdo al modelo de Eigen y Fuoss.⁷³ En todos los casos se consideró una temperatura $T = 298$ K y una fuerza iónica $I = 1$ M, que son las condiciones en las que fueron realizadas las determinaciones experimentales de la cinética de adición de OH^- .

La utilización del modelo implica dar un valor para la distancia entre los iones que forman el par de encuentro r_{12} , bajo la suposición de que poseen forma esférica. Esta distancia se considera equivalente a la suma de sus radios.

$$r_{12} = r_1 + r_2$$

en donde r_1 es el radio correspondiente a la especie $\mathbf{3}^{3+}$ ó $\mathbf{4}^{3+}$ y r_2 denota el radio del ión OH^- .

Aunque la forma molecular de las especies $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$ estudiadas en este capítulo se aparta de la forma perfectamente esférica requerida por el modelo y esta desviación constituye quizás una de las principales fuentes de error en el cálculo de K_{pi} , la utilización de este modelo constituye la mejor aproximación que se ha podido dar a este problema en este trabajo de tesis.

Los radios r_1 correspondientes a $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$ se determinaron como el radio de una esfera cuyo volumen equivale al volumen molecular de cada una de estas especies calculado por DFT a la geometría optimizada en el vacío. En esta aproximación computacional se utiliza el keyword “volume” implementado en *Gaussian 03* según el cual el volumen molecular queda definido como el volumen encerrado por un contorno de isodensidad de 0.001 electrones/bohr³.⁹⁴ Para el caso de la determinación del radio del anión OH^- (r_2), si bien se reporta en la literatura⁹⁵ un valor de 1.4 Å, por una cuestión de consistencia interna se dio preferencia al valor estimado utilizando la misma metodología computacional que conduce a los valores de r_1 .

En la Tabla 2.13 se informan los parámetros del modelo utilizados en cada caso y los valores de K_{pi} obtenidos.

Tabla 2.13. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valores de K_{pi} estimados ($I = 1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$)

Especie	Carga	Volumen DFT / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$r / \text{Å}$	$K_{pi} (\text{M}^{-1})$
3^{3+}	+3	543	5.99	2.6 ± 0.2
4^{3+}	+3	525	5.93	2.6 ± 0.2
OH^-	-1	18	1.91	

2.10.6 Medidas electroquímicas

2.10.6.1 Voltametría cíclica

Las medidas de voltametría cíclica fueron realizadas con un potenciostato TEQ-03 utilizando una celda estándar de tres electrodos⁹⁶ conformada por un electrodo de trabajo de carbono vítreo ($\text{Ø} = 3 \text{ mm}$), un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Se hicieron determinaciones en agua y en acetonitrilo. En solución acuosa se utilizó como electrolito soporte HNO_3 en concentración 1 M (que además provee el medio ácido adecuado para impedir la conversión del nitrosilo a la especie nitro) y como referencia se usó un electrodo comercial de Ag/AgCl, NaCl 3 M (BAS). En solvente orgánico se utilizó como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) en concentración 0.1 M y como referencia interna se usó un electrodo de alambre de Ag y ferroceno.⁹⁷

Para las mediciones en solución acuosa se utilizó agua monodestilada. El acetonitrilo y los reactivos utilizados como electrolito soporte son de origen comercial y se utilizaron sin purificación previa. La concentración de complejo en todos los casos fue *ca.* 1 mM. Las voltametrías cíclicas se registraron normalmente a una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} . Todos los potenciales redox informados están referenciados con respecto al electrodo de Ag/AgCl, NaCl 3 M (+0.21 V *vs.* NHE)

2.10.6.2 Espectroelectroquímica

El comportamiento electroquímico del compuesto 3^{3+} se estudió mediante experimentos de espectroelectroquímica UV-vis e IR. En ambos casos se utilizó como solvente acetonitrilo secado previamente según técnicas estándar.⁸⁷ Las medidas espectrales en la región UV-vis se hicieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8453 y en la región IR se utilizó un equipo Thermo Nicolet AVATAR 320. En ambos casos el potencial aplicado se controló con un potenciostato

TEQ-03 y se utilizó una celda de tres electrodos tipo OTTE (optically transparent thin-layer electrode).¹²⁷

En todos los casos las determinaciones se hicieron sin electrolito soporte ya que la alta concentración (*ca.* 0.1 M) de la solución de $\mathbf{3}^{3+}$ da lugar a una caída óhmica muy baja. En una medición típica se aplicó un potencial suficientemente negativo como para producir una reducción completa a $\mathbf{3}^{2+}$ seguido de la aplicación de un potencial suficientemente positivo como para producir la conversión secuencial $\mathbf{3}^{2+} \rightarrow \mathbf{3}^{3+} \rightarrow \mathbf{3}^{4+}$ en un mismo experimento, registrando simultáneamente los cambios espectrales asociados al proceso en la región UV-vis o IR, dependiendo del caso.

2.10.7 Cálculos de estructura electrónica por DFT

2.10.7.1 Metodología general

Todos los cálculos de estructura electrónica realizados en este capítulo se hicieron en base a la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y utilizando el programa comercial *Gaussian 03*.⁹⁴ En todos los casos se utilizó el funcional híbrido B3LYP y, dependiendo del número total de electrones, se utilizaron aproximaciones restringida o no restringida de las ecuaciones de Kohn-Sham. En todos los casos se utilizó la base LanL2DZ, la cual incluye un potencial efectivo para átomos pesados que la convierte en una base adecuada para la predicción de geometrías en compuestos de coordinación que contienen metales de transición de la segunda y tercera serie de la Tabla Periódica. Se utilizaron criterios de convergencia de 10^{-8} en unidades atómicas tanto para la energía como para la matriz de densidad. Para las optimizaciones de geometría en el vacío se usaron las opciones preestablecidas en el paquete *Gaussian 03*.

La visualización de los orbitales moleculares y de las densidades de spin se efectuó con los programas *GaussView 3.09* o *Molekel 4.3*.^{98,99} Las geometrías optimizadas por DFT se representaron utilizando el programa comercial Chem3D Ultra 10.0 (Cambridge Soft)

2.10.7.2 Cálculo de OM mediante la descomposición en fragmentos constitutivos

En este apartado se detalla el procedimiento utilizado en la Sección 2.5.1 para la descripción de los orbitales moleculares de las especies $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$ en términos de los orbitales moleculares de los fragmentos que constituyen la molécula.

2.10.7.2.1 Preliminares.

Un cálculo puntual DFT de estructura electrónica devuelve un conjunto de N orbitales moleculares (OM)

$$\{|\Psi_1\rangle \dots |\Psi_N\rangle\}$$

descriptos como combinación lineal de funciones de base

$$\{|\varphi_1\rangle \dots |\varphi_N\rangle\}$$

centradas en los átomos que constituyen la molécula.

Propiedades:

- El número de OM es igual al número de funciones de base.
- Los OM son ortonormales.
- Las funciones de base están normalizadas pero no son ortogonales entre si.

A continuación se describe el procedimiento aplicado a la molécula $\mathbf{3}^{3+}$ aunque es generalizable a cualquier molécula.

2.10.7.2.2 Procedimiento

Paso 1: *Definición de la molécula y de los fragmentos.*

La molécula queda definida como una secuencia de M átomos $\{A_{i=1\dots M}\}$. Cualquier permutación del orden de los átomos en esta secuencia deja la molécula invariante. Sin embargo, para facilitar los cálculos necesarios para construir los diagramas de OM es conveniente elegir un orden tal que todos los átomos pertenecientes a un determinado fragmento queden agrupados en forma consecutiva. Así por ejemplo si el primer fragmento consta de M_1 átomos y el segundo de M_2 ($M_1 + M_2 = M$) la secuencia de átomos de la molécula debe escribirse como:

$$\{A_1 \dots A_{M_1}, A_{M_1+1} \dots A_{M_1+M_2}\}$$

donde los primeros M_1 átomos corresponden a un fragmento y los restantes M_2 al otro.

Paso 2: *Optimización de la geometría de la molécula completa*

Previamente se realiza un cálculo de optimización de geometría. El solvente (H_2O) se modeló según la aproximación PCM implementada en *Gaussian 03*. Para tener en cuenta las interacciones ácido base específicas que existen entre este solvente y los cianuros expuestos en estas moléculas, el cálculo se realizó ubicando una molécula discreta de H_2O a una distancia típica de enlace de

hidrógeno (*ca.* 2.0 Å) del extremo cianurado. En el caso de $\mathbf{3}^{3+}$ no se tuvieron en cuenta interacciones específicas de puente de hidrógeno de los grupos metoxi de las metoxipiridinas.

Paso 3: *Cálculos puntuales*

Una vez optimizada la molécula completa se deben realizar cálculos puntuales de la misma y de los dos fragmentos que la constituyen, estos últimos a la misma geometría que en la molécula global. Si la geometría molecular está descrita por

$$\{A_1 \dots A_{M_1}, A_{M_1+1} \dots A_{M_1+M_2}\}$$

los dos fragmentos se describen como

$$\{A_1 \dots A_{M_1}\} \text{ y } \{A_1 \dots A_{M_2}\}$$

El programa *Gaussian* realiza por defecto un desplazamiento de las coordenadas de las moléculas (aún en cálculos puntuales) para forzar la coincidencia entre el centro de masa de la especie que se calcula y el origen de las coordenadas (adicionalmente puede rotar la molécula para alinear los ejes de inercia con el marco de referencia). Este cambio de coordenadas puede y debe ser desactivado mediante la línea de comando “NoSymm” en el archivo de entrada del cálculo puntual. Para permitir el procesamiento posterior, deben incluirse además los comandos “pop=full” y “gfoldprint”. Esto garantiza que en el archivo de salida se incluyan todos los orbitales moleculares y establece además un formato para la presentación de la información que resulte compatible con las rutinas de lectura que serán aplicadas posteriormente.

Paso 4: *Procesamiento*

Después de haber realizado los tres cálculos puntuales, se cuenta con los siguientes resultados:

- Un conjunto de N orbitales moleculares de la molécula completa

$$\{|\Psi_1\rangle \dots |\Psi_N\rangle\}$$

descriptos en la base de los orbitales atómicos

$$\{|\varphi_1\rangle \dots |\varphi_N\rangle\}$$

tal que

$$|\Psi_j\rangle = \sum_{i=1}^N c_{ij} |\varphi_i\rangle$$

– Un conjunto de N_1 orbitales moleculares del primer fragmento y otro conjunto de N_2 orbitales moleculares del segundo. Estos dos conjuntos pueden agruparse en uno solo, construido como

$$\{|\phi_1\rangle \dots |\phi_{N_1}\rangle, |\phi_{N_1+1}\rangle \dots |\phi_{N_1+N_2=N}\rangle\}$$

Los orbitales de cada fragmento se pueden expandir como combinaciones lineales de orbitales atómicos del mismo fragmento. Si se respetó el orden en la secuencia de átomos sugerido en el Paso 1, cualquier OM de cualquier fragmento (no importa cual) puede ser escrito como

$$|\phi_l\rangle = \sum_{l=1}^N b_{lk} |\varphi_l\rangle$$

en donde los orbitales atómicos son los mismos que en el cálculo de la molécula, o sea:

$$\{|\phi_1\rangle \dots |\phi_N\rangle\} = \{|\varphi_1\rangle \dots |\varphi_{N_1}\rangle, |\varphi_{N_1+1}\rangle \dots |\varphi_{N_1+N_2=N}\rangle\}$$

Es claro que los N_2 últimos coeficientes b_{lk} de los orbitales del primer fragmento son nulos, y lo mismo sucede para los primeros N_1 coeficientes de los orbitales del segundo (o sea que cada fragmento se construye en base a orbitales atómicos centrados en átomos del mismo fragmento). Los coeficientes c_{ij} y b_{lk} dan lugar a dos matrices C y B . Nótese que la última es diagonal en bloques.

El propósito de este tratamiento es expresar los orbitales moleculares

$$\{|\Psi_1\rangle \dots |\Psi_N\rangle\}$$

como una combinación lineal de los orbitales de los fragmentos

$$\left\{ \left| \phi_1 \right\rangle \dots \left| \phi_{N_1} \right\rangle, \left| \phi_{N_1+1} \right\rangle \dots \left| \phi_{N_1+N_2=N} \right\rangle \right\}$$

Eso involucra un cambio de base. Los coeficientes de los orbitales moleculares en la base de los orbitales moleculares de los fragmentos pueden calcularse como

$$D = B^{-1} \times C$$

donde los elementos de estas matrices son los coeficientes c_{ij} y b_{ik} definidos mas arriba. Nótese que los OM de los fragmentos (igual que los atómicos) están normalizados pero no son ortogonales. Como consecuencia de esto

$$\sum_{j=1}^N d_{ji}^2 \text{ puede ser no nulo}$$

o sea, la suma de los coeficientes al cuadrado de la función i -ésima es en general distinta de 1.

2.10.7.2.3 El problema de la carga

Esta forma de calcular los fragmentos no tiene en cuenta el hecho de que aún en ausencia de enlace cada uno de ellos es perturbado electrostáticamente por la presencia del otro. Esta falencia es particularmente grave cuando se analizan moléculas que se descomponen en fragmentos cargados, y lleva a una descripción en donde los orbitales de los fragmentos tienen energías que no parecen consistentes con las de los OM que generan por mezcla. Estrictamente hablando no hay nada incorrecto en esta descomposición, la matemática involucrada es la correcta. Sin embargo, para que el diagrama obtenido sea consistente con la intuición, es necesario perturbar electrostáticamente los fragmentos y utilizar las funciones de onda resultantes para realizar el cambio de base.

Se efectúa entonces un cálculo puntual de la molécula completa considerando al solvente en la aproximación PCM, lo que permite definir una cavidad de solvente que alojará a los fragmentos en los cálculos puntuales subsiguientes. Se comienza ubicando uno de los fragmentos (fragmento 1), a la geometría que tiene en la molécula completa, en la cavidad de solvente generada anteriormente y haciendo un cálculo puntual en presencia de un conjunto de cargas puntuales que reproduce el potencial electrostático generado por el fragmento complementario (fragmento 2). Esto permite determinar un conjunto de cargas puntuales que reproducen el potencial electrostático para el fragmento 1 y en presencia de estas cargas se procede ahora a hacer un cálculo puntual para el fragmento 2. Este procedimiento se repite en forma iterativa hasta alcanzar autocon-

sistencia en los valores de las energías, requiriéndose normalmente alrededor de 10 pasos de iteración.

El ajuste de los potenciales electrostáticos a cargas puntuales se efectuó utilizando el esquema CHELPG (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method)¹²⁸ de acuerdo a como está implementado en *Gaussian 03*. Según este método se definen cargas atómicas de manera tal de reproducir el potencial electrostático molecular (MEP) en un número de puntos alrededor de la molécula. En primer lugar se calcula el MEP en una grilla cúbica de puntos distribuidos regularmente y espaciados cada 3 pm. La dimensión del cubo se elige de forma tal que la molécula quede posicionada en el centro del cubo y a una distancia de 28 pm hasta las paredes del cubo, en las tres dimensiones. Todos los puntos de esta grilla que caen dentro del radio de van der Waals de la molécula se descartan y no se utilizan en el ajuste. Luego de evaluar el MEP en todos los puntos restantes, se optimizan cargas atómicas que reproduzcan el MEP con la condición de que en el proceso de ajuste la suma de las cargas atómicas sea igual a la carga total del sistema.

Una vez tenido en cuenta el problema de la carga según el procedimiento indicado, se obtiene un conjunto de soluciones que describen a los orbitales moleculares de los fragmentos separados (no unidos químicamente) pero perturbados electrostáticamente entre sí como combinaciones lineales de funciones de base del mismo conjunto que las que describen a la molécula completa.

Para llegar a la descomposición en fragmentos sólo resta proyectar los orbitales moleculares de la molécula completa sobre los orbitales moleculares de los fragmentos aceptor y donador.

Capítulo 3

Cl-Ru^{II}-NC-Ru^{II}-CN-Ru^{II}-NO⁺

Un sistema trinuclear de dos Donores y un Aceptor

3.1 Introducción

En el capítulo anterior se demostró la posibilidad de preparar compuestos binucleares que incorporan al fragmento {RuNO}⁶ en uno de sus centros, que además de preservar las características usualmente observadas en los nitrosilos metálicos, se comportan como sistemas Donor-Aceptor (DA) en los que la parte aceptora es el centro {RuNO}⁶.

En este capítulo la propuesta es extender esta misma idea y agregar otro centro metálico para dar una especie trinuclear *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₄ (**6**⁴⁺) en la cual los tres centros de rutenio se encuentran vinculados a través de puentes de cianuro según un arreglo lineal.

Se presenta la preparación de esta especie, su caracterización estructural básica y el estudio de sus propiedades electrónicas, a través de la exploración de su espectroscopia UV-vis e infrarroja, su electroquímica y su reactividad electrofílica, en combinación con la realización de cálculos de estructura electrónica por DFT y la aplicación de un modelo de estados para el análisis de la espectroscopia electrónica, análogo al presentado en el Capítulo 2, pero extendido al caso de tres centros.

3.2 Estrategia sintética

La estrategia utilizada en la preparación del compuesto *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₄ (**6**⁴⁺) y la de su precursor inmediato *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)](PF₆)₂ (**5**²⁺) (Figura 3.1) se basa en la elongación de la especie binuclear *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]⁺, aislada por primera vez en el trabajo presentado en el Ca-

pítulo 2, mediante la incorporación de un tercer fragmento $trans\text{-}\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ que se une al dímero precursor a través de la formación de un puente de cianuro.

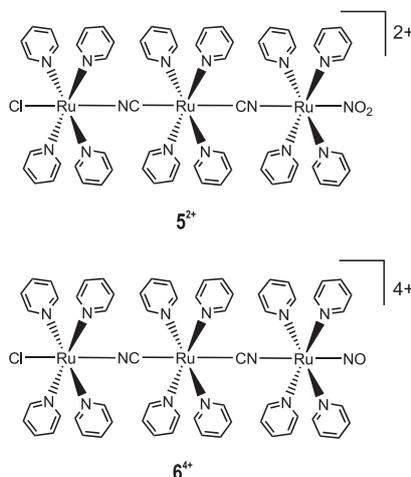


Figura 3.1. Compuestos trinucleares **5²⁺** y **6⁴⁺**

El paso clave en el procedimiento sintético que permite obtener **6⁴⁺** (Figura 3.2) consiste en la sustitución de la molécula de acetona en la esfera de coordinación del solvente complejo $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{Me}_2\text{CO})]^+$ preparado *in situ* por tratamiento de la especie nitrosilada $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ con NaN_3 (Véase la Sección 2.2.1 del Capítulo 2).

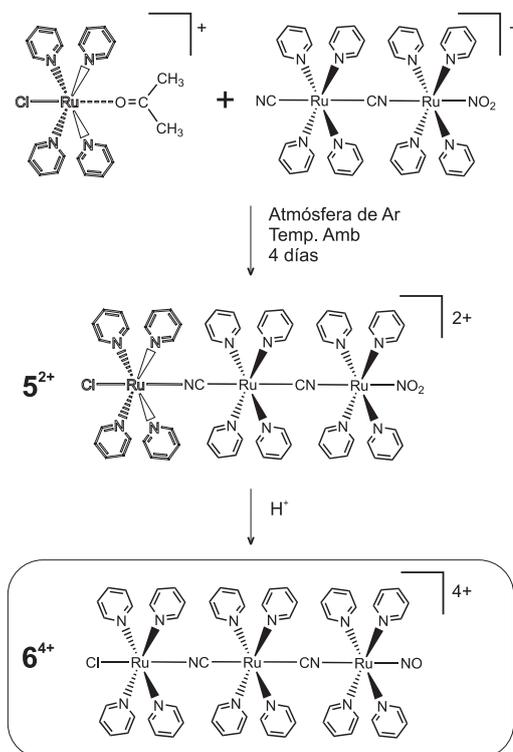


Figura 3.2. Estrategia sintética para la preparación de **5²⁺** y **6⁴⁺**

El ataque nucleofílico del extremo cianurado del compuesto $trans\text{-}[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^+$ en condiciones anaeróbicas da lugar al reemplazo de la molécula de acetona conduciendo a una especie nitro trinuclear lineal de fórmula $trans\text{-}[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^{2+}$ (5^{2+}), la cual se aísla y caracteriza como sal de PF_6^- . La acidificación de este nitro compuesto en solución acuosa promueve la conversión ácido-base del ligando NO_2^- para dar lugar al nitrosilo correspondiente.

La elección de esta vía, que involucra la utilización del precursor binuclear nitro-, por sobre aquella que implica la participación de la especie nitrosilada derivada $trans\text{-}[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})]^{3+}$ se fundamenta en que la reacción de esta última especie procede en forma extremadamente lenta, probablemente debido a su elevada carga, y conduce a una mezcla de productos que sugiere una incompatibilidad redox entre el solvento-complejo y el nitrosilo binuclear, siendo este último fácilmente reducible ($E^\circ = +0.50$ V en acetonitrilo) a expensas de la oxidación del primero.²²

3.3 Caracterización estructural

Si bien el análisis elemental y los estudios electroquímicos y espectroscópicos que se muestran posteriormente en este capítulo corroboran la naturaleza multinuclear de la especie 6^{4+} y la de su precursora inmediata 5^{2+} , es necesario establecer la geometría molecular de las mismas. Lamentablemente y pese a numerosos intentos de cristalización no fue posible obtener monocristales de los trímeros obtenidos para su caracterización por difracción de rayos X. Sin embargo, el tamaño de las piridinas coordinadas a cada uno de los tres centros de rutenio anticipa que la formación de un hipotético arreglo angular (Figura 3.3a) en el cual el fragmento central de $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})_2\}$ se une a los dos fragmentos terminales a través de puentes de CN en posición *cis* sería muy improbable.

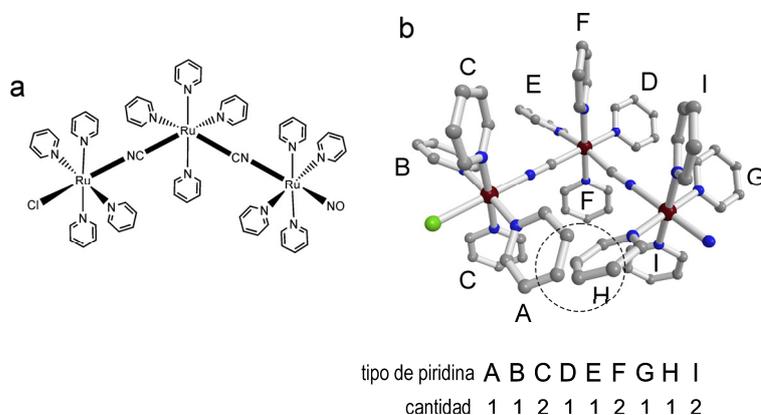


Figura 3.3. Hipotético arreglo angular en el cual el fragmento central de $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})_2\}$ se une a los dos fragmentos terminales a través de puentes de CN en posición *cis*

Una configuración de tales características tendría asociada una considerable inestabilidad termodinámica como consecuencia de la gran repulsión estérica que existiría entre los anillos de piridina de los distintos centros metálicos (Figura 3.3b)

Se debe tener en cuenta además que estos compuestos trinucleares se obtienen a partir de precursores mononucleares basados en el fragmento *trans*-{Ru^{II}(py)₄}, cuya reactividad química está muy bien establecida y se manifiesta invariablemente con retención de la configuración *trans* en el centro de Ru. Este hecho no sólo debilita aún más la hipótesis de un arreglo angular sino que constituye un fuerte argumento en favor de la linealidad de las moléculas trinucleares sintetizadas.

Con el objetivo de confirmar este pronóstico y dar evidencias firmes de su validez se realizó un estudio basado en espectroscopia de RMN-¹H. El análisis se complementó con medidas de espectroscopia infrarroja para la caracterización del grupo nitrosilo en **6**⁴⁺ y de cálculos de optimización de geometría por DFT para contar con una descripción estructural más acabada.

3.3.1 Espectroscopia RMN y vibracional

La Figura 3.4 muestran los espectros de RMN-¹H del precursor binuclear *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)](PF₆) (especie reportada previamente²¹ en la preparación de **4**³⁺ pero aislada por primera vez en el presente trabajo de tesis) y de la especie trinuclear **5**²⁺ en solución de CD₃CN.

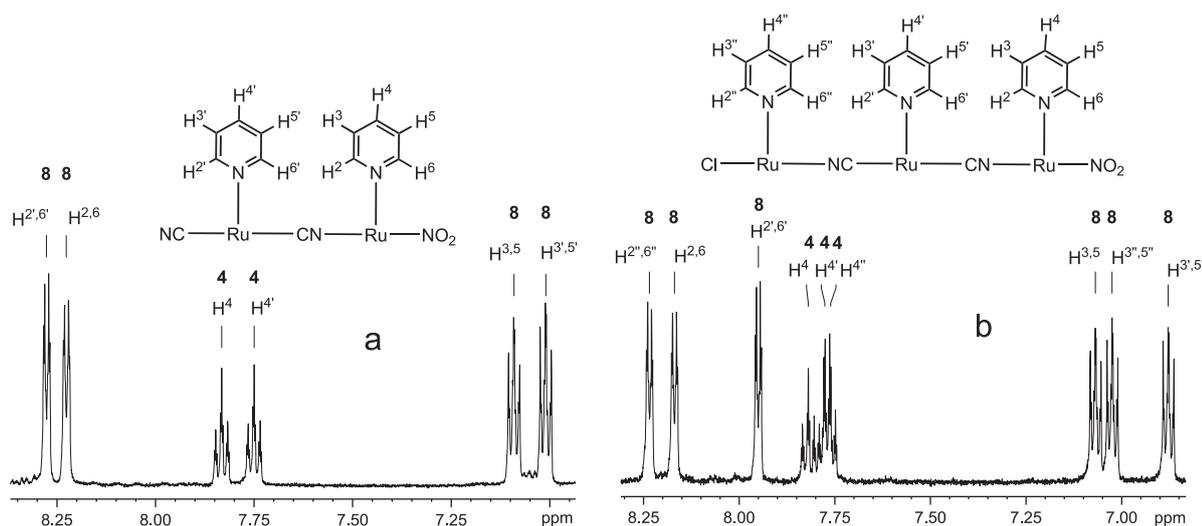


Figura 3.4. Espectros de RMN ¹H de (a) *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)](PF₆) y (b) **5**²⁺ en CD₃CN

Como se discutió anteriormente en la Sección 2.3.2 del Capítulo 2, el conjunto de señales que caracteriza el espectro de RMN protónico del fragmento $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ consiste en un doblete que integra para 8 protones ($\text{H}^{2,6} \times 4$ piridinas) y dos triplete que integran respectivamente para 8 ($\text{H}^{3,5} \times 4$ piridinas) y 4 ($\text{H}^4 \times 4$ piridinas) protones. En los espectros registrados para 5^{2+} y su precursor binuclear es posible reconocer la presencia de señales que en cantidad, multiplicidad e integración resultan consistentes con la presencia de tres y dos unidades $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$, respectivamente, lo cual indica que se trata en ambos casos de estructuras lineales. Nótese además que el patrón de señales observado en el trímero es totalmente incompatible con una hipotética configuración angular de los tres centros, ya que como lo muestra la Figura 3.3b, bajo esa disposición se observaría un número de señales de RMN- ^1H correspondiente a un total de 9 piridinas distintas en el mejor de los casos, pudiendo ser más si los extremos fuesen también angulares.

En el caso del compuesto 6^{4+} , obtenido por acidificación de 5^{2+} , el espectro de RMN- ^1H presenta un extenso solapamiento de sus señales (Figura 3.5) que impide apreciar claramente todas las multiplicidades. No obstante, la cantidad de resonancias observadas y su integración son consistentes con la presencia de tres unidades $trans\text{-}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ permitiendo confirmar el carácter lineal también en esta especie, que como era de esperar, se preserva en la interconversión ácido-base que transforma el grupo nitro en el grupo nitrosilo.

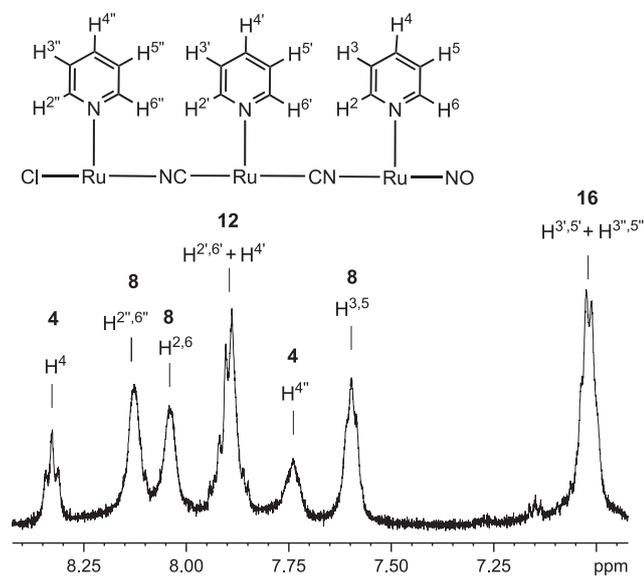


Figura 3.5. Espectros de RMN ^1H de 6^{4+} en CD_3CN

La información que brinda la espectroscopia de RMN en combinación con las características estructurales y la bien establecida reactividad química de los fragmentos utilizados en la síntesis no dejan ninguna duda respecto de la naturaleza lineal de las especies trinucleares 5^{2+} y 6^{4+} . En la

Tabla 3.1 se presenta la asignación completa de los espectros de RMN-¹H de la especie precursora binuclear *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)](PF₆) y de los trómeros **5²⁺** y **6⁴⁺** en CD₃CN. En algunos casos la asignación se hizo a partir del análisis comparativo de los desplazamientos químicos en pares de compuestos elegidos estratégicamente en base a analogías estructurales entre las diversas especies binucleares y trinucleares basadas en el fragmento *trans*-{Ru^{II}(py)₄} preparadas a lo largo de los Capítulos 2, 3 y 4.

Tabla 3.1. Asignación completa de los espectros de RMN ¹H de los compuestos **5²⁺** y **6⁴⁺**

<i>trans</i> -[(NC)(py) ₄ Ru ^{II} (μ-CN)Ru ^{II} (py) ₄ (NO ₂)] ⁺		5²⁺		6⁴⁺	
asignación	δ /ppm	asignación	δ /ppm	asignación	δ /ppm
H ^{2',6'}	8.28	H ^{2'',6''}	8.23	H ⁴	8.33
H ^{2,6}	8.23	H ^{2,6}	8.17	H ^{2',6''}	8.13
H ⁴	7.83	H ^{2',6'}	7.95	H ^{2,6}	8.04
H ^{4'}	7.75	H ⁴	7.82	H ^{4'}	7.89
H ^{3,5}	7.09	H ^{4''}	7.78	H ^{2',6'}	7.89
H ^{3',5'}	7.01	H ^{4'''}	7.76	H ^{4''}	7.74
		H ^{3,5}	7.07	H ^{3,5}	7.60
		H ^{3'',5''}	7.02	H ^{3'',5''}	7.02
		H ^{3',5'}	6.88	H ^{3',5'}	7.02

La caracterización de **6⁴⁺** se complementó con la determinación de su espectro vibracional IR en el que se observa una banda intensa con una frecuencia de 1919 cm⁻¹ en pastilla de KBr que evidencia la presencia del grupo nitrosilo. Esta frecuencia, que se asigna a la vibración de estiramiento del enlace N–O (ν_{NO}) es esencialmente idéntica a la que se observa en el compuesto relacionado *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₃ (1917 cm⁻¹) y es comparable a las reportadas para otras especies hexacoordinadas {M–NO}^{6, 32, 49, 129}. En la Tabla 3.2 se resumen las características más importantes observadas en los espectros IR de las especies **5²⁺** y **6⁴⁺**

Tabla 3.2. Características espectrales IR más importantes observadas en los compuestos **5²⁺** y **6⁴⁺**

5²⁺		6⁴⁺	
ν /cm ⁻¹	asignación	ν /cm ⁻¹	asignación
2071	estiramiento CN ⁻	2024	estiramiento CN ⁻
1446	Estiramiento asim. NO ₂ ⁻	1919	estiramiento NO ⁺
1320	Estiramiento sim. NO ₂ ⁻		

3.3.2 Optimización de la geometría de 6^{4+} por DFT

Ante la falta de una descripción estructural cristalográfica se realizaron cálculos de estructura electrónica basados en DFT para el compuesto 6^{4+} . En la Figura 3.6 se muestra la geometría optimizada para esta especie observándose que los tres centros metálicos y el fragmento Ru-NO se disponen en una arreglo completamente lineal dando lugar a una molécula que se adapta casi perfectamente al grupo de simetría puntual C_4 .¹⁰⁷

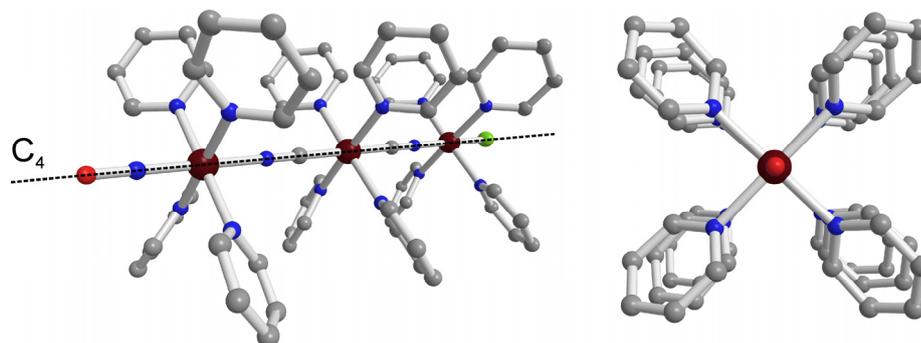


Figura 3.6. Geometría optimizada por DFT en el vacío para 6^{4+}

En la Tabla 3.3 se extractan algunos ángulos y distancias de enlace que resultan relevantes en la descripción estructural.

Tabla 3.3. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para la especie 6^{4+} . Se incluyen con fines comparativos algunos parámetros relevantes de la estructura de rayos X del compuesto relacionado *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(NC)Ru^{II}(py)₄(CN)Ru^{II}(py)₄Cl]²⁺ (10^{2+})

enlace	Distancias / Å		Ángulos / °		
	6^{4+}	10^{2+}	ángulo	6^{4+}	10^{2+}
Cl-Ru _a	2.440	2.422	Cl-Ru _a -N	180.0	177.6
Ru _a -N	2.058	2.012	C-Ru _b -C	180.0	177.5
N-C	1.195	1.158	N-Ru _c -N	180.0	-
C-Ru _b	2.080	2.040	Ru _c -NO	180.0	-
Ru _b -C	2.029	-	N-Ru _c -Cl	-	177.6
C-N	1.205	-	Cl-Ru _a -Npy ^a	88.0	90.3
N-Ru _c	2.045	-	C-Ru _b -Npy ^a	88.8	90.0
Ru _c -N	1.819	-	N-Ru _c -Npy ^a	90.1	89.7
N-O	1.197	-			
Ru _a -Npy ^a	2.133	2.078			
Ru _b -Npy ^a	2.152	2.092			
Ru _c -Npy ^a	2.150	2.078			
Ru _a -Ru _b	5.333	5.209			
Ru _b -Ru _c	5.278	5.209			
Ru _a -Ru _c	10.611	10.416			

a. Valores promedio

b. Valores tomados de la Referencia 23

Entre las características más importantes se pueden citar las siguientes:

- Los 9 átomos que forman el esqueleto de la estructura Cl-Ru-N-C-Ru-C-N-Ru-N adoptan una disposición perfectamente co-lineal con una longitud total de *ca.* 14.9 Å.
- Cada uno de los tres centros de Ru que componen la estructura presentan cuatro moléculas de piridina en la clásica disposición de aspas de hélice que caracteriza al fragmento *trans*-{Ru^{II}(py)₄} con ángulos de inclinación en un ámbito de *ca.* 38 a 47°.
- Los tres fragmentos presentan una disposición relativa en la que los ligandos piridina quedan totalmente eclipsados.
- El fragmento Ru-N-O es lineal, formando un ángulo de 180.0° con distancias de enlace Ru-N y N-O de 1.819 y 1.197 Å, respectivamente.

En la Tabla 3.3 se incluyen además algunos parámetros estructurales relevantes correspondientes a la estructura de rayos X del compuesto trinuclear directamente emparentado *trans* [ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄Cl]²⁺ (**10**²⁺).²³ A primera vista es posible notar que las distancias calculadas por DFT son ligeramente mayores que las encontradas experimentalmente en la especie di-cloruro. Esta tendencia difícilmente se deba a diferencias intrínsecas entre ambos compuestos y probablemente sea una consecuencia de la metodología computacional utilizada. De hecho, se ha reportado con anterioridad en la literatura,^{54,56,58} que las geometrías obtenidas al nivel de teoría implícito en los cálculos ECP-DFT (Effective Core Potential) dan lugar a distancias de enlace ligeramente sobrestimadas, aunque esto no invalida la metodología utilizada.

3.4 Descripción de la estructura electrónica de **6**⁴⁺ por DFT

Los cálculos basados en DFT realizados ofrecen además valiosa información acerca de la distribución electrónica en el fragmento {Ru-NO}⁶ de la especie **6**⁴⁺. Tanto las distancias de enlace Ru-N y N-O (1.819 y 1.197 Å, respectivamente) como el ángulo que forman los átomos Ru-N-O (180.0°) sugieren una distribución electrónica cercana al caso límite Ru^{II}-NO⁺. Esta descripción resulta al mismo tiempo totalmente compatible con la información que surge de la espectroscopia vibracional de este compuesto, la cual señala un valor para ν_{NO} (1919 cm⁻¹) comprendido en el rango de frecuencias (1800-2000 cm⁻¹) en el que normalmente se produce la vibración del grupo nitrosilo en los complejos de {Ru-NO}⁶ que poseen una distribución electrónica esencialmente Ru^{II}-NO⁺.³²

Como se mencionó anteriormente, la geometría de la especie **6**⁴⁺ prácticamente no sufre desviaciones respecto de la geometría idealmente asociada a la simetría C₄ lo que permite basar el análisis cualitativo de la estructura electrónica de este compuesto en este grupo puntual. Bajo esta simetría, el conjunto de orbitales *d_π(t_{2g})* sobre cada uno de los tres centros metálicos se divide en

conjuntos $e(d_{yz}, d_{xz})$ y $b(d_{xy})$, y también se remueve la degeneración del conjunto $d_o(e_g)$ desdoblándose en $a(d_{z^2})$ y $b(d_{x^2-y^2})$. Los orbitales $d_\pi(b)$ ubicados sobre los distintos centros metálicos en el trímero se encuentran a distancias suficientemente grandes como para que su interacción sea prácticamente despreciable. Por el contrario, los orbitales $d_\pi(e)$ se disponen según una orientación espacial que resulta apropiada para que se pueda dar la interacción con orbitales de la misma simetría, tanto vacíos como llenos, centrados sobre los grupos cloro-, ciano- y NO de modo de generar un sistema π extendido a lo largo del eje molecular z (Figura 3.7)

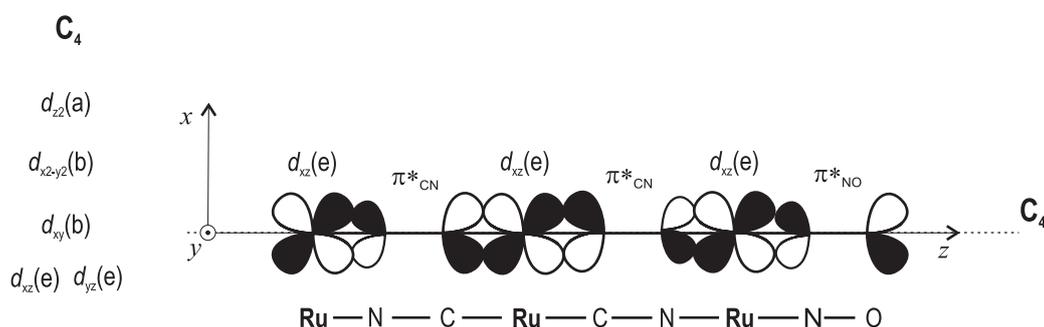


Figura 3.7. Esquemización del sistema π extendido a lo largo del eje molecular C_4 para el compuesto trinuclear 6^{4+}

3.4.1 Construcción de orbitales moleculares a partir de la descomposición en fragmentos.

En forma similar a la descomposición en fragmentos realizada para la especie 3^{3+} que fue presentada en el Capítulo 2, para el caso del compuesto trinuclear 6^{4+} también es posible dar una descripción de los orbitales moleculares de la molécula completa en términos de los orbitales moleculares de los fragmentos constitutivos.

El procedimiento utilizado es exactamente análogo al que se aplicó en el capítulo anterior y sigue los mismos lineamientos que se detallan en la sección experimental correspondiente. Esta vez, y siguiendo una lógica de división en fragmentos constitutivos coherente con la utilizada anteriormente, se considera a la molécula trinuclear 6^{4+} como si estuviera formada por un fragmento mononuclear $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ y un fragmento binuclear $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$.

En la Figura 3.8 se ilustra el diagrama de orbitales moleculares obtenido para la especie 6^{4+} mediante este procedimiento. La interacción π entre los orbitales degenerados de simetría e ubicados esencialmente en el centro RuNO del fragmento binuclear y los orbitales e sobre el fragmento $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ conduce a la estabilización de estos últimos y a la desestabilización de los anteriores, dando lugar a dos orbitales moleculares degenerados HOMO, centrados en el extremo RuCl y dos LUMO, también degenerados, localizados fundamentalmente sobre la unidad RuNO.

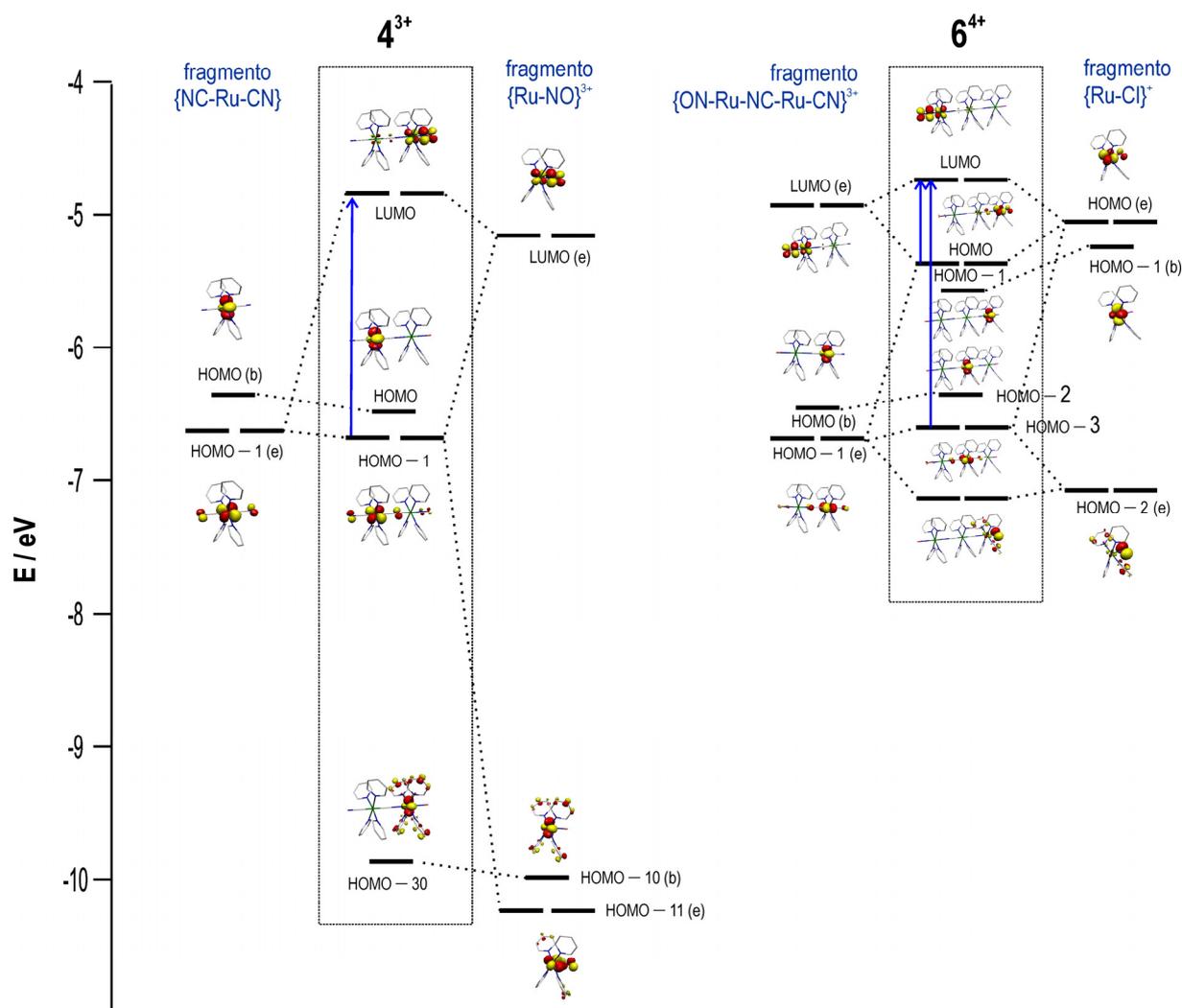


Figura 3.8. Diagrama de orbitales moleculares obtenido para la especie 6^{4+} a partir de la división en fragmentos constitutivos. Con fines comparativos se incluye el correspondiente a la especie binuclear 4^{3+}

La interacción entre ambos fragmentos tiene como consecuencia indirecta la desestabilización del orbital HOMO de simetría b en el fragmento binuclear, no enlazante y localizado fundamentalmente sobre el centro Ru diciano, y la estabilización del orbital HOMO -1 en el fragmento $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$, también de simetría b y no enlazante. La descripción dada por el diagrama de orbitales construido sugiere que como consecuencia de la unión química habría una transferencia neta de densidad electrónica del fragmento $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ (que se comportaría como la parte donora) a la unidad aceptora RuNO.

La Figura 3.8 incluye con fines comparativos el diagrama de OM de la especie binuclear 4^{3+} , el cual fue analizado en la Sección 2.5.1 del Capítulo 2. La diferencia más importante entre este diagrama y el correspondiente a 6^{4+} reside en la separación en energía que existe entre los OM HOMO-1/LUMO (en el caso de 4^{3+}) y HOMO/LUMO (en el caso de 6^{4+}), diferencia que puede considerarse un marcador del grado de mezcla entre las partes donora y aceptora en estos sis-

temas. La tendencia observada indica que el grado de mezcla en la especie 4^{3+} sería mayor que en el caso de 6^{4+} , en donde los orbitales donador y aceptor están localizados sobre centros remotos.

La baja energía del LUMO (respecto de la diferencia HOMO–LUMO) centrado fundamentalmente en el grupo nitrosilo, se hace evidente experimentalmente en la reactividad de tipo electrofílica demostrada por este compuesto (Véase más abajo en la Sección 3.6 de este Capítulo).

3.5 Espectroscopia electrónica de 6^{4+}

La región UV del espectro electrónico de 6^{4+} en acetonitrilo (Figura 3.9a) está dominada por bandas de absorción a *ca.* 250 nm y a 359 nm que están presentes comúnmente en las especies que contienen el fragmento $\{\text{Ru}(\text{py})_4\}$ y que se pueden considerar el resultado de transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y transiciones $d_{\pi}(t_{2g}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ procedentes de los varios centros metálicos que posee la molécula. En la Figura 3.9a puede apreciarse también que la región visible del espectro se caracteriza por la presencia de dos absorciones intensas y parcialmente superpuestas a 503 nm ($\epsilon = 4570 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 650 nm ($\epsilon = 2860 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La exploración de la espectroscopia electrónica de 6^{4+} en acetonitrilo se extendió a la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético (hasta longitudes de onda de 2200 nm), no observándose absorciones adicionales a las observadas en la región UV-vis.

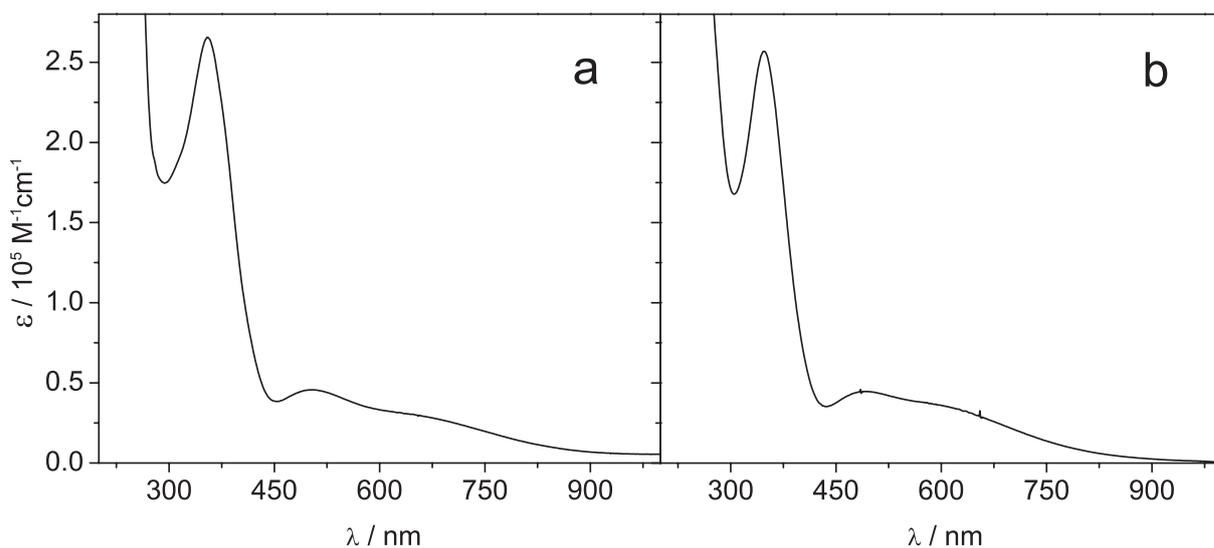


Figura 3.9. Espectros UV-vis de 6^{4+} en (a) acetonitrilo y (b) agua.

El espectro electrónico de 6^{4+} en agua (Figura 3.9b) muestra características similares, con absorciones en la zona UV provenientes de transiciones electrónicas que se observan también en los fragmentos individuales que componen esta especie, y dos bandas menos intensas y parcial-

mente solapadas con máximos en 490 nm ($\epsilon = 4480 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 600 nm ($\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Las principales características espectrales se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Principales características observadas en los espectros UV-vis de 6^{4+} en agua y en acetonitrilo

UV-vis				
MeCN		H ₂ O		
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	
6^{4+}	228	51100	228	57200
	246	46500	242sh	50450
	264sh	25400	262sh	28400
	359	26330	348	26900
	503	4570	490	4480
	650sh	2860	600sh	3600

Con la intención de lograr una mejor caracterización del espectro electrónico de 6^{4+} se realizó una deconvolución Gaussiana del perfil de absorción en la región visible, tanto en acetonitrilo como en agua. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 3.10 y en la Tabla 3.5.

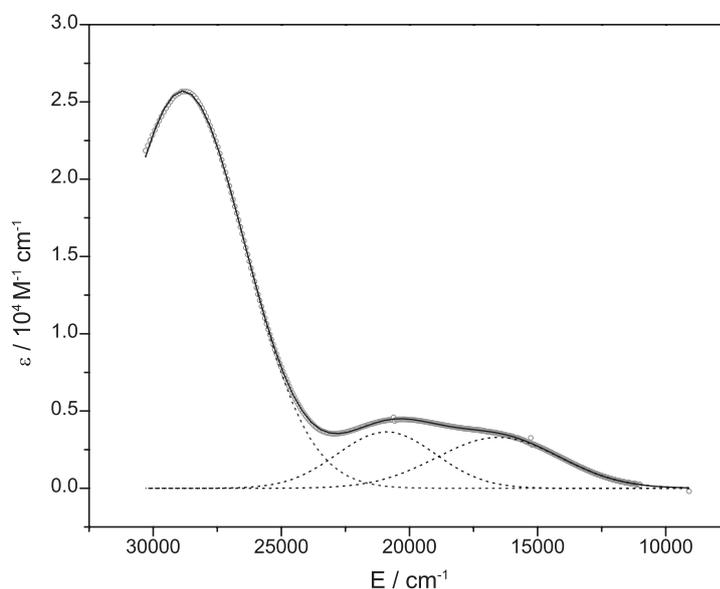


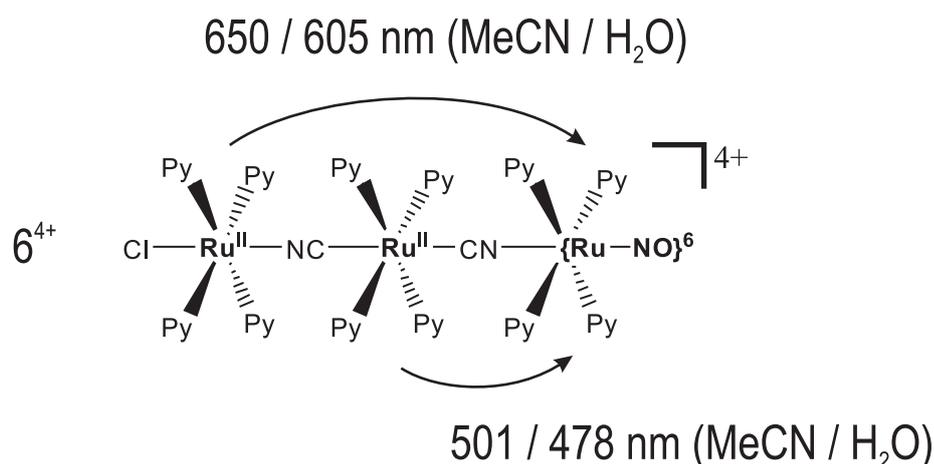
Figura 3.10. Deconvolución de la banda UV-vis del espectro de 6^{4+} por medio de funciones Gaussianas

La presencia de dos bandas en la región visible del espectro sugiere la posibilidad de que estén teniendo lugar dos transiciones electrónicas de transferencia de carga desde orbitales donores de simetría e centrados en dos centros metálicos contiguos hasta el fragmento aceptor $\{\text{Ru-NO}\}^6$.

Tabla 3.5. Deconvolución de la banda UV-vis del espectro de 6^{4+} por medio de funciones Gaussianas.

	$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{deconv}} / \text{nm}$	$\nu_{\text{max}} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} / \text{cm}^{-1}$	f_{osc}
MeCN	503	501	20.0	4425	0.078
	650sh	650	15.4	5980	0.077
H ₂ O	490	478	20.9	4505	0.076
	600sh	605	16.5	5660	0.086

Bajo esta hipótesis, la transición de mayor energía a 501 nm en acetonitrilo (478 nm en agua) se puede asociar a un proceso de transferencia de carga que implica la participación del fragmento $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ como centro donador mientras que la banda de menor energía a 650 nm (605 nm en agua) podría considerarse el resultado de la transferencia electrónica desde el fragmento distante $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ (Figura 3.11)

Figura 3.11. Interpretación de las dos transiciones observadas en el espectro electrónico de 6^{4+}

Los diagramas de OM construidos a partir de la descomposición en fragmentos presentados en la sección anterior (Figura 3.8) acompañan esta asignación espectral. En el grupo puntual C_4 las transiciones $b \rightarrow e$ y $e \rightarrow e$ pueden estar ambas permitidas por simetría (o sea $|\langle \varphi_{\text{fund.}} | \mu | \varphi_{\text{exc.}} \rangle|^2$ puede ser en principio no nulo por simetría). Sin embargo, los orbitales no enlazantes, de simetría b , HOMO - 1 y HOMO - 2, localizados sobre el centro Ru-Cl y Ru-diciano, respectivamente, no poseen la orientación adecuada para solapar con el orbital LUMO de simetría e sobre la unidad $\{\text{RuNO}\}^6$ con lo cual la probabilidad de estas dos transiciones es realmente muy baja. Habiendo hecho esta consideración, el diagrama de OM sugiere como asignaciones posibles para las dos bandas observadas en el visible, las dos transiciones que involucran a los orbitales HOMO - 3 y HOMO como orbitales donores y al orbital LUMO como aceptor,

es decir las transiciones $e \rightarrow e$ asociadas a sendos procesos de transferencia de carga desde los centros Ru-diciano y Ru-Cl al centro aceptor $\{\text{RuNO}\}^6$.

En el compuesto binuclear análogo 4^{3+} , la banda DACT que involucra la transferencia electrónica desde el fragmento diciano- al centro $\{\text{Ru-NO}\}^6$ aparece a menor energía (555 nm en acetonitrilo) respecto de la transición equivalente en 6^{4+} . Este corrimiento hacia mayores energías en esta última especie se puede interpretar en términos de un efecto de estabilización de los orbitales d_π en el fragmento $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ como consecuencia de su coordinación al fragmento $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ cargado positivamente.

En el caso del nitrosilo 4^{3+} , la realización de una deconvolución espectral por medio de funciones Gaussianas equivalente al realizado para 6^{4+} da como resultado valores para la fuerza del oscilador asociado a la transición⁶³ $f_{\text{osc}} = 0.150$ y 0.151 en acetonitrilo y en agua respectivamente. Continuando con un análisis comparativo es posible notar que en 6^{4+} las dos transiciones en el visible son individualmente menos intensas (Véanse los valores de f_{osc} en la Tabla 3.5) que la banda de transferencia de carga Donor-Aceptor en 4^{3+} , sin embargo, en conjunto dan cuenta de aproximadamente la misma intensidad total. Este hecho se puede considerar un resultado directo de la marcada mezcla orbital que existe entre los fragmentos donores $\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ y $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ que da lugar a un fenómeno en el cual dos transiciones de transferencia de carga que comparten un mismo orbital aceptor cobran intensidad una a expensas de la otra como consecuencia de la mezcla entre los orbitales donores.

3.5.1 Modelo de tres estados para la interpretación de las banda DACT en 6^{4+}

En los sistemas nitrosilados trinucleares estudiados en el presente capítulo, el análisis de la espectroscopia electrónica de transferencia de carga D-A podría ser abordada en principio a partir de la aplicación de un modelo basado en el formalismo de Mulliken-Hush, similar al utilizado en los sistemas binucleares presentados en el capítulo anterior, pero extendido al caso de tres estados.

3.5.1.2 Extensión del modelo al caso de tres estados diabáticos

El modelo desarrollado para dos estados en el Capítulo 2, Sección 2.6, se puede extender a un sistema de tres centros en donde los mismos se encuentran en una disposición co-lineal.

Se definen tres estados diabáticos (sin mezclar) hipotéticos descritos por las funciones de onda diabáticas φ_1 , φ_2 y φ_3 . El sistema queda entonces descrito en la base diabática mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{\text{diabático}} = \begin{bmatrix} E_1 & H_{12} & H_{13} \\ H_{12} & E_2 & H_{23} \\ H_{13} & H_{23} & E_3 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

en donde E_1 , E_2 y E_3 son las energías de los estados diabáticos y H_{12} , H_{13} y H_{23} son los parámetros que dan cuenta del grado de acoplamiento electrónico entre los mismos. La diagonalización de este hamiltoniano permite obtener la energía del estado fundamental E_f y las dos energías de los estados excitados E_{e1} y E_{e2} así como también las funciones de onda adiabáticas:

$$\hat{H}_{\text{adiabático}} = \begin{bmatrix} E_f & 0 & 0 \\ 0 & E_{e1} & 0 \\ 0 & 0 & E_{e2} \end{bmatrix} = C^{-1} \times \hat{H}_{\text{diabático}} \times C \quad (3.2)$$

$$\psi_{j=f,e_1,e_2} = \sum_{i=1,2,3} C_{ij} \varphi_i \quad (3.3)$$

Se introducen ahora dos coordenadas de transferencia electrónica adimensionales, q_1 y q_2 . Estas coordenadas de reacción permiten transformar un estado diabático en otro. Considerando que estas coordenadas, una vez normalizadas, poseen la misma extensión, se obtiene un diagrama como el indicado en la Figura 3.12.

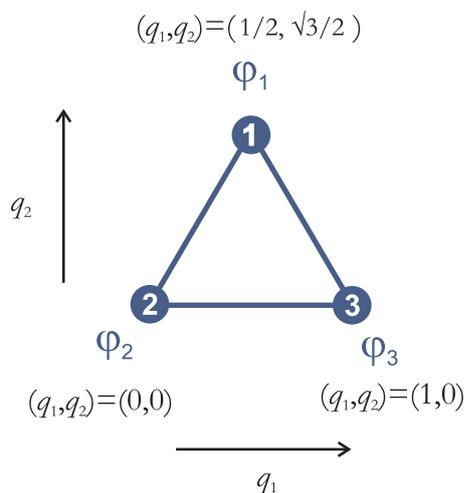


Figura 3.12. Esquemización de los tres estados diabáticos

Adoptando como aproximación que las superficies de energía potencial en las cercanías del mínimo quedan bien representadas como funciones cuadráticas de q_1 y q_2 y, si se toma arbitrariamente como cero de energía el valor correspondiente al estado diabático 1 (E_1), el Hamiltoniano queda expresado de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{\text{diabático}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left[\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right] & H_{12} & H_{13} \\ H_{12} & \Delta E_{12} + \lambda_2 \left[(q_1 - 1)^2 + q_2^2 \right] & H_{23} \\ H_{13} & H_{23} & \Delta E_{13} + \lambda_3 \left[q_1^2 + q_2^2 \right] \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Las energías de los estados adiabáticos se obtienen por diagonalización de este Hamiltoniano diabático:

$$\hat{H}_{\text{adiabático}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} E_f(q_1, q_2) & 0 & 0 \\ 0 & E_{e1}(q_1, q_2) & 0 \\ 0 & 0 & E_{e2}(q_1, q_2) \end{bmatrix} = C^{-1}(q_1, q_2) \times \hat{H}_{\text{diabático}}(q_1, q_2) \times C(q_1, q_2) \quad (3.5)$$

$$\psi_{j=f, e_1, e_2}(q_1, q_2) = \sum_{i=1,2,3} C_{ij}(q_1, q_2) \varphi_i(q_1, q_2) \quad (3.6)$$

y de forma análoga al modelo de dos estados se obtiene la matriz del momento dipolar adiabática:

$$\hat{\mu}_{\text{adiabático}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \mu_f & \mu_{fe1} & \mu_{fe2} \\ \mu_{ef1} & \mu_{e1} & \mu_{e1e2} \\ \mu_{e2f} & \mu_{e2e1} & \mu_{e2} \end{bmatrix} = C(q_1, q_2)^{-1} \times \hat{\mu}_{\text{diabático}}(q_1, q_2) \times C(q_1, q_2) \quad (3.7)$$

En donde la matriz de momento dipolar diabática es:

$$\hat{\mu}_{\text{diabática}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{12} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\mu_{13} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

En esta ecuación $\Delta\mu_{12} = er_{12}$ y $\Delta\mu_{13} = er_{13}$, es decir la diferencia entre los momentos dipolares de los estados diabáticos inicial y final y equivale al momento que se genera al transferir al electrón a lo largo de una distancia r desde el orbital del donador hasta el orbital del aceptor en la descripción diabática.

Este procedimiento permite por lo tanto conocer el momento de transición para las dos posibles transferencias de carga, esto es μ_{fe1} y μ_{fe2} . Al igual que en el modelo para dos estados, el perfil de absorción para las dos posibles transiciones se obtiene a partir de las expresiones:

$$\varepsilon_{fe2}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{fe2}(q_1, q_2)|^2 \delta(\nu - (E_{e2}(q_1, q_2) - E_f(q_1, q_2))) \frac{n(q_1, q_2)}{n_t} dq_1 dq_2 \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_{fe1}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi^2\nu}{3\hbar c} |\mu_{fe1}(q_1, q_2)|^2 \delta(\nu - (E_{e1}(q_1, q_2) - E_f(q_1, q_2))) \frac{n(q_1, q_2)}{n_t} dq_1 dq_2 \quad (3.10)$$

Por medio del ajuste del perfil simulado con este modelo a la banda de absorción experimental optimizando los parámetros H_{12} , H_{23} , H_{13} , λ_1 , λ_2 , λ_3 , ΔE_{12} y ΔE_{13} es posible dar una descripción de las superficies de energía potencial diabáticas y adiabáticas que rigen el proceso de transferencia de carga.

La implementación computacional de este modelo sigue los mismos lineamientos que para el caso de dos estados con la diferencia de que al haber tres estados y por lo tanto dos coordenadas, se define una grilla bidimensional. Los detalles se pueden consultar en la Sección 2.10.4 de Capítulo 2.

3.5.1.2 Aplicación del modelo al caso de 6^{4+}

En términos del modelo de tres estados se obtienen las siguientes funciones de onda para los estados diabáticos en 6^{4+} :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \text{ClRu}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \{\text{RuNO}\}^6 \\ \varphi_2 &= \text{ClRu}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \{\text{RuNO}\}^7 \\ \varphi_3 &= \text{ClRu}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \{\text{RuNO}\}^7 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Si se establecen las coordenadas de reacción q_1 y q_2 del modelo para este caso se obtiene el esquema ilustrado en la Figura 3.13.

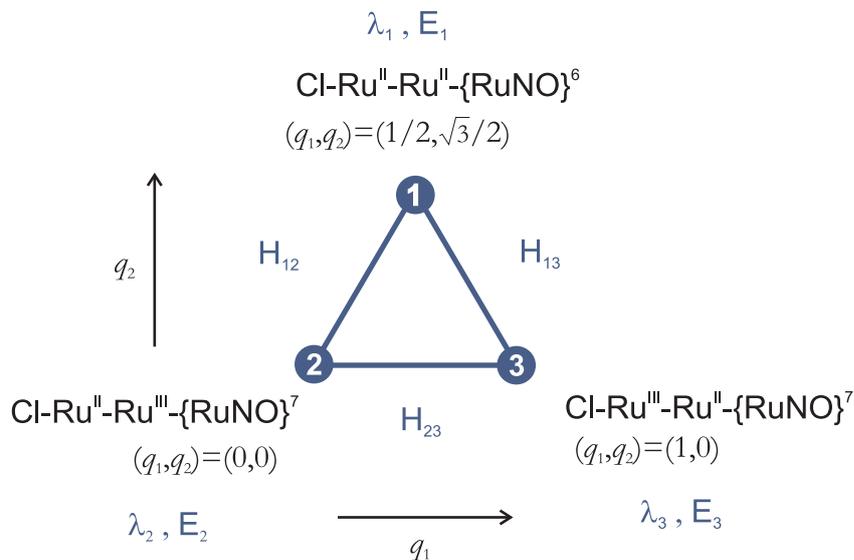


Figura 3.13. Definición de los tres estados diabáticos para el caso de 6^{4+}

Como estimación de las distancias r_{12} y r_{13} se utilizó la diferencia geométrica en la posición de los centroides de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas (6.73 y 12.63 Å, respectivamente) obtenida a partir de cálculos basados en DFT.¹¹⁹ Por lo tanto la matriz de momento dipolar en la base diabática para $\mathbf{6}^{4+}$ es:

$$\hat{\mu}_{\text{diabática}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6.73 & 0 \\ 0 & 0 & 12.63 \end{bmatrix} e\text{Å} \quad (3.12)$$

Mientras que el Hamiltoniano en la misma base es:

$$\hat{H}_{\text{diabático}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left[\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right] & H_{12} & 0 \\ H_{12} & \Delta E_{12} + \lambda_2 \left[\left(q_1 - 1 \right)^2 + q_2^2 \right] & H_{23} \\ 0 & H_{23} & \Delta E_{13} + \lambda_3 \left[q_1^2 + q_2^2 \right] \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

Dada la distancia de *ca.* 13 Å entre los centros terminales, el elemento de matriz no diagonal entre las funciones localizadas en estos sitios distantes se ha fijado en cero ($H_{13} = 0$), por lo tanto los parámetros a ajustar son H_{12} , H_{23} , λ_1 , λ_2 , λ_3 , ΔE_{12} y ΔE_{13} .

A diferencia de lo que ocurre en otros sistemas trinucleares que ya han sido estudiados previamente y con éxito mediante este modelo,²⁴ la asimetría molecular de la especie $\mathbf{6}^{4+}$ determina que los tres estados sin mezclar sean distintos y que no existan argumentos de simetría que permitan reducir el número de variables asociadas al modelo. Esto conduce a una situación en la que la cantidad de parámetros involucrados en el Hamiltoniano se hace suficientemente grande como para dar lugar a problemas de sobreparametrización. Surge así la necesidad de contar con valores estimados para algunos de estos parámetros que permita reducir su cantidad.

Como una aproximación a este problema se decidió considerar que las energías de reorganización involucradas en el proceso de transferencia de carga son independientes del solvente y son esencialmente las mismas que las obtenidas para el caso de $\mathbf{4}^{3+}$ y $\mathbf{3}^{3+}$ mediante este mismo modelo en su versión para dos estados (Véase la Sección 2.6.2 de Capítulo 2), de manera que los parámetros λ_1 y λ_2 se consideraron fijos, con valores $\lambda_1 = 6000 \text{ cm}^{-1}$ y $\lambda_2 = 8900 \text{ cm}^{-1}$. Esta aproximación implica suponer que la principal contribución a la energía de reorganización en el proceso de transferencia electrónica viene dada por los cambios estructurales que tienen lugar en la unidad {RuNO}.

A partir de la implementación de las ecuaciones de este modelo en una rutina computacional desarrollada en el paquete MatLab se simularon los perfiles de absorción de las bandas DACT del compuesto 6^{4+} en agua y en acetonitrilo, y estas simulaciones se ajustaron por cuadrados mínimos en forma simultánea a los espectros experimentales en ambos solventes. El resultado del ajuste se muestra en la Figura 3.14 y en la Tabla 3.6 se listan los valores hallados para los parámetros del modelo. A pesar de las condiciones impuestas sobre los valores para las energías de reorganización, la calidad del ajuste es satisfactoria y esto de alguna manera valida las suposiciones hechas. El análisis de los datos que devuelve el modelo indica que existe un acoplamiento débil a moderado de los estados diabáticos, con $H_{12} \approx 2400 \text{ cm}^{-1}$ y $H_{23} \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, valores que están aproximadamente en el mismo orden de magnitud que los observados en las especies binucleares 4^{3+} y 3^{3+} ($\approx 2300 \text{ cm}^{-1}$ en promedio)

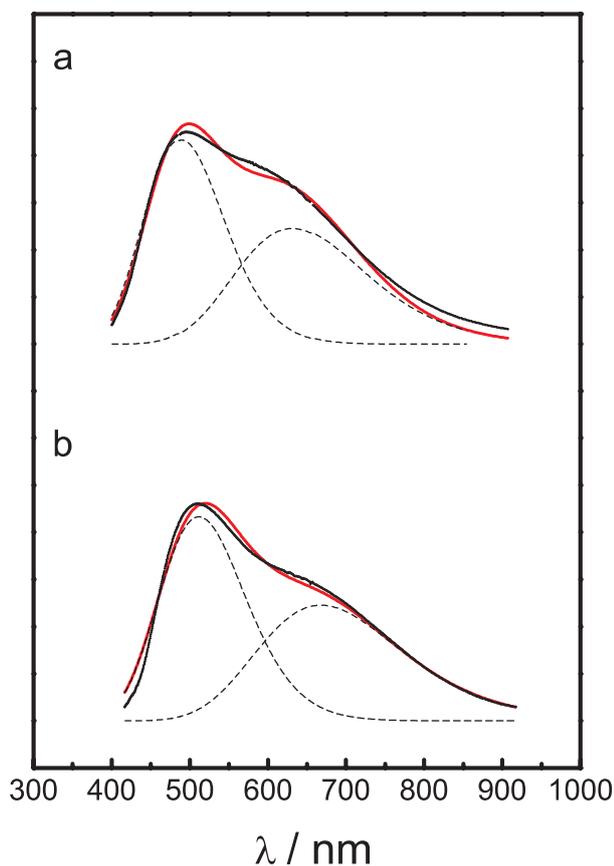


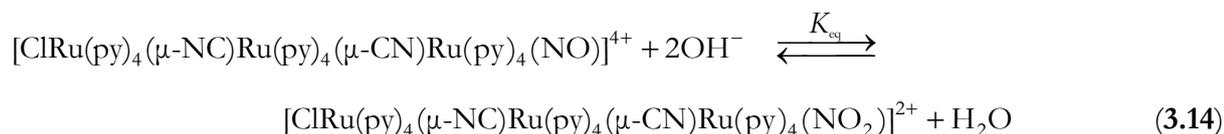
Figura 3.14. Ajuste simultáneo del perfil de absorción de 6^{4+} en agua y en acetonitrilo al modelo de tres estados

Tabla 3.6. Parámetros obtenidos a partir del modelo de tres estados para el compuesto **6⁴⁺**

Parámetro	6⁴⁺	
	H ₂ O	MeCN
$\lambda_1 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	6.0 ± 0.4	
$\lambda_2 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	8.9 ± 0.3	
$\lambda_3 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	8.87 ± 0.02	8.87 ± 0.02
$E_1 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0	0
$E_2 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	10.29 ± 0.02	9.68 ± 0.02
$E_3 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	8.2 ± 0.2	7.0 ± 0.2
$H_{13} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0	0
$H_{12} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	2.47 ± 0.01	2.34 ± 0.01
$H_{23} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	1.79 ± 0.02	1.68 ± 0.02
Composición porcentual del estado fundamental		
$100 \times c_1^2$	98.3 ± 0.1	98.4 ± 0.1
$100 \times c_2^2$	1.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1
$100 \times c_3^2$	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1
$\psi_{\text{fund}} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$		

3.6 Reactividad electrofílica de **6⁴⁺**

La especie **6⁴⁺** es estable en solución de acetonitrilo pero en agua muestra el comportamiento típicamente observado en los compuestos nitrosilados, convirtiéndose en la correspondiente especie nitro (**5²⁺**) según la Ecuación 3.14.



A valores de pH superiores a 5 esta reacción ocurre a una velocidad suficientemente grande como para que sea factible su estudio cinético.

3.6.1 Medidas cinéticas

La Figura 3.15a muestra los espectros consecutivos que resultan de la adición nucleofílica del grupo OH^- al nitrosilo coordinado. Puede observarse que la intensidad de las bandas de absorción en el rango visible del espectro disminuye conforme se produce la desaparición de la especie $\mathbf{6}^{4+}$ para dar lugar al producto. La observación de puntos isobésticos bien definidos en la zona UV-visible permite afirmar que la conversión transcurre en ausencia de procesos secundarios. Este hecho se ve confirmado por el análisis factorial de los datos, que indica la presencia de únicamente dos especies coloreadas (Figura 3.15c).⁷⁴⁻⁷⁷

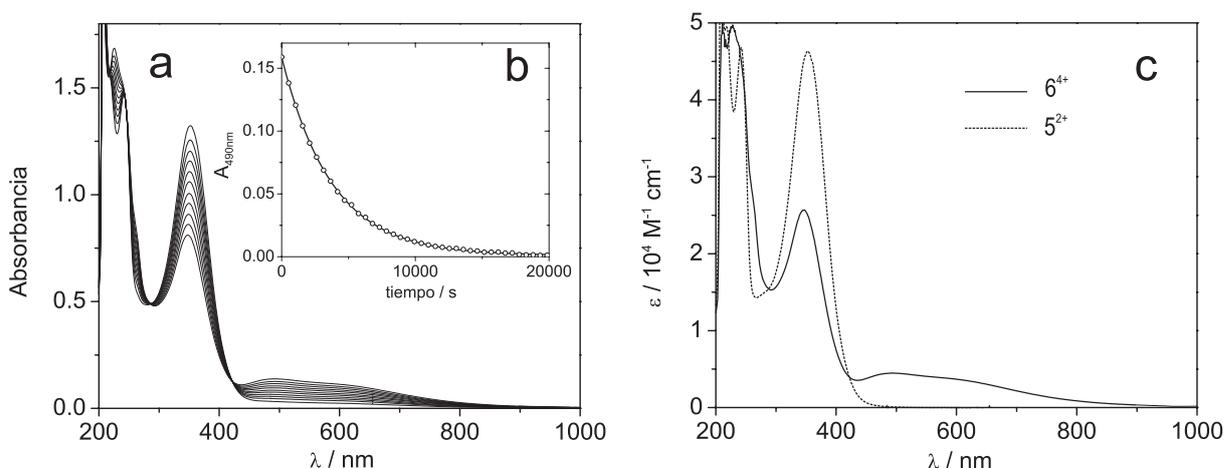


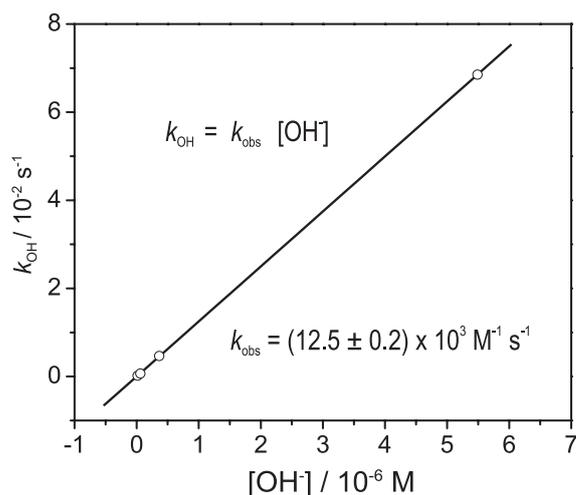
Figura 3.15. (a) Espectros consecutivos que resultan de la adición nucleofílica del grupo OH^- al nitrosilo coordinado en $\mathbf{6}^{4+}$. (b) Traza cinética obtenida a 490 nm. La línea continua corresponde al ajuste monoexponencial de los datos. (c) Espectros de absorción de las especies $\mathbf{6}^{4+}$ y $\mathbf{5}^{2+}$ obtenidos a partir del análisis factorial de los datos.

El espectro electrónico del producto nitro- de esta reacción coincide plenamente con el que se determina a partir de medidas experimentales independientes para la especie *trans*- $[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^{2+}$ ($\mathbf{5}^{2+}$). La acidificación de las soluciones del nitro-compuesto obtenido por interconversión ácido-base a pH por debajo de *ca.* 1 da lugar a una recuperación cuantitativa de la especie $\mathbf{6}^{4+}$.

La reacción planteada por la Ecuación 3.14 procede según un mecanismo muy bien estudiado al cual se ha hecho referencia en el Capítulo 1, Sección 1.7. Trabajando bajo las mismas condiciones de contorno, los experimentos cinéticos realizados revelan que la reacción de $\mathbf{6}^{4+}$ con OH^- es de primer orden en ambos reactivos, con una constante cinética de segundo orden $k_{\text{obs}} = (12.5 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25 °C, $I = 1 \text{ M}$). En la Tabla 3.7 se presentan los datos de k_{OH} obtenidos experimentalmente y en la Figura 3.16 se muestra el ajuste a la ecuación $k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}} [\text{OH}^-]$ (Ecuación 1.12) por regresión lineal de los mismos.

Tabla 3.7. Datos de k_{OH} obtenidos en los experimentos cinéticos para 6^{4+}

pH	$k_{\text{OH}} / \text{s}^{-1}$
6.19	1.82×10^{-4}
6.78	6.73×10^{-4}
7.56	4.66×10^{-3}
8.74	6.85×10^{-2}

**Figura 3.16.** Ajuste de los datos de k_{OH} obtenidos experimentalmente a la ecuación $k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}} [\text{OH}^-]$ por regresión lineal.

La determinación de la constante de velocidad de segundo orden (k_{obs}) a pH = 6.19 y a diferentes temperaturas en un rango entre 25 y 40 °C permite la estimación de los parámetros de activación que caracterizan el proceso $\Delta H^\ddagger = (103.8 \pm 1.3) \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = (180.9 \pm 4.1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, los cuales se obtienen por ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Eyring (Véanse la Tabla 3.8 y la Figura 3.17). En la Sección 3.11.3.1 pueden consultarse los detalles experimentales de las mediciones cinéticas.

Tabla 3.8. Datos de constantes de velocidad k_{obs} a diferentes temperaturas y parámetros de activación obtenidos a partir de los mismos.

T / K	$k_{\text{obs}} / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
298.2	1.17
303.2	2.32
308.2	4.77
314.2	10.31

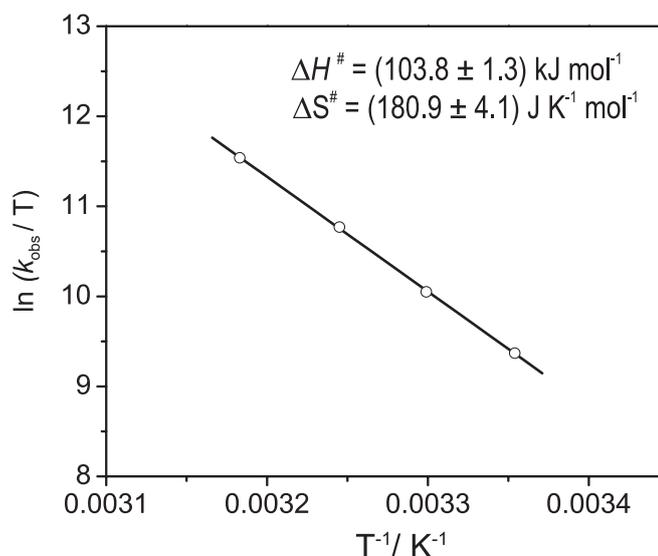


Figura 3.17. Ajuste de los datos experimentales de k_{obs} vs T a la ecuación de Eyring para la determinación de los parámetros de activación.

3.6.2 Descontando el efecto de la formación de par iónico.

De acuerdo a lo visto en capítulos anteriores, la constante de velocidad de segundo orden determinada experimentalmente ($k_{\text{obs}} = K_{\text{pi}} \cdot k_1$) refleja tanto la electrofilicidad del nitrosilo coordinado, a través de k_1 , como su tendencia a la formación de un par iónico con el ión OH^- , a través de la constante de equilibrio K_{pi} para dicho proceso. Por este motivo, el parámetro relevante a tener en cuenta en la evaluación de la electrofilicidad y de su correlación con la estructura electrónica es k_1 , la constante de velocidad intrínseca que subsiste luego de haber descontado el efecto de la formación del par iónico.

Una comparación adecuada entre diferentes especies exige por lo tanto una estimación de K_{pi} y a tal fin puede emplearse un modelo electrostático como el propuesto por Eigen y Fuoss⁷³ e introducido en capítulos anteriores, el cual toma en consideración aspectos tales como el tamaño y la carga de las especies involucradas en el par de encuentro. A partir de la aplicación de este modelo a la especie $\mathbf{6}^{4+}$ (Véase la Sección 3.11.3.2) se obtiene un valor de $K_{\text{pi}} = (4.1 \pm 0.3) \text{ M}^{-1}$, que da lugar a una constante $k_1 = (3.1 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

El valor de k_{obs} reportado en la literatura⁵⁶ para la especie binuclear *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)]³⁺ ($\mathbf{4}^{3+}$) es $k_{\text{obs}} = (9.2 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25 °C, $I = 1 \text{ M}$). La constante de formación de par iónico para este compuesto es $K_{\text{pi}} = (2.6 \pm 0.2) \text{ M}^{-1}$, calculada de acuerdo al mismo procedimiento utilizado para la estimación de K_{pi} en $\mathbf{6}^{4+}$ y permite estimar un valor para $\mathbf{4}^{3+}$ de $k_1 = (3.5 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. La comparación entre esta constante y la que se obtiene para el compuesto $\mathbf{6}^{4+}$ (Véase la Tabla 3.9) parece indicar que ambas especies tienen esencialmente la misma reactividad electrofílica, aunque si se desestiman los errores asociados a cada medición, parecería haber una ligera diferencia que sugiere una menor electrofilicidad en el caso de $\mathbf{6}^{4+}$ y que

se podría interpretar como el resultado de haber agregado un fragmento donador de densidad electrónica ($\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$) al extremo cianurado de 4^{3+} . De todas maneras, la diferencia es tan sutil y el error en la estimación de K_{pi} tan grande que esta comparación de por sí sola no constituye una evidencia suficientemente fuerte que permita afirmar que la reactividad electrofílica en el fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$ esté siendo modulada por el efecto de una modificación a distancia en la estructura molecular.

Tabla 3.9. Valores de constantes cinéticas para 6^{4+} y para la especie relacionada 4^{3+} a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y $I = 1\text{ M NaCl}$

especie	$k_{\text{obs}} / 10^3\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$	$K_{\text{pi}} / \text{M}^{-1}$	$k_1 / 10^3\text{ s}^{-1}$
6^{4+}	12.5 ± 0.2	4.1 ± 0.2	3.1 ± 0.2
4^{3+}	9.2 ± 0.2^a	2.6 ± 0.2	3.5 ± 0.2

a. Referencia 21

3.7 Electroquímica

Las propiedades electroquímicas del compuesto 6^{4+} se estudiaron en primera instancia por medio de voltametría cíclica en solución de acetonitrilo detectándose dos procesos redox reversibles a $+0.71$ y $+0.51\text{ V vs. Ag/AgCl}$ (3 M NaCl) que corresponden respectivamente a los procesos de interconversión $6^{4+} \leftrightarrow 6^{5+}$ y $6^{4+} \leftrightarrow 6^{3+}$ (Figura 3.18a). En ambos casos se verificó por medio de determinaciones coulombimétricas que se trata de procesos de un único electrón.

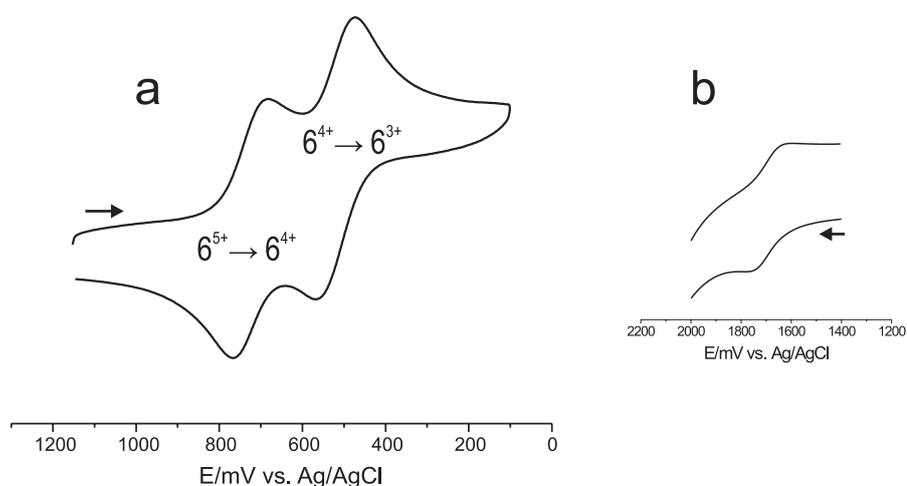


Figura 3.18. Voltametría cíclica en solución de acetonitrilo indicando (a) dos procesos redox reversibles correspondientes los procesos de interconversión $6^{4+} \leftrightarrow 6^{5+}$ y $6^{4+} \leftrightarrow 6^{3+}$ y (b) un proceso de oxidación adicional a un potencial de $+1.69\text{ V vs. Ag/AgCl}$

Estos procesos redox se estudiaron además mediante la realización de experimentos de electroquímica en la región UV-vis y en el mismo solvente (Véase la sección 3.11.4 para los detalles de la metodología experimental). La Figura 3.19a muestra los cambios espectrales que tienen lugar al producirse la conversión redox $6^{5+} \rightarrow 6^{4+} \rightarrow 6^{3+}$.

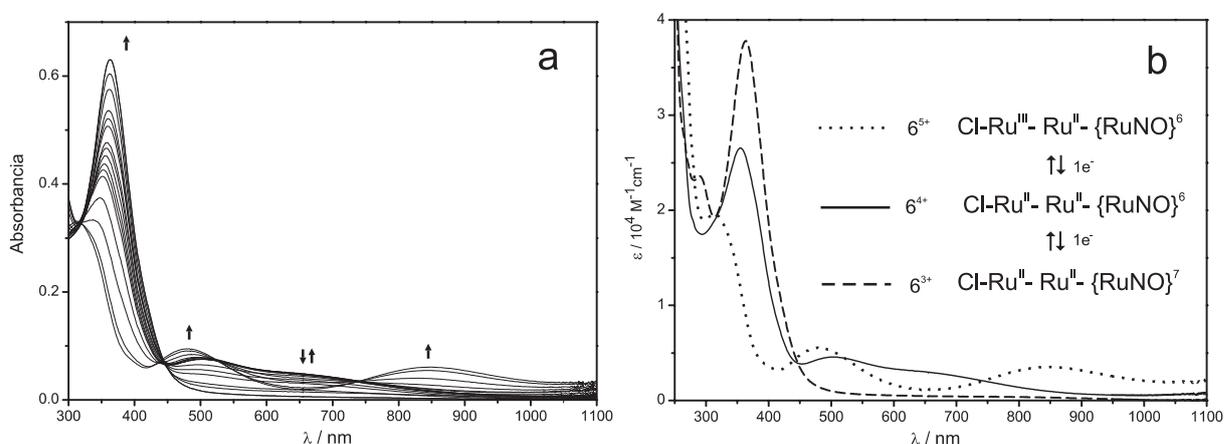


Figura 3.19. (a) Cambios espectrales que acompañan los proceso de oxidación y reducción electroquímica de 6^{4+} en solución de acetonitrilo. (b) Espectros electrónicos de los distintos estados redox $6^{5+}, 4+, 3+$ en acetonitrilo, obtenidos a partir del análisis factorial de los datos electroquímicos.

Los experimentos realizados, tanto para la oxidación como para la reducción, demostraron ser completamente reversibles y las soluciones de las especies generadas en los distintos niveles de oxidación son estables durante horas en ausencia de oxígeno. El análisis factorial de los datos permite obtener valores de potencial redox de +0.71 y +0.49 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl) para ambas cuplas y confirma la presencia de únicamente tres especies coloreadas cuyos espectros de absorción se muestran en la Figura 3.19b.⁷⁴⁻⁷⁷ En la Tabla 3.10 se listan los máximos de absorción, los coeficientes de extinción y los potenciales redox de las diferentes especies.

Entre los cambios espectrales más notorios que ocurren al reducir la especie 6^{4+} a 6^{3+} se puede citar la completa desaparición de las bandas de absorción en la zona visible, mientras que por oxidación de 6^{4+} se observa el reemplazo de las bandas a 503 y 650 nm por nuevas absorciones a 481 y 846 nm en 6^{5+} .

Las determinaciones de voltametría cíclica realizadas en acetonitrilo indican que la especie 6^{5+} puede ser oxidada aún más, a potenciales mucho más altos (+1.69 V) que el necesario para la primera oxidación (Figura 3.18b). La especie altamente cargada ($6+$) que se genera en este proceso de oxidación es extremadamente sensible a trazas de agua en el solvente, probablemente como consecuencia del marcado aumento en la electrofilicidad del nitrosilo coordinado que tiene lugar

al producirse la oxidación en los centros de Ru distantes.²¹ La inestabilidad de esta especie determinó que fuese imposible su caracterización espectroelectroquímica.

Tabla 3.10. Principales características espectrales y electroquímicas de los distintos estados redox accesibles $6^{3+,4+,5+}$

compuesto	UV-vis				Potenciales Electroquímicos / V ^b	
	H ₂ O ^a		MeCN		H ₂ O ^a	MeCN
6^{3+}	242	49440	246	53300	+0.20 ^c	+0.49 ^c
	265sh	31360	265sh	27750		
	288sh	25790	289	23600		
	354	3285	364	37820		
6^{4+}	228	57200	228	51100	+0.57 ^c	+0.71 ^c
	242sh	50450	246	46500		
	262sh	28400	264sh	25400		
	348	26900	359	26330		
	490	4480	503	4570		
	600sh	3600	650sh	2860		
6^{5+}	260	47150	257	47300		+1.69 ^d
	313	16210	313	19610		
	465	5750	481	5540		
	808	3290	846	3530		

^a 0.01 M HCl (*I* = 1 M NaCl). ^b Contra AgCl/Ag, 3 M NaCl. ^c Obtenidos a partir de experimentos de espectroelectroquímica. ^d Voltametría cíclica, 0.02 V/s, en acetonitrilo/0.1 M Bu₄NPF₆

Las propiedades redox de 6^{4+} también se exploraron en medio acuoso debidamente acidulado (pH = 2) con el objeto de reprimir las complicaciones que se derivan de su interconversión ácido-base. En la Figura 3.20a se muestran los cambios espectrales que ocurren durante un experimento de espectroelectroquímica típico donde puede apreciarse que el comportamiento es muy similar al observado en solvente orgánico.

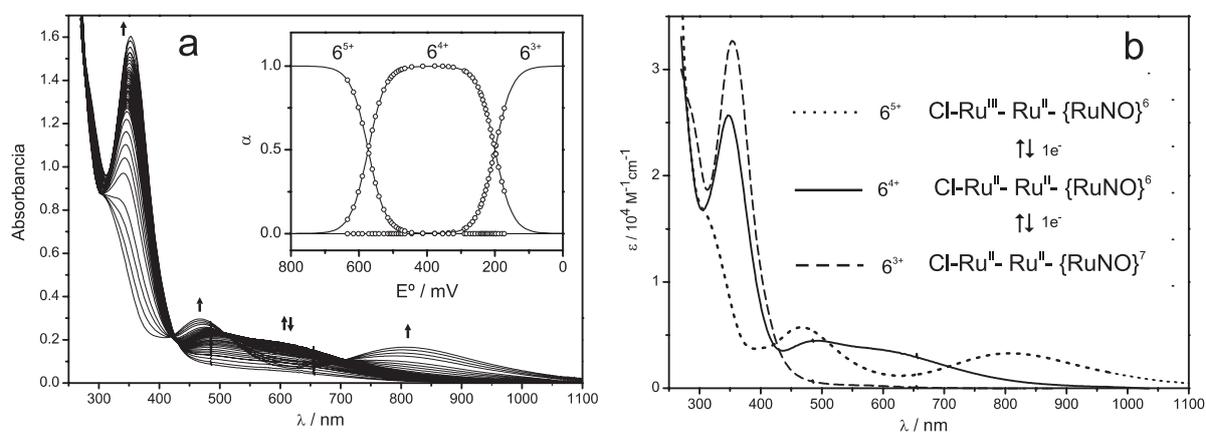


Figura 3.20. (a) Cambios espectrales que acompañan los procesos de oxidación y reducción electroquímica de 6^{4+} en solución acuosa. (b) Espectros electrónicos de los distintos estados redox $6^{5+,4+,3+}$ en agua

El análisis de estos datos señala la ocurrencia de dos procesos redox de un único electrón a valores de potencial +0.57 y +0.20 V vs. AgCl/Ag (3 M NaCl) y que corresponden respectivamente a las conversiones $\mathbf{6}^{5+} \rightarrow \mathbf{6}^{4+}$ y $\mathbf{6}^{4+} \rightarrow \mathbf{6}^{3+}$. Los espectros electrónicos de las distintas especies que surgen del análisis factorial de los datos se muestran en la Figura 3.20b y sus características más importante se resumen en la Tabla 3.10. Más allá de pequeñas diferencias en la posición de los máximos de absorción de las bandas, los espectros retienen el aspecto general observado en acetonitrilo lo cual sugiere que la química redox es esencialmente la misma en ambos solventes.

La determinación de los potenciales redox para la especie $\mathbf{6}^{4+}$ provee una vía adicional para la discusión de la espectroscopia electrónica en este compuestos. La energía de la transición DACT puede relacionarse con los potenciales redox de los centros donador y aceptor de acuerdo a:

$$h\nu = \Delta E_{\text{redox}} + \lambda_i + \lambda_o + C \quad (3.15)$$

En esta ecuación $h\nu$ es la energía de las transiciones ópticas en $\mathbf{6}^{4+}$ (1.91 y 2.47 eV para las transiciones a 650 y 501 nm respectivamente), ΔE_{redox} es la diferencia de potenciales redox de los sitios donador y aceptor para cada transición (0.20 y 1.18 V, respectivamente), λ_i y λ_o son los parámetros de energía de reorganización asociados al proceso de transferencia de carga, y C incluye la contribución de efectos relacionados con la solvatación de las especies.¹¹⁸ La diferencia entre $h\nu$ y ΔE_{redox} en $\mathbf{6}^{4+}$ es 1.71 eV para la transición a 650 nm y 1.29 eV para la transición a 501 nm. Estas diferencias son grandes si se las compara con las que se observa en otros sistemas Donor-Aceptor. Por ejemplo, en la especie de valencia mixta relacionada $[\text{ClRu}^{\text{III}}(\text{py})_4(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})]^{2+}$, en donde $\Delta E_{\text{redox}} = 0.67$ V, $h\nu = 1.38$ eV y por lo tanto $(h\nu - \Delta E_{\text{redox}}) = 0.71$ eV.²¹

La gran discrepancia entre $h\nu$ y ΔE_{redox} en $\mathbf{6}^{4+}$ no es privativa de esta especie, también ha sido observada en otros compuestos relacionados, como por ejemplo en $\mathbf{4}^{3+}$, en donde la diferencia $(h\nu - \Delta E_{\text{redox}}) = 1.33$ eV y podría ser atribuida a las altas energías de reorganización asociadas a los cambios estructurales que tienen lugar en la unidad RuNO al producirse su reducción (cambian las distancias Ru-N y N-O, y se flexiona el ángulo Ru-N-O). En la Sección 2.6 del Capítulo 2 de esta tesis se han presentado los resultados que arroja la aplicación de un modelo de dos estados al estudio de la espectroscopia DACT en $\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$, en donde se calculan valores de alrededor de 6000 y 8900 cm^{-1} para las energías de reorganización. Si bien estos valores son estimativos, sugieren que el orden de magnitud de estas energías es suficientemente grande como para justificar las diferencias observadas entre $h\nu$ y ΔE_{redox} .

3.8 Caracterización estructural y espectroscópica de las especies que derivan de 6^{4+} por oxidación (6^{5+}) y por reducción (6^{3+}) electroquímica.

En esta sección se propone extender el análisis de caracterización espectroscópica y de estructura electrónica hecho para 6^{4+} a las especies que se generan electroquímicamente a partir de esta última.

3.8.1 Estudio de la especie oxidada 6^{5+}

3.8.1.1 Cálculos de estructura electrónica

Se realizaron cálculos de estructura electrónica basados en DFT para la especie 6^{5+} . Las Figuras 3.21a y 3.21b muestra la geometría optimizada y la densidad de spin calculadas para esta especie en el vacío. En la Tabla 3.11 se extraen aquellos parámetros estructurales más relevantes.

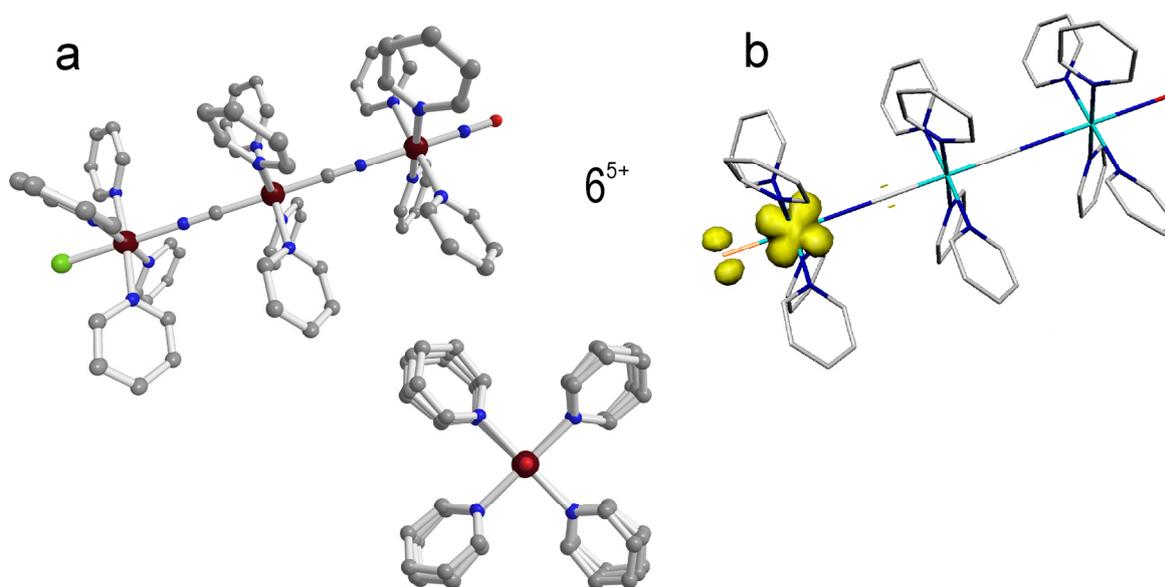


Figura 3.21. (a) Geometría optimizada y (b) densidad de spin calculadas por DFT para 6^{5+} en el vacío.

Entre sus principales características geométricas y electrónicas se pueden mencionar:

- Los átomos que constituyen el esqueleto de la estructura, Cl-Ru-N-C-Ru-C-N-Ru-N, se disponen según un arreglo casi perfectamente lineal con una longitud total de *ca.* 16.062 Å.
- Las moléculas de piridina en cada uno de los tres centros de Ru presentan la clásica configuración en forma de aspas de hélice que caracteriza al fragmento $\{\text{Ru}(\text{py})_4\}$ con un ángulo de inclinación promedio de *ca.* 47 grados.

- c. Los tres centros se disponen de forma tal que los ligandos piridina quedan en una posición totalmente eclipsada.
- d. El grupo {Ru-NO} es lineal con un ángulo Ru-N-O de 180.0° y distancias de enlace Ru-N y N-O de 1.781 y 1.181 Å respectivamente.
- e. El cálculo de la densidad de spin indica que el electrón desapareado en esta especie paramagnética está localizado sobre el fragmento terminal {ClRu(py)₄}

Tabla 3.11. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para los distintos estados redox explorados 6³⁺, 6⁴⁺, 6⁵⁺

Distancia / Å	6 ³⁺	6 ⁴⁺	6 ⁵⁺
Cl-Ru _a	2.490	2.440	2.375
Ru _a -N	2.069	2.058	2.132
N-C	1.993	1.195	1.192
C-Ru _b	2.086	2.080	2.109
Ru _b -C	2.056	2.029	2.031
C-N	1.197	1.205	1.205
N-Ru _c	2.139	2.045	2.055
Ru _c -N	1.889	1.819	1.781
N-O	1.223	1.197	1.181
Ru _a -Npy ^a	2.122	2.133	2.144
Ru _b -Npy ^a	2.142	2.152	2.159
Ru _c -Npy ^a	2.144	2.150	2.156
Ru _a -Ru _b	5.348	5.333	5.433
Ru _b -Ru _c	5.391	5.278	5.291
Ru _a -Ru _c	10.740	10.611	10.725
Ángulo / °	6 ³⁺	6 ⁴⁺	6 ⁵⁺
Cl-Ru _a -N	180.0	180.0	180.0
C-Ru _b -C	179.9	180.0	180.0
N-Ru _c -N	179.2	180.0	180.0
Ru _c -NO	143.5	180.0	180.0
N-Ru _c -Cl	-	-	-
Cl-Ru _a -Npy ^a	88.1	88.0	88.5
C-Ru _b -Npy ^a	89.1	88.8	88.8
N-Ru _c -Npy ^a	90.3	90.1	90.0

^a. Valores promedio

En base a los parámetros geométricos que surgen de la optimización estructural por DFT se infiere que el proceso de oxidación que conduce a 6⁵⁺ está centrado sobre el átomo de rutenio del fragmento terminal {ClRu(py)₄}. Esta afirmación es consistente con el cálculo de la densidad de spin la cual se encuentra delocalizada fundamentalmente (98 %) en este extremo de la molécula, con el electrón desapareado en un orbital $d_{\pi}(e)$.

3.8.1.2 Interpretación de la Espectroscopia Electrónica

Los experimentos espectroelectroquímicos realizados indican que bajo condiciones de potencial controlado es posible oxidar la especie 6^{4+} para dar lugar a la especie 6^{5+} , cuyo espectro electrónico muestra importantes cambios, en particular en la región visible del espectro electromagnético (Figura 3.22). La banda de mayor energía en 6^{4+} sufre un desplazamiento a 481 nm en acetonitrilo y a 465 nm en agua, mientras que la banda de menor energía se reemplaza por una absorción de menor intensidad a 846 ú 808 nm en acetonitrilo o agua, respectivamente.

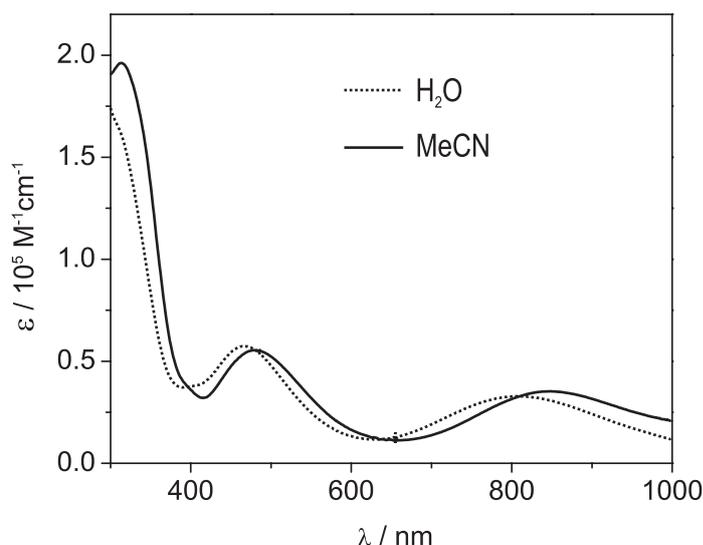


Figura 3.22. Espectro electrónico de 6^{5+} en agua y en acetonitrilo

De acuerdo con los resultados arrojados por los cálculos teóricos, la configuración electrónica de la especie 6^{5+} es tal que puede describirse a esta molécula como un sistema constituido por un fragmento donador central $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ y dos fragmentos aceptores terminales $\{\text{ClRu}^{\text{III}}(\text{py})_4\}^{2+}$ y $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$ (Figura 3.23).

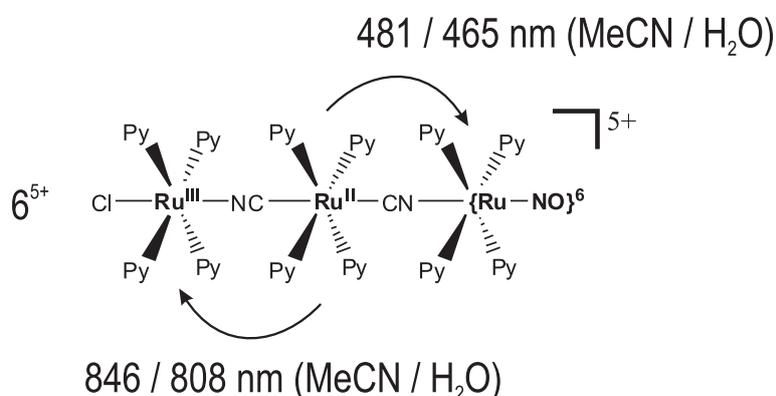


Figura 3.23. Interpretación de las dos transiciones observadas en el espectro electrónico de 6^{5+}

Esta descripción resulta consistente con la observación experimental de dos bandas de absorción en el espectro de 6^{5+} , las que pueden considerarse el resultado de procesos de transferencia de carga desde el fragmento donador central hacia cada uno de los dos extremos aceptores en esta molécula.

Si se compara el espectro de 6^{5+} con el correspondiente a la especie binuclear emparentada *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)]³⁺ (4^{3+}) (Figura 2.23 del Capítulo 2), la posición, la intensidad y la forma de la banda en esta última especie permite asignar la transición de mayor energía en 6^{5+} al proceso de transferencia de carga desde el fragmento Ru-diciano central al extremo portador del grupo {Ru-NO}⁶. El corrimiento en la energía de esta transición hacia valores más altos respecto del proceso análogo en 4^{3+} puede justificarse en términos de la atracción electrónica ejercida por el fragmento {ClRu^{III}(py)₄}²⁺ cuyo efecto directo es disminuir la energía del orbital donador.

3.8.2 Estudio de la especie reducida 6^{3+}

3.8.2.1 Cálculos de estructura electrónica

Se realizaron cálculos de estructura electrónica basados en DFT para la especie 6^{3+} . Las Figuras 3.24a y 3.24b muestran la geometría optimizada y la densidad de spin calculadas para esta especie en el vacío.

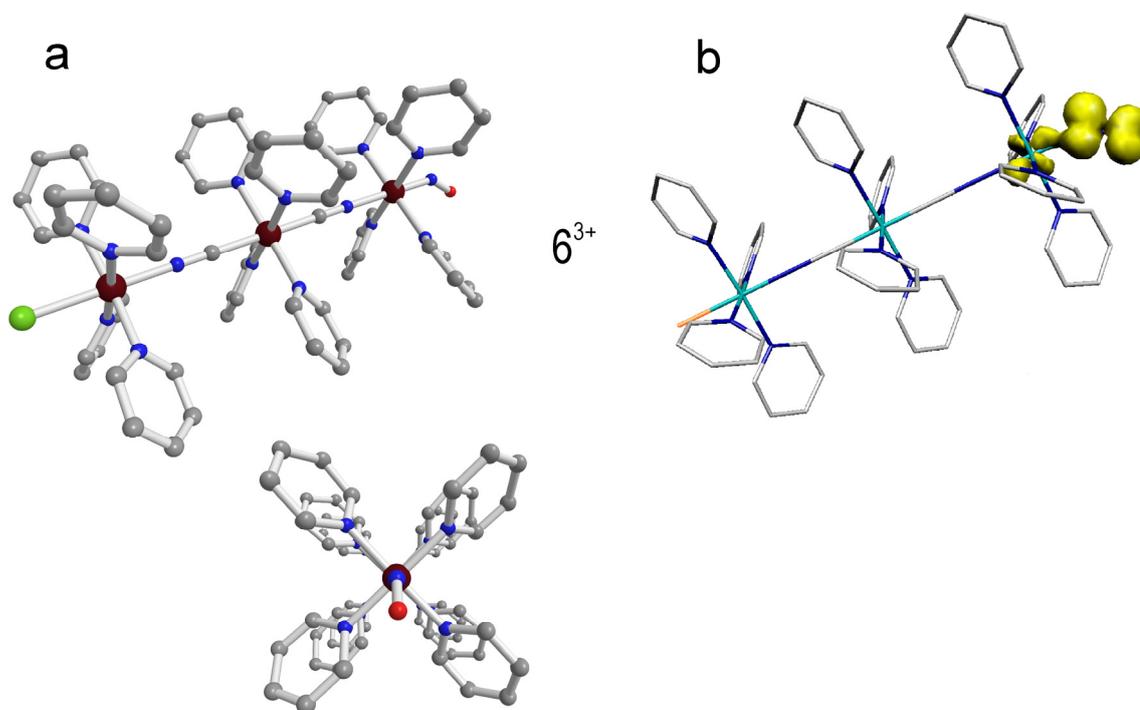


Figura 3.24. (a) Geometría optimizada y (b) densidad de spin calculadas por DFT para 6^{3+} en el vacío.

En la Tabla 3.11 se extractan aquellos parámetros estructurales más relevantes.

Entre sus principales características geométricas y electrónicas se pueden mencionar:

- a. Los átomos que forman el esqueleto de la estructura Cl-Ru-N-C-Ru-C-N-Ru-N adoptan una disposición perfectamente colineal con una longitud total de *ca.* 16.107 Å
- b. Cada uno de los tres centros de Ru que componen la estructura presentan cuatro moléculas de piridina en la clásica disposición de aspas de hélice que caracteriza al fragmento *trans*-{Ru^{II}(py)₄} con ángulos de inclinación en un rango de 37.9 a 46.3 °.
- c. Los tres fragmentos presentan una disposición relativa en la que los ligandos piridina quedan totalmente eclipsados.
- d. La estructura optimizada por DFT revela un ángulo Ru-N-O de 143.5° y distancias de enlace Ru-N y N-O significativamente más largas (1.889 y 1.223 Å, respectivamente) que para las especies **6**⁴⁺ y **6**⁵⁺.
- e. La densidad de spin calculada se localiza esencialmente sobre el fragmento {Ru^{II}(py)₄(NO)}

Este estudio computacional sugiere que el proceso de reducción está centrado en el fragmento {Ru^{II}(py)₄(NO)} y está acompañado de cambios geométricos importantes tales como el torcimiento del ángulo Ru-N-O y el alargamiento de los enlaces Ru-N y N-O.

3.8.2.2 Espectro de EPR de **6**³⁺

Con el objetivo de profundizar la caracterización de la especie **6**³⁺ se midió un espectro EPR en banda X a 110 K en acetonitrilo para lo cual la especie se generó electroquímicamente a partir de **6**⁴⁺ en solución de acetonitrilo e inmediatamente se procedió a congelar la solución. En la Figura 3.25 se presenta el espectro obtenido junto con el resultado de la simulación del mismo, para lo cual fue necesario considerar el acoplamiento hiperfino con un núcleo de nitrógeno (¹⁴N, abundancia natural 99.64 %, I = 1).

El ajuste de los datos experimentales por cuadrados mínimos dio por resultado los siguientes parámetros para el Hamiltoniano de spin: $g = 2.028, 1.990, 1.862$ y $A(^{14}\text{N}) = 33$ G. Estos números están en perfecto acuerdo con los valores reportados para otros compuestos con NO• coordinado, inclusive complejos de rutenio.^{55,57,85,86,100,130-139}

El espectro de EPR obtenido muestra el típico patrón de señales que se observa en los sistemas {Ru-NO}⁷, esto es, una matriz g rómbica con una componente central que muestra un apreciable acoplamiento hiperfino con un núcleo ¹⁴N. Este patrón refleja el alto grado de covalencia que posee el enlace Ru-N en los sistemas Ru-NO “angular”. La anisotropía de spin total $\Delta g = 0.161$ es la más grande reportada hasta el momento en la serie de los sistemas {Ru-NO}⁷, inclu-

yendo la especie $trans\text{-}[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ (4^{2+} , $\Delta g = 0.159$). Esta gran anisotropía de spin observada tanto en la especie trinuclear como en la binuclear es probablemente un reflejo del efecto producido por el gran acoplamiento spin-órbita que tiene lugar en los otros centros metálicos que componen la molécula.

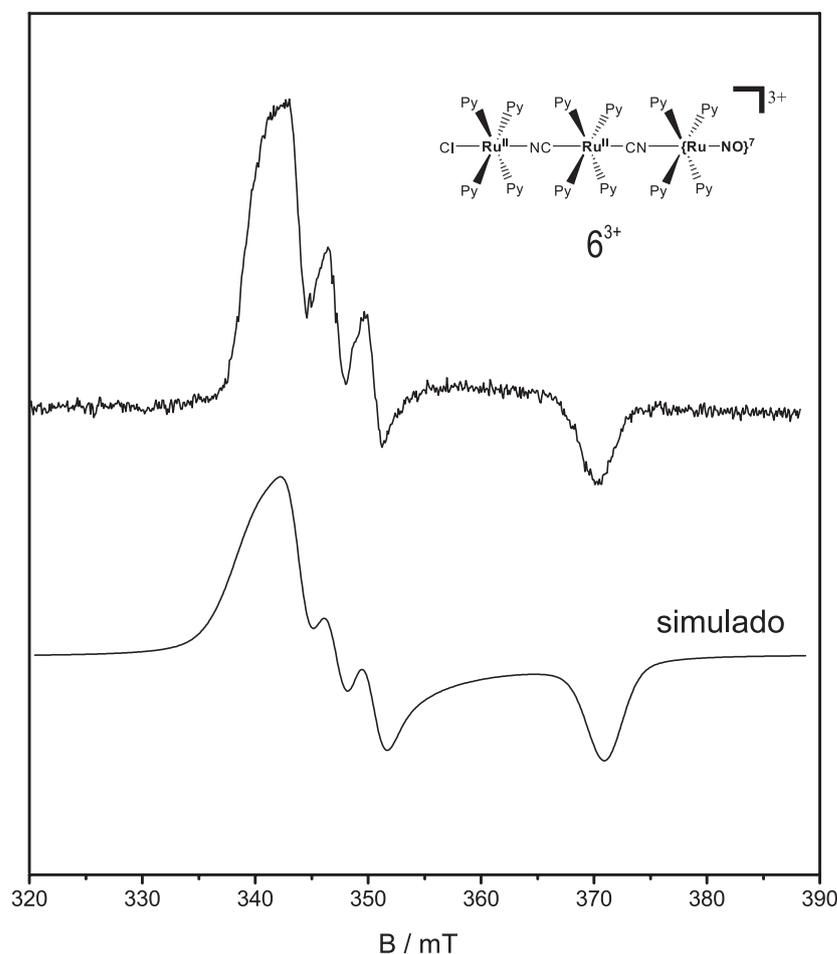


Figura 3.25. Espectro EPR de 6^{3+}

Los cálculos de densidad de spin por DFT realizados apoyan este argumento indicando que la densidad de spin se concentra mayoritariamente (98 %) sobre el fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{2+}$ y el 2 % restante se delocaliza en el fragmento contiguo $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ dejando al fragmento terminal $\{\text{ClRu}^{\text{III}}(\text{py})_4\}^{2+}$ virtualmente desprovisto de densidad de spin (Figura 3.24b)

3.8.2.3 Espectro UV-vis de la especie 6^{3+}

La reducción de 6^{4+} da lugar a la completa desaparición de las bandas de absorción en el visible (Figura 3.26) en forma análoga a lo que ocurre en la especie $trans\text{-}[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-}$

$\text{CN)Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})]^{3+}$ (4^{3+}). Esta “decoloración” espectral que acompaña a los procesos de conversión redox $6^{4+} \rightarrow 6^{3+}$ y $4^{3+} \rightarrow 4^{2+}$ ($\{\text{Ru-NO}\}^6 \rightarrow \{\text{Ru-NO}\}^7$) constituye una fuerte evidencia a favor de la participación del fragmento $\{\text{Ru-NO}\}^6$ como la parte aceptora en los procesos de transferencia de carga que tienen lugar en este tipo de compuestos.

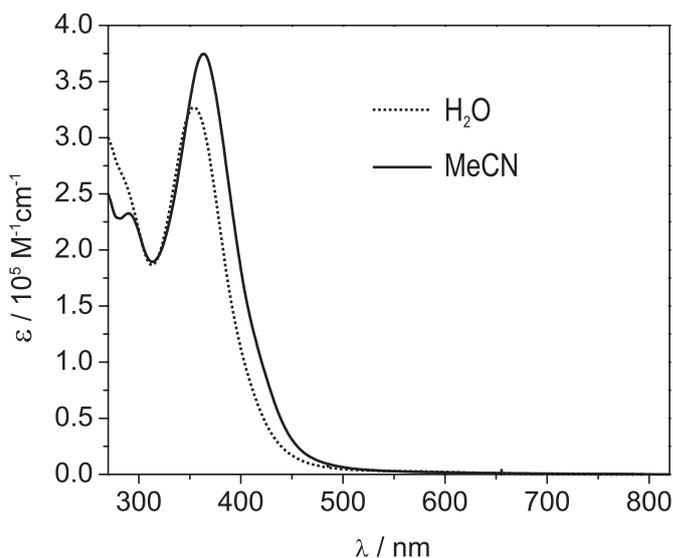


Figura 3.26. Espectro electrónico de 6^{3+} en agua y en acetonitrilo.

En el esquema que se muestra en la Figura 3.27 se resumen los distintos estados redox explorados ($6^{5+} \rightarrow 6^{4+} \rightarrow 6^{3+}$) y sus propiedades espectroscópicas.

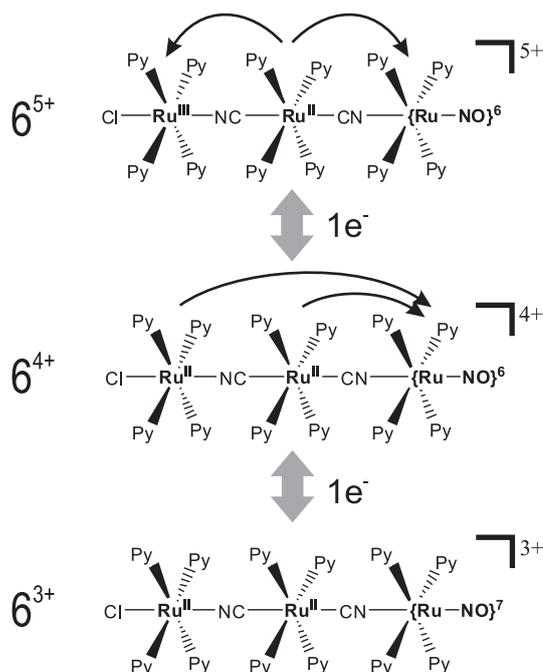
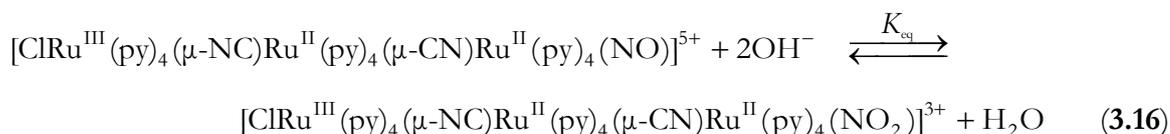


Figura 3.27. Distintos estados redox explorados ($6^{5+} \rightarrow 6^{4+} \rightarrow 6^{3+}$) y sus propiedades espectroscópicas.

3.9 Reactividad electrofílica en la especie oxidada 6^{5+}

La especie 6^{5+} que se genera por oxidación electroquímica de 6^{4+} constituye un caso más sobre el cual se decidió explorar la cinética de adición de OH^- , con el interés puesto en evaluar cuáles son los efectos de la oxidación de Ru^{II} a Ru^{III} en el centro remoto $\{\text{ClRu}(\text{py})_4\}$ sobre la reactividad electrofílica del NO^+ coordinado en el otro extremo de la molécula. Con este objetivo, se emprendió la realización de experimentos cinéticos sobre una solución acuosa de 6^{5+} (Véase la Sección 3.11.3.1) utilizando la misma metodología experimental que la empleada en las medidas de 6^{4+} y esperando observar un comportamiento que estuviese de acuerdo a la Ecuación 3.16:

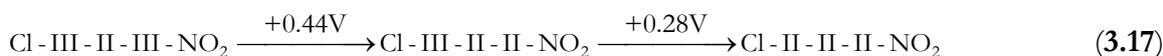


Sin embargo, los resultados obtenidos desde un primer momento fueron desalentadores, dando lugar a trazas cinéticas que no respondían al comportamiento de primer orden esperado en base a las condiciones experimentales usadas y al mecanismo aceptado para la adición nucleofílica de OH^- a NO^+ en nitrosilos metálicos.

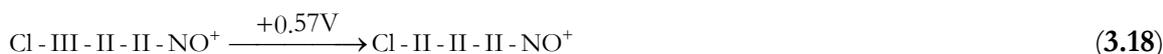
Entre las posibles explicaciones a este comportamiento, la que surgió como primera opción es la que involucra la existencia de procesos de naturaleza redox acoplados a la reacción ácido-base en estudio y está inspirada en los antecedentes reportados sobre la reactividad electrofílica observada en la especie 4^{4+} ($[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})]^{4+}$) obtenida por oxidación electroquímica de 4^{3+} .²¹ Esta especie es inestable por encima de $\text{pH} = 2$ y una hipótesis posible para esta inestabilidad es que la especie 4^{4+} adicionaría OH^- en una primera etapa para dar la especie nitro correspondiente de acuerdo al mecanismo usual. En una segunda etapa ocurrirían una serie de reacciones irreversibles complejas, entre las cuales probablemente tendría lugar la isomerización de $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^{2+}$ a la forma estable $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$. Dada la conocida reactividad de los compuestos $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}_2^-$,¹⁴⁰ este último producto debería ser inestable produciéndose la desproporción de NO_2^- y esto, en última instancia, explicaría el carácter irreversible que se reporta para el proceso de oxidación de 4^{3+} a pH mayor que 2.

Con estos antecedentes en mente se realizó un estudio espectroelectroquímico en solución acuosa de la especie *trans*- $[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^{2+}$ (5^{2+}) con el fin de determinar los potenciales redox de la molécula (Véase la Sección 3.11.4). Los valores de potencial *vs* Ag/AgCl obtenidos son los que se esquematizan a continuación utilizando una nomencla-

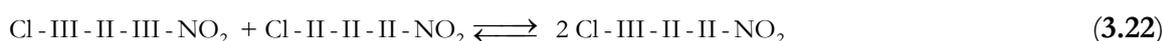
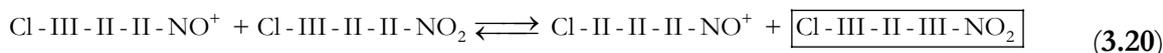
tura simplificada para las especies, en la que el estado redox de cada centro de rutenio se indica con números romanos:



Por otro lado se cuenta con los resultados de la espectroelectroquímica realizada en medio acuoso para la especie 6^{4+} (Sección 3.7) en donde se obtuvo el siguiente valor de potencial redox *vs* Ag/AgCl:



Estos potenciales indican que en principio sería factible que la especie que se forma como producto en la Ecuación 3.16 (que bajo la nomenclatura simplificada utilizada sería Cl-III-II-II-NO₂) sea oxidada a Cl-III-II-III-NO₂ por acción del propio reactivo Cl-III-II-II-NO⁺. En el esquema siguiente se señalan algunos de los procesos acoplados que podrían tener lugar:



Según este esquema, en un primer lugar (Ecuación 3.19) tendría lugar la reacción de la especie 6^{5+} con OH⁻ conduciendo a un producto que en una segunda etapa (Ecuación 3.20) puede ser oxidado por 6^{5+} a una especie Ru^{III}-NO₂⁻. En vista de la conocida tendencia de este tipo de compuestos a la desproporción de NO₂⁻, una posibilidad es que esta especie se descomponga parcial o totalmente en forma irreversible, aunque en la escala de tiempo de los experimentos de espectroelectroquímica realizados no se observaron signos aparentes de descomposición. A su vez, como consecuencia de la oxidación por parte de 6^{5+} , se formaría 6^{4+} , que como se estudió anteriormente, es también susceptible de ataque nucleofílico por OH⁻ dando lugar a la especie nitro correspondiente (Ecuación 3.21 en el esquema). Los potenciales redox indicados en la Ecuación 3.17 señalan que esta última especie y la especie Cl-III-II-III-NO₂ podrían proporcionar según la Ecuación 3.22.

Las reacciones planteadas en este esquema constituyen tan sólo una hipótesis para explicar el comportamiento inesperado observado en los experimento cinéticos sobre $\mathbf{6}^{5+}$ y aunque se intentó ajustar los datos experimentales a varios esquemas alternativos como el descrito, la complejidad del proceso no permitió llegar a un resultado satisfactorio.

En el Capítulo 4 de esta tesis se abordará el estudio de una especie trinuclear emparentada con $\mathbf{6}^{5+}$ en el que se retomará la problemática asociada con la evaluación de los efectos a distancia en la reactividad electrofílica del NO^+ coordinado como consecuencia de cambios en el centro de rutenio remoto.

3.10 Conclusiones

La especie descrita en este capítulo puede enmarcarse dentro del conjunto cada vez más numeroso de sistemas trinucleares para los que se reporta una espectroscopia de transferencia de carga de tipo Donor Aceptor y que con frecuencia involucra especies de valencia mixta.

La electroquímica en $\mathbf{6}^{4+}$ demuestra estar regida por procesos de interconversión perfectamente reversibles entre los distintos estados redox ($\mathbf{6}^{4+}$, $\mathbf{6}^{3+}$ y $\mathbf{6}^{5+}$), que van acompañados de cambios significativos en las propiedades espectroscópicas y electrónicas. En la Figura 3.27 se da una descripción esquemática de las características electrónicas de las distintas especies de acuerdo a la información experimental y computacional recabada a lo largo de este capítulo.

Cuando en el Capítulo 2 se discutió el origen de las bandas intensas observadas en los espectros electrónicos de las especies binucleares $\mathbf{4}^{3+}$ y $\mathbf{3}^{3+}$, éstas fueron asignadas a los respectivos procesos de transferencia de carga Donor-Aceptor que tienen lugar entre los centros débilmente acoplados que conforman estas moléculas. Si bien la clasificación de Robin y Day fue originalmente desarrollada para especies de valencia mixta, bajo ese esquema, el centro donador $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ y el centro aceptor $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}$ podrían ser descritos como los fragmentos complementarios de una especie parcialmente delocalizada de Clase II. A diferencia de sus análogos binucleares ($\mathbf{3}^{3+}$ y $\mathbf{4}^{3+}$), $\mathbf{6}^{4+}$ muestra una segunda transición en la región visible del espectro a menores energías y en este sentido, también podría ser pensada como una especie de Clase II. A partir de la evidencia espectroscópica que surge del estudio de los distintos estados redox en esta especie, las transiciones observadas se asignan a procesos de transferencia de carga desde los centros de Ru^{II} donores, uno vecinal y el otro distante, al centro aceptor terminal $\{\text{Ru}-\text{NO}\}$ ⁶. Esta asignación está además en buen acuerdo con la descripción de la estructura electrónica a partir de cálculos DFT y con los resultados obtenidos a partir del análisis espectral mediante un modelo basado en el formalismo de Mülliken-Hush.

La espectroscopia electrónica observada tanto en $\mathbf{6}^{4+}$ como en la especie oxidada $\mathbf{6}^{5+}$ demuestra que la unidad $\{\text{RuNO}\}^6$ puede comportarse como la parte aceptora no sólo en sistemas D-A binucleares sino también en sistemas de nuclearidad superior, dando lugar a una espectroscopia DACT enriquecida como consecuencia directa de la interacción electrónica entre orbitales que constituyen un sistema π extendido a lo largo de los distintos centros que conforman la molécula.

Los resultados de los estudios cinéticos de adición de OH^- indican que la reactividad electrofílica del fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$ en $\mathbf{6}^{4+}$ se conserva y no muestra una diferencia significativa respecto de la reactividad observada en la especie binuclear relacionada $\mathbf{4}^{3+}$. En un intento por evaluar en qué medida la reactividad del $\{\text{RuNO}\}^6$ en esta especie trinuclear se afecta debido a cambios redox en el centro de rutenio remoto, se emprendió el estudio cinético de la especie $\mathbf{6}^{5+}$. Lamentablemente los experimentos no dieron lugar a resultados concretos debido a una serie de complicaciones redox insalvables inherentes al sistema en estudio. En el capítulo siguiente se retomará este interrogante acerca de la sensibilidad de la reactividad electrofílica del grupo $\{\text{RuNO}\}^6$ a cambios en el centro distante, a través del estudio de una especie trinuclear simétrica emparentada con $\mathbf{6}^{4+}$ en la que ambas posiciones terminales están ocupadas por fragmentos $\{\text{RuNO}\}^6$ idénticos.

3.11 Sección experimental

3.11.1 Preparación de los compuestos

3.11.1.1 Materiales y métodos

El compuesto *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$ y todos sus precursores sintéticos se prepararon en base a los procedimientos descritos en la Sección 2.10.1.2 correspondiente al Capítulo 2 de esta tesis. La purificación del compuesto *trans*- $[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ se realizó por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra activada (150 mesh, 58Å, Sigma-Aldrich Co) como soporte cromatográfico. Todos los solventes que se utilizaron fueron de calidad analítica y cuando fue necesario se secaron siguiendo técnicas estándar.⁸⁷ En las situaciones en las que se requirió el uso de solventes orgánicos libres de oxígeno, la degasificación se hizo por “freeze-pump-thaw”.¹²⁴

Para la caracterización de los compuestos sintetizados se utilizó el siguiente instrumental:

Los datos correspondientes al microanálisis de C, H y N se obtuvieron con un analizador Carlo Erba EA 1108.

Los espectros UV-vis se registraron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453.

Las medidas de espectroscopia IR se hicieron en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet AVATAR 320.

La adquisición de los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se realizó con un espectrómetro Bruker AM 500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ^1H . En el caso de las señales de los protones piridínicos se informa sólo la multiplicidad que surge de los acoplamientos más grandes. Los espectros de RMN- ^1H se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados⁸⁸.

3.11.1.2 Síntesis

3.11.1.2.1 Síntesis de *trans*-[CIRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)](PF₆)₂ (5²⁺)

Se agregan 143 mg (0.185 mmol) de *trans*-[RuCl(py)₄(NO)](PF₆)₂ a 15 mL de acetona previamente desoxigenada conteniendo 12.0 mg (0.185 mmol) de NaN₃. Se deja reaccionar a temperatura ambiente, con agitación constante y al abrigo de la luz durante 1.5 horas. Al cabo de este tiempo se obtiene una solución color naranja muy oscuro correspondiente al solvento complejo *trans*-[RuCl(py)₄(acetona)]⁺. A esta solución se agregan 200.0 mg (0.185 mmol) de *trans*-[(NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]PF₆ disueltos en 3.0 mL de acetona desoxigenada. El agregado se hace lentamente por medio de una jeringa gas-tight, a lo largo de aproximadamente 2 minutos. No se observa cambio de color aparente. Se deja reaccionar con agitación a temperatura ambiente, en atmósfera de argón y al abrigo de la luz durante 4 días. Al cabo de este período la solución presenta un color amarillo oscuro. A partir de este punto ya no es necesario seguir trabajando en atmósfera inerte. El producto crudo (ca. 15 mL) se filtra por medio de una membrana de PTFE de 0.45 μm con el fin de remover una pequeña cantidad de precipitado de identidad desconocida y se siembra en una columna cromatográfica de alúmina neutra de 15 cm de largo × 4 cm de diámetro empacada con acetona. La columna fue protegida de la luz con papel de aluminio en la medida de lo posible. Se comienza su desarrollo con acetona, con lo cual eluyen una serie de fracciones que no corresponden al producto deseado, quedando en el origen de siembra una banda de color amarillo que no eluye con este solvente. Se procede luego a eluir la columna con mezclas de metanol en acetona en gradiente de 3% a 15% (v/v). Las fracciones se monitorean por UV-vis juntando aquellas que contienen el compuesto de interés en una única fracción. Este seguimiento se realiza llevando a seco cada fracción por evaporación del solvente, disolviendo en la mínima cantidad de HCl 10⁻² M y registrando un espectro UV-vis de la solución resultante en búsqueda de las bandas en la región visible del espectro que caracterizan la especie **6**⁴⁺. Se reduce

el volumen de la misma hasta unos pocos mililitros y se agrega agua produciéndose la precipitación de un sólido amarillo correspondiente al producto buscado. Luego de secar en vacío durante 12 horas se obtienen 43 mg (0.026 mmol) de producto puro. Rendimiento: 14 %.

Análisis elemental Calculado para $C_{62}H_{60}ClF_{12}N_{15}O_2P_2Ru_3$ (PM = 1675.83 g · mol⁻¹): C, 44.44; H, 3.61; N, 12.54; Experimental: C, 45.6; H, 3.7; N, 11.9.

RMN-¹H: δ_H (CD₃CN): 8.23 (8H, d, H^{2'',6''} x 4), 8.17 (8H, d, H^{2,6} x 4), 7.95 (8H, d, H^{2',6'} x 4), 7.82 (4H, t, H⁴ x 4), 7.78 (4H, t, H^{4'} x 4), 7.76 (4H, t, H^{4''} x 4), 7.07 (8H, t, H^{3,5} x 4), 7.02 (8H, t, H^{3',5'} x 4), 6.88 (8H, t, H^{3'',5''} x 4). Los átomos indicados con números primados corresponden a las piridinas del fragmento central $\{(\mu\text{-NC})Ru(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\}$ y los doblemente primados hacen referencia a las piridinas del fragmento terminal $\{ClRu(\text{py})_4\}$.

FTIR (KBr): $\nu_{CN} = 2071 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{a,NO_2} = 1446 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{s,NO_2} = 1320 \text{ cm}^{-1}$. UV-vis (H₂O, pH = 8) 218 nm (45600 M⁻¹cm⁻¹), 242 nm (42300 M⁻¹cm⁻¹), 354 nm (41400 M⁻¹cm⁻¹).

3.11.1.2.2 Síntesis de *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru(py)₄(NO)](PF₆)₄ (6⁴⁺)

Se suspenden 40 mg (0.024 mmol) de 5²⁺ en 15 mL de agua. Con agitación constante se agrega HCl 0.1 M gota a gota hasta disolución total del sólido obteniéndose una solución de color amarronada. La solución resultante se filtra y se enfría en un baño de hielo. Se agrega una solución saturada de NH₄PF₆ hasta observarse la precipitación de un sólido marrón floculento. La suspensión así obtenida se filtra por medio de una membrana de acetato de celulosa de 0.45 μm. El sólido negro retenido en el filtro se lava con 1 mL de HCl 0.1 M frío y se seca en vacío obteniéndose una masa de 14 mg (0.0071 mmol) de producto puro. Rendimiento: 30 %.

Análisis elemental Calculado para $C_{62}H_{60}ClF_{24}N_{15}OP_4Ru_3$ (PM = 1949.76 g · mol⁻¹): C, 38.19; H, 3.10; N, 10.78; Experimental: C, 37.8; H, 3.2; N, 10.3.

RMN-¹H: δ_H (CD₃CN): 8.33 (4H, t, H⁴ x 4), 8.13 (8H, m, H^{2'',6''} x 4), 8.04 (8H, m, H^{2,6} x 4), 7.89 (12H, m, H^{4'} x 4 + H^{2',6'} x 4), 7.74 (4H, t, H^{4''} x 4), 7.60 (8H, t, H^{3,5} x 4), 7.02 (16H, m, H^{3',5'} x 4 + H^{3'',5''} x 4). Los átomos indicados con números primados corresponden a las piridinas del fragmento central $\{(\mu\text{-NC})Ru(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\}$ y los doblemente primados hacen referencia a las piridinas del fragmento terminal $\{ClRu(\text{py})_4\}$.

FTIR (KBr): $\nu_{CN} = 2024 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NO} = 1919 \text{ cm}^{-1}$. UV-vis (CH₃CN) 228 nm (51100 M⁻¹cm⁻¹), 359 nm (26300 M⁻¹cm⁻¹), 503 nm (4570 M⁻¹cm⁻¹), 650sh nm (2860 M⁻¹cm⁻¹).

3.11.2 Medidas espectroscópicas

3.11.2.1 Espectroscopia RMN

Los espectros de RMN se midieron en un espectrómetro Bruker AM500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ^1H y utilizando una sonda equipada con gradientes de campo magnético en el eje z . Todos los datos se registraron a una temperatura de 298 K en tubos de 5.00 mm de diámetro interno y se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados.⁸⁸ La concentración de los compuestos *trans*- $[(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^+$, $\mathbf{5}^{2+}$ y $\mathbf{6}^{4+}$ fue *ca.* 10 mM. Los solventes deuterados utilizados se compraron a Sigma-Aldrich Co.

En todos los casos los espectros de RMN 1D se procesaron con el programa comercial TopSpin, versión 2.0.b (Bruker).

3.11.2.2 Espectroscopia vibracional

Las medidas de espectroscopia IR se realizaron en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet AVATAR 320.

3.11.2.3 Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos en la región UV-vis se registraron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453 (rango 190–1100 nm). Para la medición de espectros en la región del infrarrojo cercano se utilizó un espectrofotómetro de barrido de doble haz Shimadzu UV3100 (rango 200–2700 nm). En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico. El acetonitrilo utilizado como solvente se secó de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura.⁸⁷ Para las medidas en solución acuosa se utilizó agua monodestilada acidificada convenientemente ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$) con el fin de reprimir la interconversión ácido-base de las especies (Véase la Sección 3.6)

3.11.2.4 Espectroscopia EPR

Las medidas de EPR fueron hechas en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Stuttgart, Alemania. Para la determinación del espectro de EPR de la especie $\mathbf{6}^{3+}$ se preparó una solución de $\mathbf{6}^{4+}$ en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAPF}_6$ y se redujo electrolíticamente durante 5 minutos a temperatura ambiente en una celda capilar de dos electrodos,¹⁴¹ dando lugar a una solución de la especie reducida $\mathbf{6}^{3+}$. El espectro se registró en una solución congelada a 110 K con un espectrómetro Bruker ESP 300 equipado con un gaussímetro Bruker ER 35M y un contador de microon-

das Hewlett Packard HP5350B. La simulación del espectro de EPR se realizó utilizando la rutina EasySpin escrita para Matlab por Stoll y colaboradores.¹⁴²

3.11.3 Reactividad electrofílica de $\mathbf{6^{4+}}$

3.11.3.1 Medidas cinéticas

El estudio de la cinética de adición de OH^- al complejo $\mathbf{6^{4+}}$ se realizó bajo condiciones de pseudo primer orden en complejo a una fuerza iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). Las soluciones a diferentes valores de $[\text{OH}^-]$ se prepararon mezclando volúmenes iguales de una solución *ca.* $6.31 \times 10^{-5} \text{ M}$ de $\mathbf{6^{4+}}$ preparada en HCl 0.01 M, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl) y de distintas soluciones buffer de pH adecuado preparadas utilizando los siguientes pares ácido/base de acuerdo al valor de pH a regular: $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{B}(\text{OH})_3$ (pH = 8.96) y $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pH = 7.93, 6.98 y 6.40). En todos los casos la concentración de la solución buffer fue 0.33 M con una fuerza iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). Todas las soluciones se prepararon con agua monodestilada.

En el caso de las cinéticas de adición de OH^- a la especie $\mathbf{6^{5+}}$, los experimentos se realizaron a partir de una solución de $\mathbf{6^{5+}}$ preparada por oxidación electroquímica de la solución de $\mathbf{6^{4+}}$ preparada en HCl 0.01 M, $I = 1 \text{ M}$ (NaCl) y se hicieron medidas sólo con el buffer de pH = 6.40.

Los cambios espectrales en la región UV-vis que acompañan la reacción se siguieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8453 equipado con un portacubeta con agitación magnética que fue termostatizado a través de su conexión a un termostato Lauda RC6 ($\Delta T = \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$). La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL . Se utilizó una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico provista de una tapa a rosca con septum. La temperatura se monitoreó *in situ* por medio de un elemento termistor conectado a un multímetro digital. La curva de calibración del mismo se realizó entre 10 y 50 $^\circ\text{C}$ utilizando como referencia un termómetro digital Lauda.

Para aquellos casos en los que la reacción se completó en menos de 5 minutos, el mezclado de las soluciones se efectuó por medio de un accesorio de stopped-flow Applied Photophysics RX1000 provisto de una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico el cual se conectó al espectrofotómetro de arreglo de diodos.

En los demás casos las medidas cinéticas se realizaron siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Se carga la cubeta con 1.00 mL de solución buffer de un determinado pH y 1.00 mL de solución 0.01 M de HCl ($I = 1 \text{ M}$ NaCl) y se coloca en el portacubetas. Se cierra la cubeta con una tapa con septum y se introduce el termistor a través del mismo. Se regula la temperatura del baño termostático de modo que el termistor sumergido dentro de la cubeta indique un valor de resis-

tencia correspondiente a la temperatura deseada. Se deja estabilizar y se mide un blanco de reactivos. Se vacía la cubeta, se limpia, se seca y se carga con 1.00 mL de solución buffer. Se monta nuevamente en el portacubetas, se posiciona el termistor de modo que quede sumergido en el seno de la solución y se deja termostatar. Simultáneamente se colocan en el baño termostático dos tubos conteniendo la solución de la muestra a ser medida y una solución de HCl 0.01 M ($I = 1$ M NaCl). Una vez termostatizadas ambas soluciones, se atempera el tip con el que se tomará la solución de complejo, cargando y descargando varias veces la solución de HCl 0.01 M termostatizada. Con el mismo tip se carga a continuación 1.00 mL de la solución del compuesto y se agrega rápidamente dentro de la cubeta conteniendo la solución buffer. Se coloca la tapa provista del termistor y simultáneamente se dispara la medición espectrofotométrica (se debe tener la precaución de posicionar el termistor de modo tal que esté sumergido dentro de la solución pero no interfiera en el paso óptico). Con este esquema de termostatización las dos soluciones mezcladas alcanzan la temperatura pautada en forma prácticamente instantánea.

Se toman espectros durante un lapso de tiempo correspondiente a por lo menos 3 veces el $t_{1/2}$ de la reacción, a intervalos tales que el número de espectros sea aproximadamente constante a lo largo de las distintas mediciones que forman parte de un mismo conjunto de experimentos. Finalizada la corrida cinética, se mide el pH de la solución y este valor es el que se tiene en cuenta en el análisis de los datos.

Las constantes de pseudo primer orden k_{OH} se determinaron por análisis factorial de los datos espectrofotométricos obtenidos utilizando simultáneamente todas las longitudes de onda en el rango UV-vis.⁷⁴⁻⁷⁷ Las constantes cinéticas de segundo orden se obtuvieron a partir de gráficos de k_{OH} vs. $[OH^-]$.

La estimación de los parámetros de activación (entalpías y entropías) se realizó a partir de las constantes de velocidad medidas a pH = 6.19, a cuatro temperaturas diferentes (25.0, 30.0, 35.0 y 41.0 °C) por ajuste de los datos experimentales a la relación funcional entre $\ln(k_{OH}/T)$ vs. $1/T$ establecida por la ecuación de Eyring.^{122,123}

3.11.3.2 Estimación de la constante de formación de par iónico (K_{pi}) por medio del modelo de Eigen y Fuoss.

Las constantes de formación de par iónico fueron estimadas de acuerdo al modelo de Eigen y Fuoss.⁷³ En todos los casos se consideró una temperatura $T = 298$ K y una fuerza iónica $I = 1$ M, que son las condiciones en las que fueron realizadas las determinaciones experimentales de la cinética de adición de OH^- .

Los radios r_1 correspondientes a las especies 6^{4+} , 4^{3+} y OH^- se determinaron de la misma forma que en los capítulos anteriores (Véanse las Secciones 1.10.5.3 y 2.10.5.3) a partir del cálculo

del volumen molecular por DFT. En la Tabla 3.12 se informan los parámetros del modelo utilizados en cada caso y los valores de K_{pi} obtenidos.

Tabla 3.12. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valores de K_{pi} estimados ($I = 1 \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$)

especie	carga	Volumen DFT / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$r_1 / \text{Å}$	K_{pi} / M^{-1}
6^{4+}	+4	875	7.03	4.1 ± 0.2
4^{3+}	+3	525	5.93	2.6 ± 0.2
OH^-	-1	18	1.91	

3.11.4 Propiedades electroquímicas de la especie 6^{4+}

3.11.4.1 Medidas de voltametría cíclica

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron con un potenciostato TEQ-03 utilizando una celda estándar de tres electrodos⁹⁶ conformada por un electrodo de trabajo de carbono vítreo ($\varnothing = 3 \text{ mm}$), un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Se utilizó como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) en concentración 0.1 M y como referencia interna se usó un electrodo de alambre de Ag y ferroceno.⁹⁷

Para las mediciones en solución acuosa se utilizó agua monodestilada. El acetonitrilo y los reactivos utilizados como electrolito soporte son de origen comercial y se utilizaron sin purificación previa. La concentración de complejo en todos los casos fue *ca.* 1 mM . Las voltametrías cíclicas se registraron normalmente a una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} . Todos los potenciales redox informados están referenciados con respecto al electrodo de Ag/AgCl, 3 M NaCl ($+0.21 \text{ V vs. NHE}$)

3.11.4.2 Medidas de espectroelectroquímica en la región UV-vis

Los experimentos de espectroelectroquímica se realizaron en la región UV-vis utilizando un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8453 (rango $190 - 1100 \text{ nm}$), un potenciostato TEQ-03 para el control del potencial aplicado y una celda construida a medida, compuesta por una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico y una camisa termostatizable.

Se hicieron determinaciones en agua y en acetonitrilo utilizando como electrolitos soporte HClO_4 0.1 M y TBAPF_6 0.1 M , respectivamente. En todos los casos se usó como contraelectrodo un alambre de Pt y como electrodo de trabajo una malla del mismo metal. Se utilizaron dos elec-

trodos de referencia diferentes dependiendo del solvente. Para las medidas en solución acuosa se usó un electrodo comercial de Ag/AgCl, 3 M NaCl (BAS) mientras que en medio orgánico se utilizó como referencia un electrodo de Ag/AgNO₃ (0.01M Ag⁺ en acetonitrilo). En ambos casos el sistema se mantuvo en condiciones anaeróbicas por medio del burbujeo constante de N₂(g) durante el transcurso del experimento. Esto garantiza la exclusión de aire, además de proveer al sistema de la agitación mecánica necesaria para el establecimiento de condiciones de equilibrio. El control de la temperatura se hizo por medio de un termostato Lauda RC6 conectado a la camisa de refrigeración de la celda. Para las medidas en agua se termostató a (25.0 ± 0.1) °C. En el caso de las medidas efectuadas en acetonitrilo, la mayor volatilidad de este solvente determinó la necesidad de trabajar a -30 ± 1 °C con el fin de mantener constante el volumen de solución electrolizada. Para evitar la condensación de humedad ambiente sobre el sistema como consecuencia de la baja temperatura, el arreglo experimental incluye un compartimento diseñado a medida que se adapta exteriormente al portacubeta y que permite aislarlo por medio de un flujo constante de aire seco.

En un experimento de espectroelectroquímica típico se comienza por electrolizar la solución a un potencial suficientemente alto como para garantizar una oxidación completa hasta la especie **6**⁵⁺. A continuación, se aplica durante un corto período de tiempo un potencial suficientemente negativo como para inducir circulación de carga en el electrodo de trabajo. Luego de este tiempo, se interrumpe la electrólisis, se permite la homogeneización de la solución y simultáneamente se registran un espectro electrónico y el valor del potencial espontáneo (potencial a circuito abierto) de la solución. Esta secuencia de pasos se repite hasta alcanzar el estado de reducción deseado. La aplicación de este procedimiento en sentido inverso, es decir, en sentido anódico, permite verificar la reversibilidad del proceso.

Por medio del análisis factorial de los datos así obtenidos se obtuvieron los valores de potencial redox y los espectros electrónicos de todas las especies presentes en solución (**6**⁵⁺, **6**⁴⁺ y **6**³⁺).⁷⁴
⁷⁷ Este procedimiento consiste en un ajuste simultáneo a todas las longitudes de onda del espectro bajo la suposición de que las cuplas redox responden a la ecuación de Nernst.

La espectroelectroquímica de la especie **5**²⁺ se realizó en solución acuosa (H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ (pH = 7.2) utilizando la misma metodología, comenzando por la especie totalmente reducida **5**²⁺ y aplicando potenciales cada vez mayores de modo de alcanzar los distintos niveles de oxidación deseados.

3.11.5 Cálculos de estructura electrónica por DFT

3.11.5.1 Metodología general

Todos los cálculos de estructura electrónica realizados en este capítulo fueron hechos en base a la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y utilizando el programa comercial *Gaussian 03*.⁹⁴ En todos los casos se utilizó el funcional híbrido B3LYP y dependiendo del número total de electrones se utilizaron aproximaciones restringida o no restringida de las ecuaciones de Kohn-Sham. La base utilizada fue LanL2DZ, la cual incluye un potencial efectivo para átomos pesados que la convierte en una base adecuada para la predicción de geometrías en compuestos de coordinación que contienen metales de transición de la segunda y tercera serie de la Tabla Periódica. Se utilizaron criterios de convergencia de 10^{-8} en unidades atómicas, tanto para la energía como para la matriz de densidad. Para las optimizaciones de geometría en el vacío se usaron las opciones preestablecidas en el paquete *Gaussian 03*.

La visualización de los orbitales moleculares y de las densidades de spin se efectuó con los programas *GaussView 3.09* o *Molekel 4.3*.^{98,99} Las geometrías optimizadas por DFT se representaron utilizando el programa comercial Chem3D Ultra 10.0 (Cambridge Soft)

3.11.5.2 Cálculo de OM mediante la descomposición en fragmentos constitutivos

El procedimiento se describe en la Sección 2.10.7.2 correspondiente al Capítulo 2.

Capítulo 4

+ON-Ru^{II}-NC-Ru^{II}-CN-Ru^{II}-NO⁺

Un Sistema Trinuclear de un Donor y dos Aceptores

4.1 Introducción

El compuesto que se estudia en este capítulo es una especie trinuclear de fórmula *trans*-[(ON)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₆ (**7**⁶⁺), que originariamente formaba parte de un proyecto lateral al eje central de la temática abordada en esta tesis. Sin embargo, las dificultades descritas en el Capítulo 3, asociadas a la evaluación de la modulación que sufre la reactividad electrofílica del fragmento {RuNO}⁶ como consecuencia de cambios redox en el fragmento distante {ClRu^{II}(py)₄} en **6**⁴⁺, determinaron que el estudio de la especie **7**⁶⁺ cobrara un nuevo sentido y pasara naturalmente a formar parte del trabajo que se presenta aquí. Este compuesto trinuclear simétrico puede visualizarse como un análogo de la especie **6**⁴⁺ en la que el fragmento donador distante {ClRu^{II}(py)₄}⁺ fue reemplazado por el fragmento aceptor {(ON)Ru^{II}(py)₄}³⁺. Esto no sólo determina que ya entre estas dos especies haya una fuente de comparación interesante en lo que respecta a sus respectivas reactividades electrofílicas, sino que además abre la posibilidad de incluir en la comparación a una tercera especie (**8**⁴⁺) que resulta de la transformación ácido-base de uno de los fragmentos {(ON)Ru^{II}(py)₄}³⁺ en **7**⁶⁺ en un fragmento {(O₂N)Ru^{II}(py)₄}⁺.

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización estructural básica de la especie **7**⁶⁺ y, en conjunto con el estudio de su reactividad, se presenta una visión completa de sus propiedades y las de sus distintos estados redox a través de la exploración de sus espectroscopias UV-vis, infrarroja y EPR, en combinación con la realización de cálculos de estructura electrónica por DFT en forma similar al tratamiento seguido en los capítulos anteriores.

4.2 Estrategia sintética

La preparación de la especie trinuclear *trans*-[(ON)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₆ (**7**⁶⁺) involucra la utilización de esencialmente los mismos recursos sintéticos que permitieron obtener los compuestos que se trataron en los capítulos anteriores. Por el hecho de tratarse de una especie simétrica, esto es, con dos unidades *trans*-{Ru^{II}(py)₄(NO)}³⁺ terminales idénticas, su preparación a partir de los precursores mononucleares introducidos en el Capítulo 2 resulta mucho más directa que en el caso estudiado en el Capítulo 3, **6**⁴⁺, en donde la asimetría intrínseca de esta molécula requirió la síntesis de especies binucleares como intermediarios sintéticos.

En la preparación de **7**⁶⁺ se aprovecha la relativa facilidad con la que es posible obtener su precursor inmediato *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆)₂ (**10**²⁺). Este trímero se prepara en una primera etapa de acuerdo a un procedimiento reportado en la literatura²³ con buen rendimiento y en un solo paso a partir de la reacción de *trans*-Ru(CN)₂(py)₄ con 2 equivalentes del solvento complejo *trans*-[RuCl(py)₄(Me₂CO)]⁺ (Figura 4.1). En esta reacción se produce el acoplamiento de dos fragmentos *trans*-{Ru^{II}(py)₄} a través de los dos grupos nitrilo que posee la especie diciano.

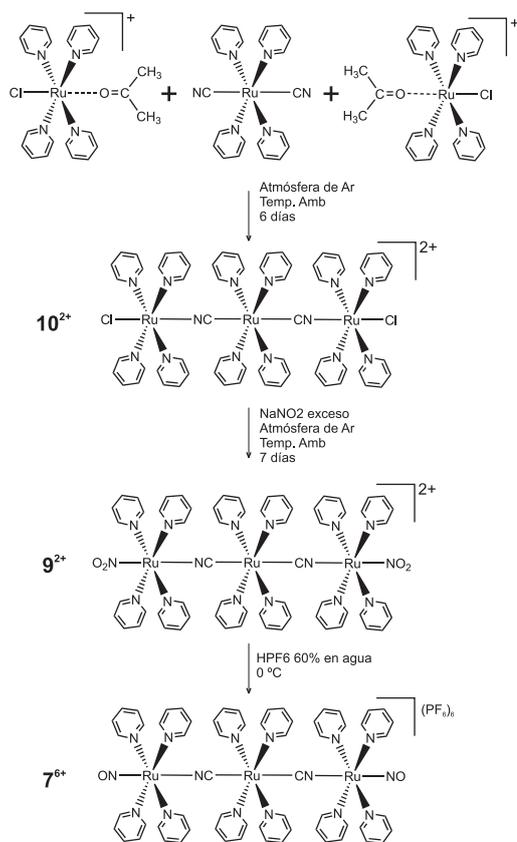


Figura 4.1. Estrategia sintética para la preparación de **7**⁶⁺

En una segunda etapa, el tratamiento del di-cloro complejo 10^{2+} con un exceso de NaNO_2 en solución acuosa conduce a *trans*- $[(\text{O}_2\text{N})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO}_2)]^{2+}$ (9^{2+}). La reacción de este di-nitro complejo intermediario con una solución acuosa de HPF_6 conduce al dinitrosilo 7^{6+} el cual precipita como sal de PF_6^- .

4.3 Caracterización estructural de 7^{6+}

Lamentablemente la estructura de 7^{6+} no se pudo estudiar por cristalografía de rayos X debido a que no fue posible obtener cristales de calidad adecuada. Sin embargo, la estructura lineal del precursor directo 10^{2+} está bien establecida a partir de estudios de DRX (Figura 4.2) y en vista de la robustez estructural que demuestra la unidad $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$, resulta realmente improbable que la linealidad se pierda durante los pasos sintéticos que conducen a 7^{6+} a través del reemplazo de los grupos Cl^- terminales por grupos nitrosilos, por lo que es razonable entonces suponer que las principales características estructurales de 10^{2+} se preservarán en 7^{6+} . Para no dejar estas afirmaciones en un terreno meramente especulativo se encararon determinaciones de RMN ^1H que dan plena evidencia de la linealidad de 7^{6+} aún en solución. Los experimentos de RMN se complementaron con cálculos teóricos de optimización de geometría por DFT.

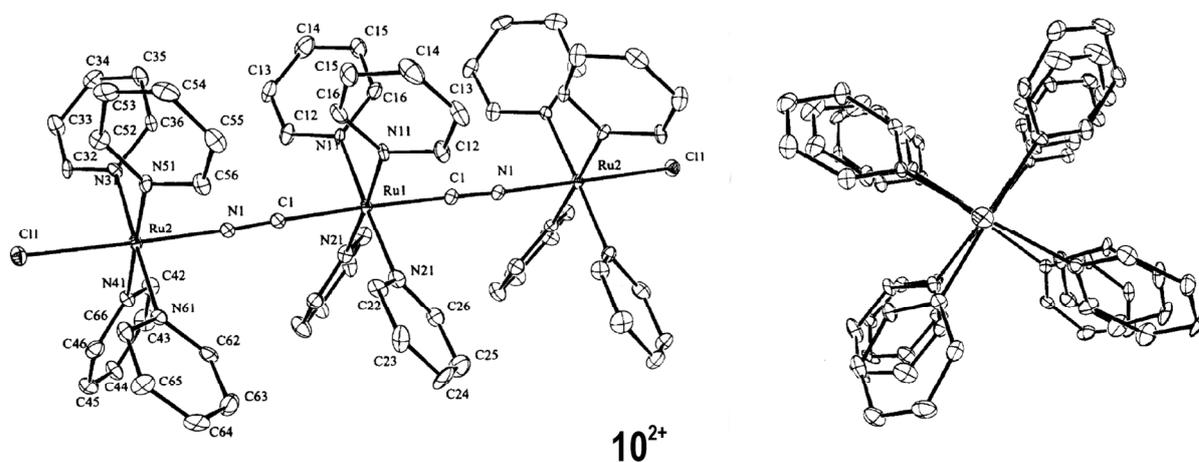


Figura 4.2. Estructura de rayos X del compuesto intermediario 10^{2+} (Ref.23)

4.3.1 Espectroscopia RMN

En la Figura 4.3b se muestra el espectro de RMN ^1H de 7^{6+} en acetonitrilo y en la Figura 4.3a se presenta el espectro protónico del precursor 10^{2+} en el mismo solvente a fines comparativos. La mayor simetría de estas moléculas en comparación con el trímero estudiado en el Capítulo 3

(6⁴⁺) determina una mayor simplicidad espectral ya que las piridinas sobre los dos centros de Ru terminales son equivalentes.

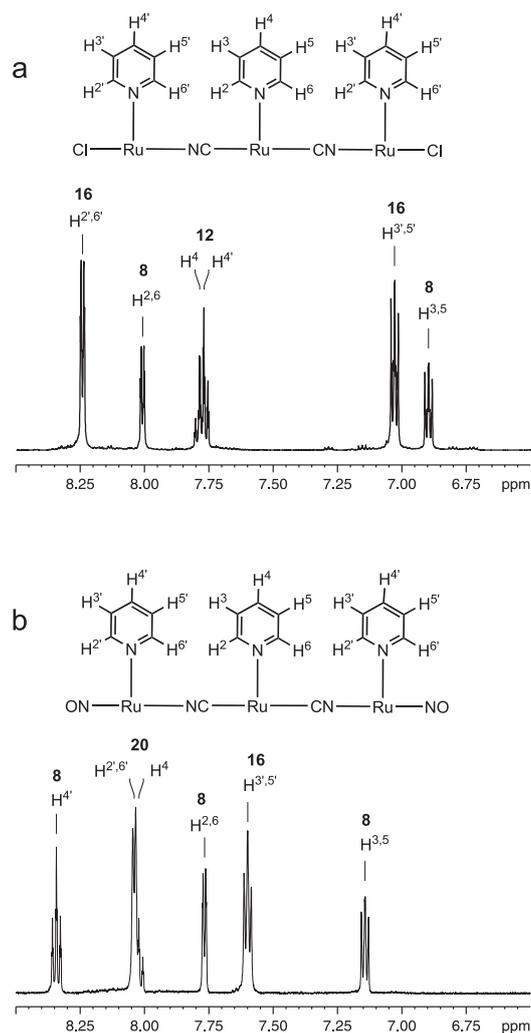


Figura 4.3. Espectros de RMN ¹H de (a) 10²⁺ y (b) 7⁶⁺ en CD₃CN

Este hecho establece además un punto de partida para la asignación inequívoca de las señales en base al análisis de sus integraciones. En el espectro de 7⁶⁺ es posible reconocer cuatro señales bien resueltas a 8.34, 7.77, 7.60 y 7.14 ppm y una quinta señal que parece ser el resultado de la superposición de dos señales: un doblete a 8.04 ppm y un triplete a 8.02 ppm. Entre las señales no superpuestas, el doblete a 7.77 ppm puede ser asignado con certeza a los protones H^{2,6} en base a su integración para 8 protones. Haciendo un análisis similar, el triplete a 7.60 ppm que integra para 16 protones se asigna inequívocamente a H^{3',5'}. La señal a 8.34 ppm que integra para 8 protones se asigna a H^{4'} en base a su integración y a que su desplazamiento químico es comparable con el observado en las especies relacionadas 3³⁺, 4³⁺ y 6⁴⁺ estudiadas anteriormente (Véanse las secciones correspondientes al análisis por RMN de estas especies en los Capítulos 2 y 3). De las señales que restan asignar, el triplete a 7.14 ppm que integra para 8 protones sólo puede corres-

ponder a H^{3,5}, mientras que el doblete y el triplete superpuestos alrededor de 8.03 ppm y que integran para un total de 20 protones se asignan respectivamente a H^{2,6} y H⁴.

Teniendo en cuenta que el conjunto de señales que caracteriza el espectro de RMN protónico del fragmento *trans*-{Ru^{II}(py)₄} consiste en un doblete que integra para 8 protones (H^{2,6} x 4 py) y dos tripletes que integran respectivamente para 8 (H^{3,5} x 4 py) y 4 (H⁴ x 4 py) protones (Véase la Sección 2.3.2 del Capítulo 2) la observación de 6 señales, tres correspondientes al fragmento diciano central y otra tres, con el doble de integración, pertenecientes a los dos fragmentos terminales equivalentes da evidencia de que cada uno de los tres centros metálicos en estas moléculas tiene una configuración *trans* y por lo tanto la geometría en solución es lineal.

El espectro de RMN ¹H de **10**²⁺ (Figura 4.3a) presenta características muy similares que de alguna manera reflejan la analogía estructural con **7**⁶⁺. Un análisis exactamente análogo al realizado para esta última especie permite asignar el espectro del compuesto **10**²⁺. En la Tabla 4.1 se informa la asignación espectral completa para ambas especies. Si se comparan los valores de desplazamiento químico es posible notar que las principales diferencias se encuentran entre las señales que corresponden a los protones de los fragmentos terminales, que es donde reside la principal diferencia estructural entre ambos compuestos.

Tabla 4.1. Asignación completa de los espectros de RMN ¹H de los compuestos **7**⁶⁺ y **10**²⁺

7 ⁶⁺		10 ²⁺	
asignación	δ /ppm	asignación	δ /ppm
H ⁴	8.34	H ⁴	7.77
H ^{2,6}	8.04	H ^{2,6}	8.24
H ⁴	8.02	H ⁴	7.79
H ^{2,6}	7.77	H ^{2,6}	8.01
H ^{3,5}	7.60	H ^{3,5}	7.03
H ^{3,5}	7.14	H ^{3,5}	6.90

4.3.2 Optimización de la geometría de **7**⁶⁺ por DFT

La descripción estructural de **7**⁶⁺ se complementó mediante la optimización de su geometría por DFT. La Figura 4.4 muestra la estructura de **7**⁶⁺ optimizada en el vacío y en la Tabla 4.2 se listan algunos de los parámetros estructurales más relevantes. Los tres centros metálicos y los dos fragmentos Ru-NO se disponen según una configuración completamente lineal determinando una geometría molecular que se adapta casi perfectamente al grupo de simetría puntual D₄.¹⁰⁷

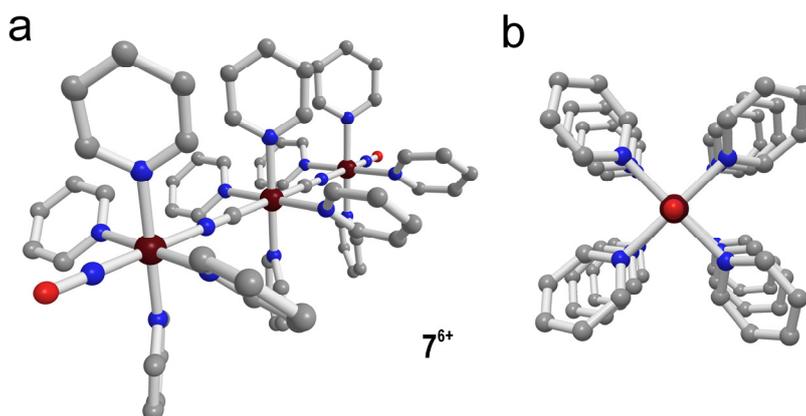
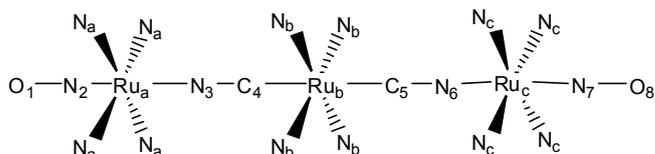


Figura 4.4. Estructura de 7^{6+} optimizada en el vacío por DFT (a) vista lateral (b) vista frontal

Tabla 4.2. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para la especie 7^{6+} . Los valores dados entre paréntesis corresponden al orden de enlace de Mayer. Se incluyen con fines comparativos algunos parámetros relevantes de la estructura de rayos X del compuesto relacionado 10^{2+}

Distancias / Å			Ángulos / °		
enlace	7^{6+}	10^{2+b}	ángulo	7^{6+}	10^{2+b}
Cl-Ru _a	-	2.422	Cl-Ru _a -N ₃	-	177.6
O ₁ -N ₂	1.176 (1.81)	-	N ₂ -Ru _a -N ₃	180.0	-
N ₂ -Ru _a	1.773 (0.97)	-	C ₄ -Ru _b -C ₅	180.0	177.5
Ru _a -N ₃	2.107 (0.00)	2.012	N ₆ -Ru _c -N ₇	180.0	-
N ₃ -C ₄	1.200 (2.73)	1.158	N ₆ -Ru _c -Cl	-	177.6
C ₄ -Ru _b	2.088 (0.43)	2.040	Ru _c -N ₇ -O ₈	180.0	-
Ru _b -C ₅	2.086 (0.43)	2.040	O ₁ -N ₂ -Ru _a	180.0	-
C ₅ -N ₆	1.200 (2.73)	1.158	Cl-Ru _a -Npy ^a	-	90.3
N ₆ -Ru _c	2.107 (0.00)	2.012	N ₂ -Ru _a -Npy ^a	89.8	-
Ru _c -N ₇	1.773 (0.97)	-	C ₄ -Ru _b -Npy ^a	90.1	90.0
N ₇ -O ₈	1.177 (1.80)	-	N ₆ -Ru _c -Npy ^a	90.2	89.7
Ru _c -Cl	-	2.422			
Ru _a -Npy ^a	2.156	2.078			
Ru _b -Npy ^a	2.163	2.092			
Ru _c -Npy ^a	2.158	2.078			
Ru _a -Ru _b	5.395	5.209			
Ru _b -Ru _c	5.393	5.209			
Ru _a -Ru _c	10.788	10.416			



a. Valores promedio

b. Valores tomados de la Ref. 23

Entre las características más importantes se pueden mencionar las siguientes:

- Los 11 átomos que constituyen el eje estructural O-N-Ru-N-C-Ru-C-N-Ru-N-O están casi perfectamente alineados con una longitud total de *ca.* 16.7 Å.
- La disposición de las 4 moléculas de piridina, inclinadas en torno a cada uno de los centros de rutenio es la clásicamente observada en el fragmento *trans*-{Ru^{II}(py)₄} con ángulos de inclinación que varían entre 47.5 y 48.3°. Además, cada uno de estos tres fragmentos se posiciona en relación a los otros dos de manera tal que el conjunto adquiere una configuración en la que las piridinas quedan eclipsadas (Figura 4.4b)
- Ambos fragmentos terminales Ru-N-O son lineales formando un ángulo de 180.0° con distancias de enlace Ru-N y N-O de 1.773 y 1.177 Å, respectivamente.

Estos valores están de acuerdo con una descripción de la distribución electrónica en ambos fragmentos nitrosilados como Ru^{II}-NO⁺, es decir con un grupo nitrosilo que posee un carácter predominantemente nitrosonio.

Si se comparan las distancias de enlace calculadas para 7⁶⁺ con las determinadas por DRX para el compuesto directamente relacionado 10²⁺ (Véase la Tabla 4.2) es posible notar una vez más que en la geometría optimizada existe una ligera tendencia hacia valores más altos respecto de los experimentales que, como se mencionó en capítulos anteriores, es sistemática y puede considerarse una consecuencia de la aproximación teórica utilizada y no a una diferencia intrínseca entre ambas geometrías.^{54,56,58}

4.4 Espectroscopia vibracional

La incorporación del grupo nitrosilo en 7⁶⁺ se puso en evidencia a través de medidas de espectroscopia vibracional infrarroja. En la Figura 4.5 se muestra el espectro IR de este dinitrosilo trinuclear medido en pastilla de KBr en el que se observan dos bandas intensas alrededor de 2000 cm⁻¹.

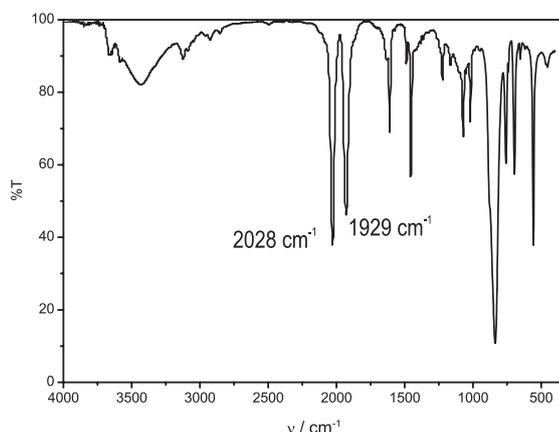


Figura 4.5. Espectro IR de 7⁶⁺ en pastilla de KBr

La banda a menor energía posee una frecuencia (1929 cm^{-1}) que es comparable a las reportadas para otras especies hexacoordinadas de configuración $\{\text{MNO}\}^6$.³² Esto permite asignar esta señal a la vibración de estiramiento del enlace N–O (ν_{NO}) y pone en evidencia la presencia de este grupo en la molécula.

La simetría del compuesto da lugar a sólo un modo vibracional activo en el IR, tanto para N–O como para C–N.

Si se analiza comparativamente este valor con las frecuencias observadas en los otros nitrosilos relacionados estudiados en capítulos anteriores, $\mathbf{3}^{3+}$ (1913 cm^{-1}), $\mathbf{4}^{3+}$ (1917 cm^{-1}), $\mathbf{6}^{4+}$ (1919 cm^{-1}) se observa que en el caso de $\mathbf{7}^{6+}$ la vibración del NO coordinado ocurre a una energía ligeramente mayor, lo que estaría indicando un enlace N–O algo más fuerte en esta última especie como consecuencia de la presencia de un grupo NO^+ adicional sobre el cual se delocaliza la densidad electrónica.

La otra banda intensa a 2028 cm^{-1} que caracteriza el espectro infrarrojo de $\mathbf{7}^{6+}$ revela la presencia del grupo CN^- puente y, si bien su frecuencia resulta comparable a los valores medidos en $\mathbf{3}^{3+}$ (1997 cm^{-1}), $\mathbf{4}^{3+}$ (2011 cm^{-1}) y $\mathbf{6}^{4+}$ (2024 cm^{-1}), nuevamente se observa una tendencia a menores frecuencias a medida aumenta la delocalización electrónica en el sistema π extendido a lo largo del eje principal de la molécula.

4.5 Descripción de la estructura electrónica de $\mathbf{7}^{6+}$ por DFT

Se construyó un diagrama de orbitales moleculares para $\mathbf{7}^{6+}$ siguiendo la misma metodología de fragmentación con la cual se describieron los orbitales moleculares de la especie trinuclear $\mathbf{6}^{4+}$ en el Capítulo 3. Los fragmentos que constituyen la molécula $\mathbf{7}^{6+}$ son por un lado $\{(\text{NC})\text{Ru}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$ y por otro $\{\text{Ru}(\text{py})_4(\text{NO})\}^{3+}$. La Figura 4.6 muestra los orbitales moleculares de frontera obtenidos mediante este procedimiento en conjunto con los que surgen para las especies $\mathbf{4}^{3+}$ y $\mathbf{6}^{4+}$. Se observa que los orbitales HOMO y HOMO -1 , esencialmente no enlazantes y centrados fundamentalmente sobre el centro Ru diciano, resultan ligeramente estabilizados respecto de los orbitales en el fragmento binuclear. Esta situación es análoga a la que se observa en $\mathbf{4}^{3+}$ y se puede interpretar como una consecuencia de la unión al fragmento atractor $\{\text{RuNO}\}^{3+}$, el cual drena densidad electrónica y disminuye la energía de estos orbitales. El diagrama muestra además dos pares de orbitales degenerados, ambos de simetría e y muy cercanos energía. Estos orbitales constituyen respectivamente el LUMO y el LUMO $+ 1$ y están centrados fundamentalmente sobre los centros $\{\text{RuNO}\}^6$.

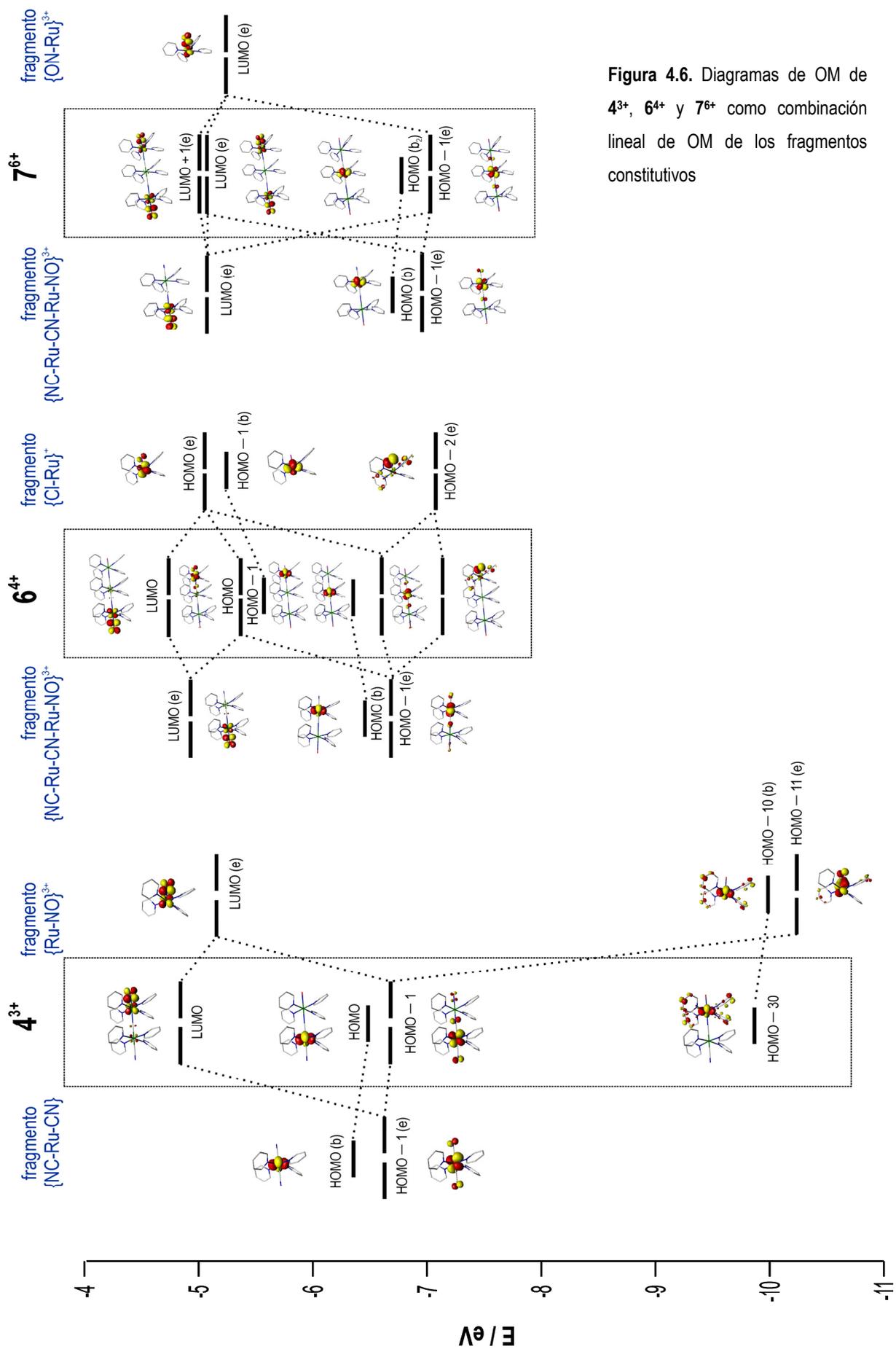


Figura 4.6. Diagramas de OM de 4^{3+} , 6^{4+} y 7^{6+} como combinación lineal de OM de los fragmentos constitutivos

4.6 Espectroscopia electrónica de 7^{6+}

El espectro de 7^{6+} en solución de acetonitrilo (Figura 4.7) presenta una serie de bandas en la región ultravioleta con máximos de absorción en 258, 303 y 331 nm.

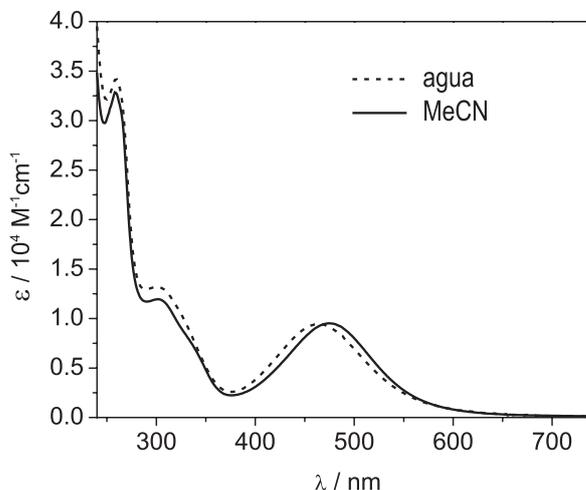


Figura 4.7. Espectros electrónicos de 7^{6+} en agua y en acetonitrilo

Estas absorciones están comúnmente presentes en todas las especies que contienen el fragmento $\{\text{Ru}(\text{py})_4\}$ y están asociadas a transiciones de tipo intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ y transiciones $d_{\pi}(t_{2g}) \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$ que se originan en los distintos centros de rutenio que posee la molécula. Además de estas bandas, el espectro de 7^{6+} posee una absorción intensa en la región visible a una longitud de onda de 474 nm con un coeficiente de absorptividad molar $\epsilon = 9520 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. En solución acuosa acidulada (HCl 0.01M) (Figura 4.7) se observan esencialmente las mismas bandas que en acetonitrilo, aunque la transición en el visible se encuentra levemente desplazada a mayores energías con máximo en 468 nm ($\epsilon = 9390 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Las principales características espectrales de 7^{6+} en ambos solventes se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Principales características en los espectros electrónicos de 7^{6+} en agua y en acetonitrilo

					UV-vis			
					MeCN		H_2O^a	
					$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
7^{6+}		474	9520	468	9390			
		331 sh	8190	326 sh	10270			
		303	11940	304	13140			
		258	32860	260	31470			

a. 0.01 M HCl ($I = 1 \text{ M NaCl}$)

El origen de la transición observada en la región visible puede ser discutido y analizado en base al diagrama de orbitales moleculares presentado en la Sección 4.5. En el grupo puntual de simetría D_4 al que pertenece la geometría de 7^{6+} , tanto las transiciones $e \rightarrow e$ como las $b_2 \rightarrow e$ están permitidas por simetría. Sin embargo la orientación del orbital HOMO-1 (Figura 4.6), de simetría b_2 , sobre el fragmento $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ central no es adecuada para dar un solapamiento apreciable con los orbitales de simetría e (LUMO y LUMO + 1) localizados sobre los fragmentos terminales $\{\text{RuNO}\}^6$ y estas transiciones que en principio están permitidas por simetría, tiene una probabilidad despreciable.^{63,64,66,143} Por otro lado, las transiciones posibles entre orbitales de simetría e son e (HOMO - 1) \rightarrow e (LUMO) y e (HOMO - 1) \rightarrow e (LUMO+1). A la geometría de equilibrio (D_4), la primera de estas dos transiciones está prohibida por solapamiento mientras que la segunda está permitida. Teniendo en cuenta esto, el esquema de la Figura 4.6 señala como única transición observable aquella que involucra a los orbitales HOMO - 1 y LUMO + 1, es decir una transición $e \rightarrow e$ de transferencia de carga desde un orbital donador, centrado fundamentalmente en el fragmento diciano central, hasta un orbital molecular aceptor localizado esencialmente sobre los dos extremos nitrosilados.

Sin embargo, la distorsión molecular como consecuencia de la vibración asimétrica a lo largo del eje que une los tres centros, puede activar la transición e (HOMO - 1) \rightarrow e (LUMO), que antes estaba prohibida por solapamiento, cobrando intensidad a través del acoplamiento con algún modo de vibración asimétrica y esto justificaría en principio la asimetría observada en la banda de absorción que presenta la especie 7^{6+} alrededor de 470 nm.

4.6.1 Modelo de tres estados para la interpretación de la banda DACT en 7^{6+}

El análisis del espectro electrónico de 7^{6+} , se complementó con la realización de un ajuste del perfil de absorción de la banda DACT por medio del modelo de tres estados basado en el formalismo de Mulliken-Hush, aplicado por primera vez en especies trinucleares $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$,²⁴ y utilizado en el Capítulo 3 para el estudio de 6^{4+} (Véase la Sección 3.5.1 del Capítulo 3). Con el objetivo de compensar al menos parcialmente las dificultades asociadas al problema de la sobreparametrización que afecta al modelo también en este caso, se adoptó la aproximación de considerar que las energías de reorganización involucradas en el proceso de transferencia de carga son independientes del solvente y son esencialmente las mismas que las entregadas por este modelo cuando se lo aplica al caso de los sistemas DA de dos estados 4^{3+} y 3^{3+} estudiados en el Capítulo 2 (Véase la Sección 2.6.2). Esta aproximación se basa en la suposición de que la principal contribución a la energía de reorganización viene dada fundamentalmente por los cambios estructurales que sufre la unidad $\{\text{RuNO}\}^n$ durante el proceso de transferencia electrónica.

Utilizando la ecuaciones presentadas en la Sección 3.5.1.2 del Capítulo 3, se simularon los perfiles de absorción de las bandas DACT del compuesto 7^{6+} en agua y en acetonitrilo y estas simulaciones se ajustaron en forma simultánea a los espectros experimentales en ambos solventes (Véase la Figura 4.8) observándose dos bandas. Según el modelo aplicado, los tres estados diabáticos que definen el sistema se mezclan para dar tres estados adiabáticos (uno fundamental y dos excitados), para todo valor de coordenada (q_1, q_2) . Las dos bandas que devuelve el ajuste corresponden a la transición a cada uno de estos estados excitados. En virtud de lo discutido en la Sección 4.6, una de estas dos transiciones tiene intensidad estrictamente nula a la geometría de equilibrio.

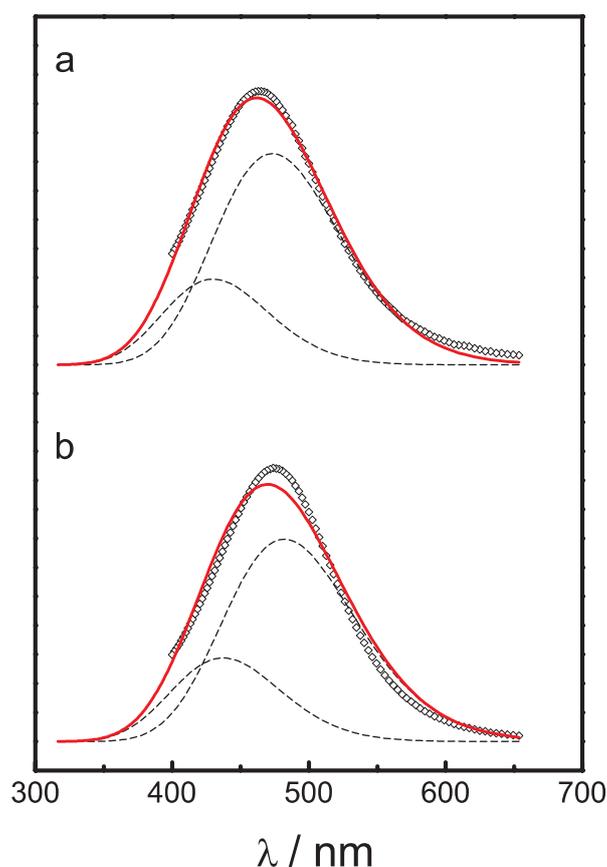


Figura 4.8. Ajuste simultáneo de los perfiles de absorción de 7^{6+} en (a) agua y en (b) acetonitrilo al modelo de tres estados diabáticos.

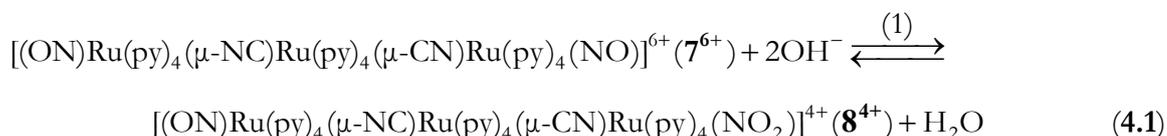
En la Tabla 4.4 se informan los valores que entrega el ajuste de los parámetros del modelo (cuya definición puede consultarse en la Sección 4.11.3) observándose al igual que en los compuestos 4^{3+} , 3^{3+} y 6^{4+} (Véanse Secciones 2.6.2 y 3.5.1.3 de los Capítulos 2 y 3 respectivamente) una interacción moderada, con valores de $H_{12} = H_{13}$ (*ca.* 2200 cm^{-1}) muy similares a los encontrados para estas especies relacionadas.

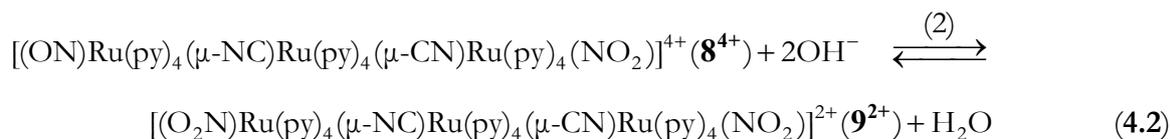
Tabla 4.4. Parámetros obtenidos a partir del modelo de tres estados para el compuesto 7⁶⁺

Parámetro	7 ⁶⁺	
	H ₂ O	MeCN
$\lambda_1 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$		6.0
$\lambda_2 = \lambda_3 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$		8.9
$E_1 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0	0
$E_2 = E_3 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	13.06 ± 0.03	12.70 ± 0.03
$H_{12} = H_{13} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	2.24 ± 0.01	2.18 ± 0.01
$H_{23} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0	0
Composición porcentual del estado fundamental		
$100 \times c_2^2 = 100 \times c_3^2$	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1
$\psi_{\text{fund}} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$		

4.7 Reactividad electrofílica de 7⁶⁺

Tanto los cálculos de estructura electrónica realizados por DFT como las espectroscopias infrarroja y UV-vis indican que los fragmentos terminales en 7⁶⁺ poseen un carácter predominantemente Ru^{II}-NO⁺. Este tipo de distribución electrónica, como ya fue discutido en capítulos anteriores, determina que el NO⁺ coordinado presente una reactividad de tipo electrofílica frente a OH⁻. En efecto, si una solución de 7⁶⁺ en medio acuoso ácido se lleva a valores de pH superiores a 7 se observan una serie de cambios espectrales en la región UV-vis que dan evidencia de una reacción que ocurre en dos etapas con tiempos característicos diferentes. Esta descripción resulta compatible con un proceso en el que en una primera etapa se produce el ataque nucleofílico de OH⁻ sobre uno de los dos NO⁺ coordinados, dando la especie intermediaria *trans*-[(ON)(py)₄Ru^{II}(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]⁴⁺ (8⁴⁺) sobre la que tiene lugar un segundo ataque nucleofílico de OH⁻ con formación de la especie dinitro *trans*-[(NO₂)(py)₄Ru^{II}(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(NO₂)]²⁺ (9²⁺). Ambas reacciones quedan descritas por las Ecuaciones 4.1 y 4.2.





Estas reacciones son reversibles y por lo tanto la acidificación de las soluciones por debajo de $\text{pH} = 2$ conduce a una recuperación completa de la especie dinitrosilada $\mathbf{7}^{6+}$.

4.7.1 Medidas de equilibrio

En la Figura 4.9 se muestran los cambios espectrales que ocurren en soluciones equilibradas de $\mathbf{7}^{6+}$ a distintos pHs como consecuencia de la variación en la concentración de OH^- , de acuerdo a los equilibrios establecidos por las Ecuaciones 4.1 y 4.2.

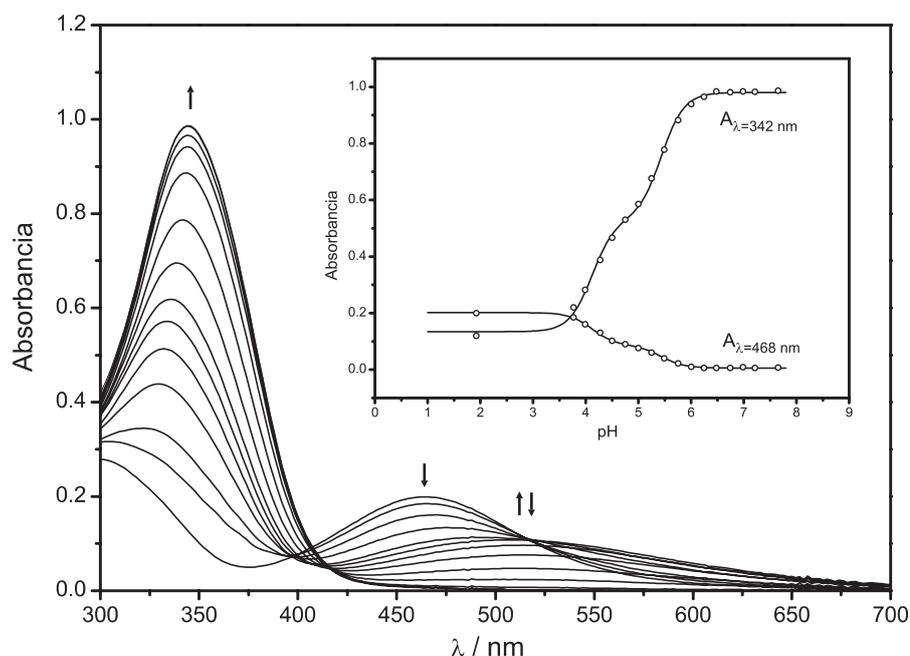


Figura 4.9. Cambios espectrales que tienen lugar en soluciones equilibradas de $\mathbf{7}^{6+}$ a distintos pHs como consecuencia de la variación en la concentración de OH^-

Del análisis factorial de los datos experimentales^{74-76,111} surgen valores de constantes de equilibrio $K^{\text{ap}}_{\text{eq}(1)} = (4.63 \pm 0.25) \times 10^{19}$ y $K^{\text{ap}}_{\text{eq}(2)} = (1.35 \pm 0.07) \times 10^{17}$ determinadas a una temperatura de $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ y a una fuerza iónica $I = 1 \text{ M}$ (NaCl).

En el caso particular de esta especie en donde hay dos sitios reactivos equivalentes, uno en cada extremo de la molécula, las constantes de equilibrio asociadas al proceso redox son en verdad constantes “aparentes” en las que no sólo se refleja la termodinámica del sistema sino tam-

bién la existencia de dos sitios químicamente indistinguibles en donde puede producirse el ataque nucleofílico. En la Sección 4.11.4.1 se demuestra que una vez descontados estos efectos, las constantes de equilibrio que se observan experimentalmente ($K_{\text{eq}(1)}^{\text{ap}}$ y $K_{\text{eq}(2)}^{\text{ap}}$) se relacionan con las auténticas constantes termodinámicas ($K_{\text{eq}(1)}$ y $K_{\text{eq}(2)}$) a través de las ecuaciones

$$K_{\text{eq}(1)} = \frac{K_{\text{eq}(1)}^{\text{ap}}}{2} \tag{4.3}$$

$$K_{\text{eq}(2)} = 2K_{\text{eq}(2)}^{\text{ap}} \tag{4.4}$$

De acuerdo a las Ecuaciones 4.3 y 4.4 se obtienen los siguientes valores corregidos por el efecto de la presencia de dos sitios equivalentes $K_{\text{eq}(1)} = (2.32 \pm 0.13) \times 10^{19}$ y $K_{\text{eq}(2)} = (2.70 \pm 0.14) \times 10^{17}$.

Las constantes $K_{\text{eq}(1)}^{\text{ap}}$ y $K_{\text{eq}(2)}^{\text{ap}}$ que caracterizan el proceso establecen ámbitos de pH para la existencia de cada una de las tres especies involucradas en esta interconversión ácido base (Figura 4.10).

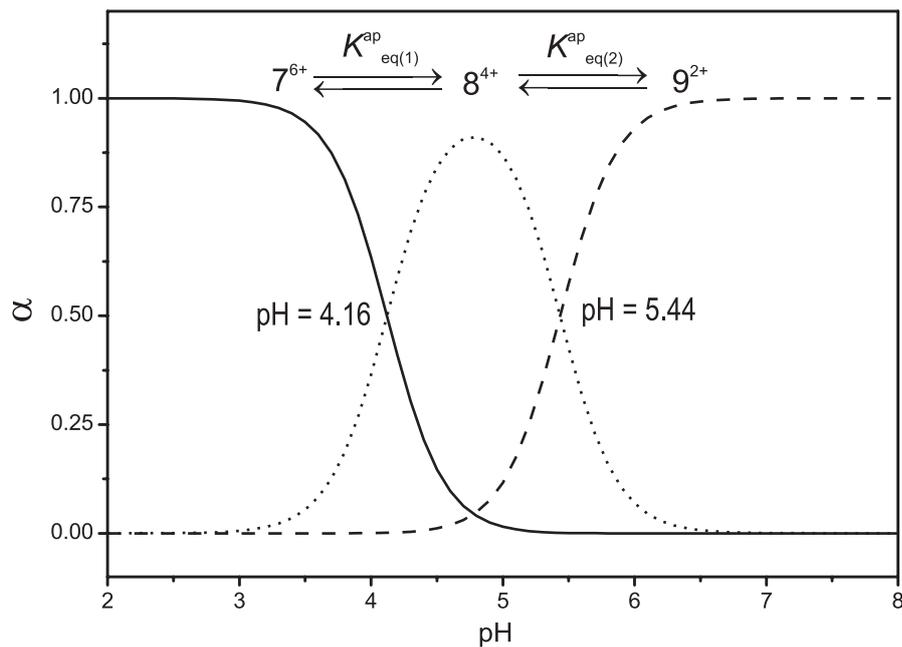


Figura 4.10. Ámbitos de pH para la existencia de cada una de las tres especies 7^{6+} , 8^{4+} y 9^{2+} involucradas en la interconversión ácido base

Por debajo de $\text{pH} = 3$ y por encima de $\text{pH} = 6.5$ las especies predominantes son respectivamente 7^{6+} y 9^{2+} , mientras que en el intervalo comprendido entre estos dos valores de pH el sistema consiste en una mezcla de proporciones variables de las tres especies con una predominancia máxima de la especie 8^{4+} entre $\text{pH} 4.5$ y 5 . La separación entre los valores de $K_{\text{eq}}^{\text{ap}}$ para los dos equilibrios es suficientemente grande como para que sea factible sintonizar la prevalencia de una

determinada especie por medio del ajuste adecuado del pH. Por ejemplo, a pH por debajo de 4.5 las especies predominantes son 7^{6+} y 8^{4+} . Estas dos especies presentan reactividades bien diferenciadas en lo que respecta a la sustitución de los ligandos terminales. El compuesto 7^{6+} posee dos grupos NO^+ muy inertes frente a la sustitución, mientras que en 8^{4+} , el ligando NO_2^- podría llegar a ser sustituido bajo determinadas condiciones por algún ligando de tipo X^- (por ej. $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- , etc). Esta situación podría ser aprovechada con fines sintéticos y, aunque en este trabajo de tesis no se ha explorado tal posibilidad, se la deja planteada como una potencial vía preparativa para la obtención de especies trinucleares análogas a 6^{4+} , es decir, en donde la posición en el extremo opuesto al grupo NO^+ está ocupada por un ligando distinto de este último.

4.7.2 Medidas cinéticas

Cada uno de los dos procesos consecutivos (1) y (2) descritos por las Ecuaciones 4.1 y 4.2 estaría gobernado por un mismo mecanismo cinético de tres pasos, idéntico al discutido para otras especies.^{21,28,54,56,72} La cinética de adición de OH^- a 7^{6+} se estudió a partir de la realización de experimentos en condiciones de pseudo primer orden respecto de la concentración de complejo y en la Sección 4.11.4.3 se dan los detalles del procedimiento.

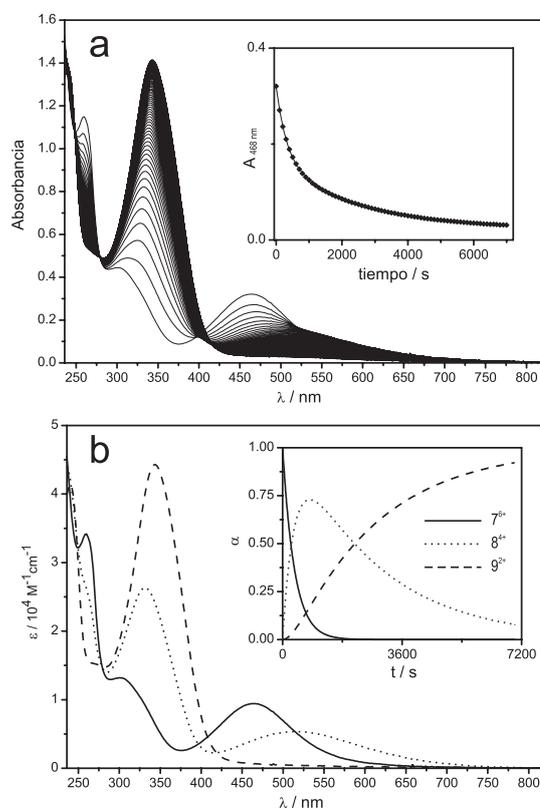


Figura 4.11. (a) Cambios espectrales que tienen lugar en un experimento de cinética de adición de OH^- a 7^{6+} (b) Espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 8^{4+} y 9^{2+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos cinéticos.

La Figura 4.11a muestra los cambios espectrales que tienen lugar en uno de estos experimentos, que incluyen la desaparición de la banda a 468 nm para dar lugar a un espectro final caracterizado por una banda intensa ($\epsilon = 44240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) a 342 nm y que corresponde a la especie 9^{2+} . En la Figura 4.11a puede observarse también la evolución temporal de la intensidad de la banda a 468 nm y su ajuste a una función bi-exponencial.

El análisis factorial de los datos indica la presencia de únicamente tres especies coloreadas lo que permite afirmar que la conversión $7^{6+} \rightarrow 8^{4+} \rightarrow 9^{2+}$ transcurre en ausencia de procesos secundarios(Figura 4.11b y Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Características más importantes observadas en los espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 8^{4+} y 9^{2+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos cinéticos.

7^{6+}		8^{4+}		9^{2+}	
λ / nm	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
468	9395	516	5341	342	44244
326 sh	10266	332	26328	240	41470
304	13143	260 sh	26126		
260	34165				

En la Tabla 4.6 y en la Figura 4.12 se muestran los resultados experimentales que dan lugar a valores de constantes cinéticas de $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}} = (10.1 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}} = (1.27 \pm 0.01) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (25°C , $I = 1 \text{ M NaCl}$).

Tabla 4.6. Resultados experimentales en la determinación de las constantes cinéticas aparentes $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$ y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$

pH	$k_{\text{OH}(1)} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{OH}(2)} / \text{s}^{-1}$
6.46	2.81×10^{-3}	3.86×10^{-4}
7.42	2.56×10^{-2}	3.53×10^{-3}
8.04	1.10×10^{-1}	1.39×10^{-2}

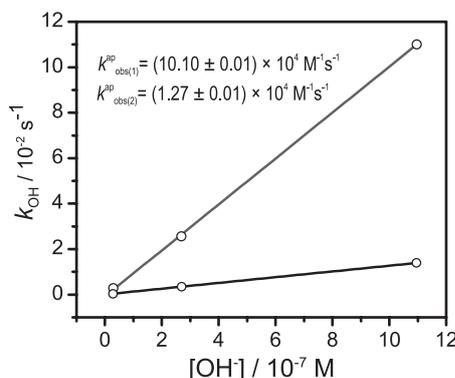


Figura 4.12. Ajuste de los datos de $k_{\text{OH}(1)}$ y $k_{\text{OH}(2)}$ obtenidos experimentalmente a la ecuación

$$k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}} [\text{OH}] \text{ por regresión lineal.}$$

La determinación de las constantes de velocidad de segundo orden $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$ y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$ a diferentes temperaturas en un intervalo entre 25 y 40 °C (Tabla 4.7 y Figura 4.13) permitió la estimación de los parámetros de activación que caracterizan el proceso: $\Delta H_{(1)}^{\ddagger} = (105 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{(1)}^{\ddagger} = (203 \pm 6) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y $\Delta H_{(2)}^{\ddagger} = (108 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{(2)}^{\ddagger} = (195 \pm 6) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Tabla 4.7. Resultados experimentales en la estimación de los parámetros de activación que caracterizan los procesos ácido-base de interconversión $7^{6+} \rightarrow 8^{4+} \rightarrow 9^{2+}$

T / K	$k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}} / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}} / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
298.2	9.70	1.34
303.4	20.4	2.77
308.3	39.0	5.62
313.1	78.0	11.1

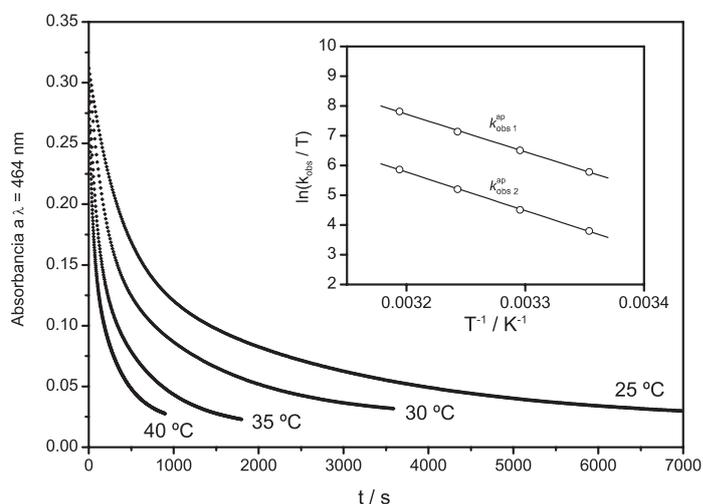


Figura 4.13. Ajuste de los datos experimentales de $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$ y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$ vs T a la ecuación de Eyring para la determinación de los parámetros de activación.

Debe tenerse en cuenta también en este caso que la especie 7^{6+} posee dos sitios sobre los cuales es posible el ataque nucleofílico y esto determina que las constantes cinéticas observadas en los experimentos deban ser consideradas en un principio como constantes “aparentes” $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$ y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$. Las leyes de velocidad que rigen cada uno de estos dos procesos deben escribirse entonces como

$$v_{(1)} = k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}} [\text{OH}^-] [7^{6+}] \quad (4.5)$$

$$v_{(2)} = k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}} [\text{OH}^-] [8^{4+}] \quad (4.6)$$

A partir del análisis del mecanismo establecido para estas reacciones de adición nucleofílica puede demostrarse (Véase la Sección 4.11.4.1) que las constantes $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$ y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$ se relacionan con las constantes “intrínsecas” de segundo orden $k_{1(1)}$ y $k_{1(2)}$ (que son los verdaderos marcadores de reactividad electrofílica) a través de las Ecuaciones 4.7 y 4.8

$$k_{1(1)} = \frac{k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}}{2 K_{\text{pi}(1)}} \quad (4.7)$$

$$k_{1(2)} = \frac{k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}}{K_{\text{pi}(2)}} \quad (4.8)$$

en donde $K_{\text{pi}(1)}$ y $K_{\text{pi}(2)}$ son las constantes que contabilizan el efecto de la formación de par iónico entre OH^- y las especies 7^{6+} y 8^{4+} respectivamente.

De acuerdo a las Ecuaciones 4.7 y 4.8, y estimando los valores de constante de formación de par iónico en $K_{\text{pi}(1)} = (5.9 \pm 0.2) \text{ M}^{-1}$ y $K_{\text{pi}(2)} = (3.7 \pm 0.3) \text{ M}^{-1}$ a partir del modelo de Eigen y Fuoss (Ver Sección 4.11.4.4) se obtienen los siguientes valores para las constantes cinéticas: $k_{1(1)} = (8.6 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, asociada a la especie 7^{6+} y $k_{1(2)} = (3.4 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ asociada a la especie 8^{4+} .

4.7.3 Efecto a distancia sobre la reactividad electrofílica

En la Tabla 4.8 se presenta un resumen con los valores de las constantes de velocidad k_1 para las especies 7^{6+} y 8^{4+} , tratadas en este capítulo, incluyéndose también y con fines comparativos el valor determinado para el compuesto trinuclear 6^{4+} estudiado en el Capítulo 3. Estas constantes reflejan la reactividad frente a OH^- una vez que el efecto electrostático debido a la distinta carga y tamaño que poseen estas especies ya ha sido descontado.

Tabla 4.8. Valores de constantes cinéticas y de formación de par iónico para 7^{6+} , 8^{4+} y para la especie relacionada 6^{4+} a $T = 25^\circ\text{C}$ y $I = 1 \text{ M NaCl}$.

especie	$k_{\text{obs}} / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$K_{\text{pi}} / \text{M}^{-1}$	$k_1 / 10^3 \text{ s}^{-1}$
7^{6+}	10.1 ± 0.1^a	5.9 ± 0.2	8.6 ± 0.4
8^{4+}	1.27 ± 0.01^a	3.7 ± 0.3	3.4 ± 0.3
6^{4+}	1.25 ± 0.02	4.1 ± 0.2	3.1 ± 0.3

^a Constantes que en el texto se indican como $k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$ para 7^{6+} y $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$ para 8^{4+} .

En base al análisis de estos resultados es posible notar que la especie 8^{4+} es un poco más reactiva que su análoga estructural 6^{4+} y esta mayor reactividad es consistente con la presencia del grupo nitro, un donador menos eficiente que Cl^- . De todas maneras hay que reconocer que la diferencia entre los valores de k_1 es pequeña y está dentro del error experimental, por lo que no puede afirmarse que la diferencia observada sea significativa.

Distinto es el caso que involucra la comparación de 8^{4+} y 7^{6+} , en donde la relación de constantes indica que esta última especie sería unas 2.5 veces más reactiva que la primera. Este aumento de reactividad se puede interpretar como el resultado de haber reemplazado el fragmento $\{(\text{O}_2\text{N})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+$ en 8^{4+} por un fragmento $\{(\text{ON})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^{3+}$, de mayor carga y mayor capacidad para atraer densidad electrónica. Si bien esta diferencia no es muy grande, difícilmente pueda ser considerada una consecuencia de la incertidumbre en la estimación de las constantes K_{pi} .

Estas observaciones en su conjunto indican que en estas especies trinucleares hay cierto efecto a distancia sobre la reactividad electrofílica del NO^+ coordinado como consecuencia de cambios en la posición terminal remota.

4.7.4 Análisis comparado de los espectros de las especies 8^{4+} y 6^{4+}

La especie nitro 8^{4+} generada como consecuencia del ataque nucleofílico sobre uno solo de los grupos NO^+ en 7^{6+} es estructuralmente análoga a 6^{4+} . Estas especies se diferencian únicamente en la identidad del ligando unido al fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ en la posición terminal opuesta al fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$, esto es, un ión Cl^- en el caso de 6^{4+} y un ión NO_2^- en 8^{4+} . Esta diferencia se ve reflejada en los espectros UV-vis de ambas especies (Figura 4.14).

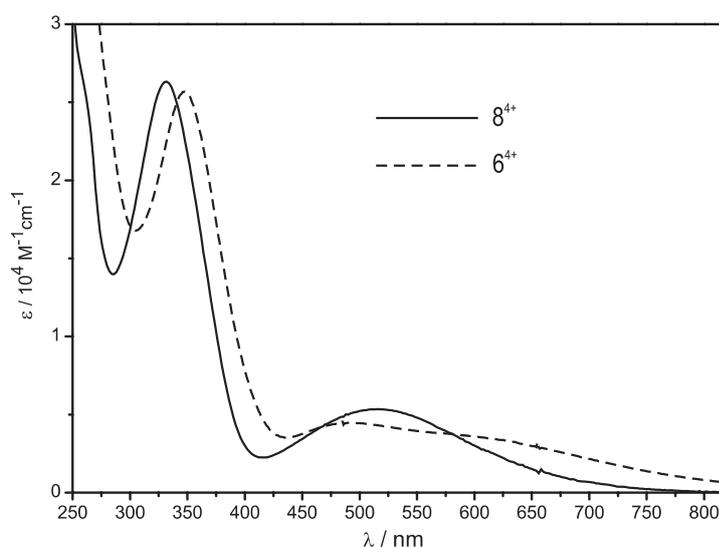


Figura 4.14. Espectros UV-vis de 8^{4+} y 6^{4+} en agua (HCl 0.01 M)

En el caso de 6^{4+} es posible distinguir en la región visible del espectro, tanto en acetonitrilo como en agua, dos bandas parcialmente superpuestas que fueron asignadas a transiciones de transferencia de carga al centro $\{\text{RuNO}\}^6$ desde los otros dos centros de Ru que posee la molécula (Véase la Sección 3.5 del Capítulo 3). En el caso de 8^{4+} , el espectro en agua indica la presencia de una única absorción aproximadamente en la misma región en la que se observan las transiciones en 6^{4+} . En una primera aproximación, es razonable esperar que la energía de la transición que implica la transferencia de carga desde el fragmento central Ru diciano al fragmento aceptor $\{\text{RuNO}\}^6$ sea fundamentalmente la misma en ambos compuestos, suponiendo que los centros donador y aceptor en este caso no se ven perturbados apreciablemente por el cambio del ligando $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$. Por otro lado, dadas las propiedades aceptoras del grupo NO_2^- , sería razonable suponer que el reemplazo de un Cl^- en 6^{4+} por un NO_2^- resulte en una estabilización relativa del orbital donador implicado en la transferencia de carga al $\{\text{RuNO}\}^6$ aceptor en el otro extremo de la molécula y que en consecuencia ocurra un corrimiento de esta transición a mayores energías. Si se asume que la energía de la banda puede ser estimada mediante la ecuación:¹¹⁸

$$h\nu = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} + \lambda_i + \lambda_o + C \quad (4.9)$$

y que las energías de reorganización y las contribuciones por efectos del solvente son esencialmente los mismos en 6^{4+} y 8^{4+} , la diferencia en la energía de la transición puede ser atribuida a las diferencias en los potenciales redox del donador y del aceptor ($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$) en ambas especies. Bajo la hipótesis adicional de que la perturbación que representa cambiar un Cl^- por un NO_2^- no tiene un efecto apreciable sobre el potencial redox del fragmento aceptor remoto, es factible asumir que el valor de E_{red} será esencialmente el mismo en ambos compuestos por lo que el problema se reduce a evaluar las diferencias en E_{ox} para ambos centros donadores $\{(\text{Cl})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ y $\{(\text{O}_2\text{N})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$. Lever propuso hace unos años una ecuación paramétrica para la predicción de potenciales redox en compuestos de rutenio en la que se asume que cada uno de los ligandos que componen la especie contribuye aditivamente al potencial redox.¹⁴⁴ Así, para una especie $\text{RuX}_x\text{Y}_y\text{Z}_z$ el potencial calculado es

$$E_{\text{calc}} = x E_L(\text{X}) + y E_L(\text{Y}) + z E_L(\text{Z}) \quad (4.10)$$

en donde los parámetros E_L dependen de la identidad de cada ligando.

Dado que lo que se desea en este caso es evaluar la diferencia de potencial redox entre centros que sólo difieren en uno de sus ligandos (Cl^- o NO_2^-) basta con comparar los respectivos parámetros para estos ligandos en particular ($E_L(\text{Cl}^-) = -0.24 \text{ V}$ y $E_L(\text{NO}_2^-) = +0.02 \text{ V}$). La

comparación da como resultado que el centro $\{(\text{O}_2\text{N})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ tiene un potencial redox 0.26 V mayor que el centro $\{(\text{Cl})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$, que en base a lo discutido anteriormente equivale a decir que la banda de transferencia de carga entre los centros terminales en $\mathbf{8}^{4+}$ debería estar corrida unos 2100 cm^{-1} a mayor energía con respecto a la transición análoga en $\mathbf{6}^{4+}$ (16529 cm^{-1} , 605 nm en agua). Esta estimación predice que la banda de transferencia de carga entre centros remotos en $\mathbf{8}^{4+}$ debería estar alrededor de 540 nm, valor que resulta cercano al que se observa en el espectro de esta especie (516 nm, $\varepsilon = 5341\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) y al de la transición entre centros de Ru adyacentes en $\mathbf{6}^{4+}$ (478 nm). Si bien este análisis es muy especulativo, sugiere que la única absorción observada en la región visible del espectro de $\mathbf{8}^{4+}$ podría ser en realidad el resultado de la superposición de las dos bandas de transferencia de carga que se espera observar.

Como un intento de poner a prueba esta hipótesis, se simuló el perfil de la banda en $\mathbf{8}^{4+}$ a través del modelo de tres estados que se aplicó anteriormente a los casos de $\mathbf{6}^{4+}$ y $\mathbf{7}^{6+}$, utilizando los mismos parámetros que provienen del ajuste de $\mathbf{6}^{4+}$ con excepción de las diferencias de energía entre los estados (ΔE_{13} y ΔE_{12}) y de los términos de acoplamiento (H_{12} y H_{13}), los cuales fueron dejados como parámetros libres al momento de ajustar el perfil de absorción. Los resultados se presentan en la Figura 4.15 y en la Tabla 4.9, y deben tomarse con precaución debido a las suposiciones hechas. No obstante y acompañando la predicción hecha anteriormente, sugieren energías muy similares para las dos bandas de transferencia de carga en $\mathbf{8}^{4+}$.

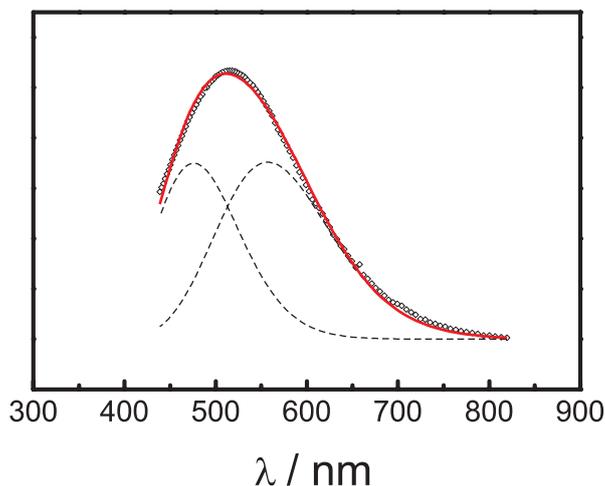


Figura 4.15. Ajuste del perfil de absorción de $\mathbf{8}^{4+}$ en agua al modelo de tres estados diabáticos.

Tabla 4.9. Parámetros obtenidos a partir del modelo de tres estados para el compuesto 8^{4+}

Parámetro	8^{4+}
$\lambda_1 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	6.0 ± 0.4
$\lambda_2 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	8.9 ± 0.3
$\lambda_3 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	8.87 ± 0.02
$E_1 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0
$E_2 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	10.9
$E_3 / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	10.3
$H_{13} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	0
$H_{12} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	2.44
$H_{23} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$	1.12

4.8 Electroquímica

La electroquímica de 7^{6+} se estudió en solución de acetonitrilo por medio de voltametría de onda cuadrada y por espectroelectroquímica en la región UV-vis. En la Figura 4.16 se muestra el voltagrama obtenido al hacer un barrido en sentido catódico en el que se observan dos ondas separadas por unos 70 mV, a valores de potencial +0.45 y +0.38 V *vs.* Ag/AgCl (3 M NaCl) que se asignan respectivamente a los procesos de reducción $7^{6+} \rightarrow 7^{5+}$ y $7^{5+} \rightarrow 7^{4+}$. El estudio de estos dos procesos no pudo hacerse por medio de voltametría cíclica debido a que la separación entre ambas ondas es suficientemente pequeña y no pueda ser resuelta por esta técnica, observándose una única onda.

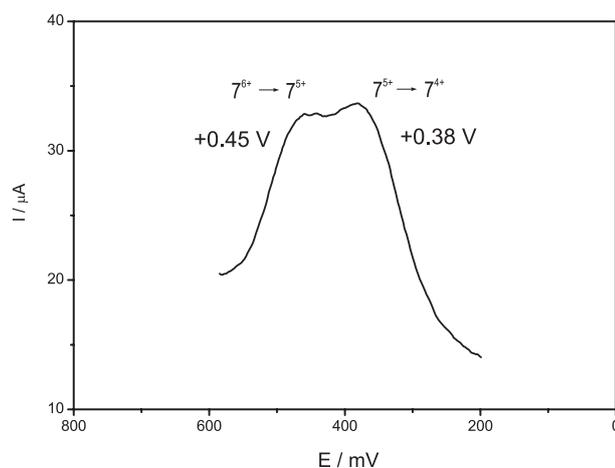


Figura 4.16. Voltametría de onda cuadrada de 7^{6+} en acetonitrilo.

La realización de experimentos de espectroelectroquímica en acetonitrilo (Figura 4.17a) indica que ambos procesos son completamente reversibles y el análisis de la carga circulada es com-

patible con procesos de un único electrón. El análisis factorial de los datos⁷⁴⁻⁷⁷ da como resultado valores de potencial redox de +0.45 y +0.37 V *vs.* Ag/AgCl (3 M NaCl) y confirma la presencia de sólo tres especies coloreadas cuyos espectros de absorción se presentan en la Figura 4.17b.

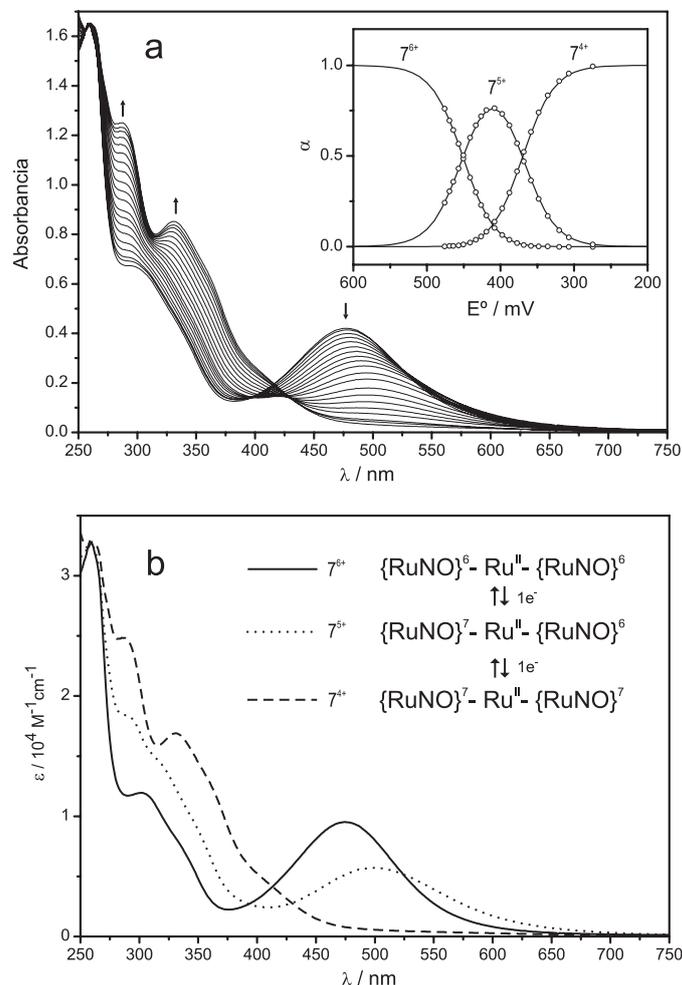


Figura 4.17. Espectroelectroquímica UV-vis de 7^{6+} en acetonitrilo. (a) Cambios espectrales que acompañan la interconversión redox. (b) Espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 7^{5+} , 7^{4+} obtenidos por análisis factorial de los datos experimentales.

En la Tabla 4.10 se listan las posiciones y los coeficientes de absorptividad molar de las bandas más importantes en los espectros de las especies 7^{6+} , 7^{5+} y 7^{4+} . Puede observarse que la reducción de 7^{6+} por un electrón conduce al reemplazo de la banda a 474 nm por otra de menor intensidad a 499 nm en la especie 7^{5+} , mientras que la reducción por 2 electrones da lugar a la especie 7^{4+} , cuyo espectro electrónico no muestra absorciones de intensidad importante por encima de 400 nm.

Tabla 4.10. Características más importantes observadas en los espectros UV-vis de las especies 7^{6+} , 7^{5+} y 7^{4+} obtenidos a partir del análisis factorial de los datos espectroelectroquímicos en acetonitrilo.

7^{6+}		7^{5+}		7^{4+}	
λ /nm	ε / $M^{-1}cm^{-1}$	λ /nm	ε / $M^{-1}cm^{-1}$	λ /nm	ε / $M^{-1}cm^{-1}$
474	9521	499	5710	405 sh	4480
331 sh	8185	315 sh	14760	355 sh	13650
303	11940	293 sh	18206	332	16880
258	32860	259	32797	290	24670
				260	32806

La exploración de la química redox de 7^{6+} en sentido anódico se vio limitada por la ventana electroquímica del solvente utilizado (acetonitrilo) alcanzándose un valor máximo de potencial aplicado de 1900 mV vs Ag/Ag/AgCl (3 M NaCl) sin que se observen procesos redox que indiquen la oxidación de esta especie.

4.9 Caracterización estructural y espectroscópica de las especies que derivan de 7^{6+} por reducción electroquímica

Con el objetivo de caracterizar las especies 7^{5+} y 7^{4+} , generadas electroquímicamente a partir de 7^{6+} , se realizaron una serie estudios experimentales y teóricos que incluyeron cálculos DFT y medidas de EPR. Los datos obtenidos se utilizaron en combinación con el análisis de la espectroscopia UV-vis que surge de los experimentos de espectroelectroquímica.

4.9.1 Cálculos de estructura electrónica de 7^{5+} y 7^{4+}

Se realizaron cálculos de estructura electrónica basados en DFT para ambas especies. La Figura 4.18 muestra las geometrías optimizadas en el vacío y en la Tabla 4.11 se citan los parámetros estructurales más importantes, incluyéndose con fines comparativos aquellos correspondientes a la especie 7^{6+} .

En ambas estructuras es posible notar una serie de características comunes:

- Los átomos que forman el esqueleto de la estructura N-Ru-N-C-Ru-C-N-Ru-N adopta una disposición casi perfectamente colineal.
- Cada uno de los tres centros de rutenio que componen la estructura presentan cuatro moléculas de piridina en la clásica disposición en forma de aspas de hélice que caracteriza al fragmento $trans\text{-}\{Ru^{II}(py)_4\}$ con ángulos de inclinación promedio de 42 °.
- Los tres centros metálicos tienen un ángulo de rotación respecto del eje que los une cercano a cero, de modo que las piridinas adoptan una configuración totalmente eclipsada.

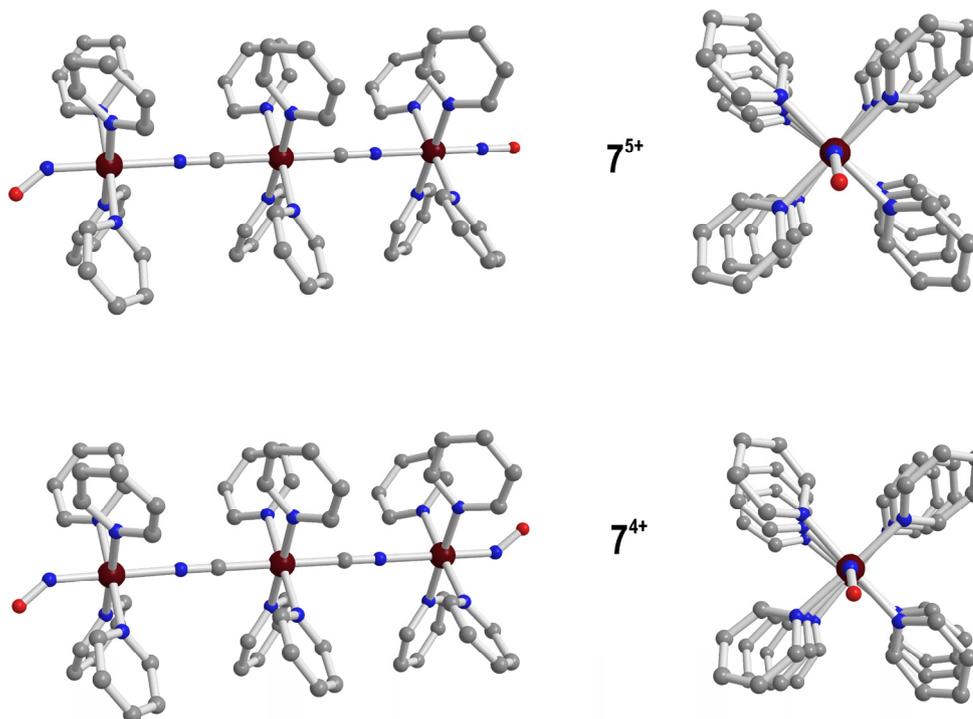


Figura 4.18. Geometrías optimizadas por DFT en el vacío para 7^{5+} y 7^{4+}

Es posible señalar también una serie de características distintivas en cada una de estas dos especies:

Especie 7^{5+}

- La estructura optimizada por DFT revela ángulos Ru-N-O distintos (143.0 y 179.8°) para cada uno de los fragmentos terminales.
- Las distancias de enlace Ru-N y N-O en el centro Ru-N-O de ángulo 179.8° son comparables a las observadas en 7^{6+} (aunque ligeramente mayores)
- En el otro grupo terminal, cuyo ángulo Ru-N-O es de 143.0° , los enlaces Ru-N y N-O son claramente más largos que en 7^{6+} .

Este conjunto de observaciones son compatibles con la presencia en 7^{5+} de un grupo $\{\text{Ru-NO}\}^6$ en uno de los extremos y un grupo $\{\text{RuNO}\}^7$ en el otro y sugiere que el primer proceso de reducción ocurre con centro en uno de los dos fragmentos NO^+ de 7^{6+} (Véase la Figura 4.18)

Especie 7^{4+}

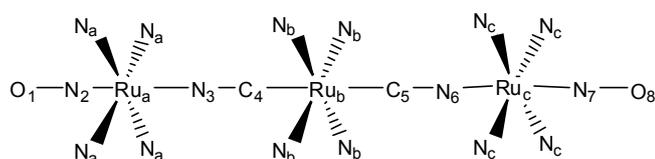
- La molécula presenta parámetros estructurales simétricos respecto del fragmento central.
- Los dos ángulos Ru-N-O son esencialmente idénticos con un valor de 143.1° y otro tanto ocurre con las distancias de enlace Ru-N y N-O.

- c. Ambos fragmentos terminales presentan distancias Ru-N y N-O más largas que en 7^{6+} aunque comparables a las distancias observadas en uno de los centros nitrosilados en 7^{5+} .

Esta descripción es consistente con una estructura con dos fragmentos $\{\text{RuNO}\}^7$ y señala que en el segundo proceso redox, la reducción de 7^{5+} estaría centrada sobre el grupo $\{\text{RuNO}\}^6$ (Véase la Figura 4.18)

Tabla 4.11. Parámetros estructurales más relevantes en las geometrías optimizadas por DFT en el vacío para los distintos estados redox accesibles $7^{6+,5+,4+}$

Distancia / Å	7^{6+}	7^{5+}	7^{4+}
$\text{O}_1\text{-N}_2$	1.176	1.216	1.219
$\text{N}_2\text{-Ru}_a$	1.773	1.884	1.888
$\text{Ru}_a\text{-N}_3$	2.107	2.213	2.171
$\text{N}_3\text{-C}_4$	1.200	1.191	1.194
$\text{C}_4\text{-Ru}_b$	2.088	2.119	2.079
$\text{Ru}_b\text{-C}_5$	2.086	2.023	2.078
$\text{C}_5\text{-N}_6$	1.200	1.206	1.194
$\text{N}_6\text{-Ru}_c$	2.107	2.049	2.171
$\text{Ru}_c\text{-N}_7$	1.773	1.783	1.887
$\text{N}_7\text{-O}_8$	1.177	1.182	1.220
$\text{Ru}_a\text{-Npy}^a$	2.156	2.151	2.146
$\text{Ru}_b\text{-Npy}^a$	2.163	2.156	2.148
$\text{Ru}_c\text{-Npy}^a$	2.158	2.155	2.146
$\text{Ru}_a\text{-Ru}_b$	5.395	5.523	5.443
$\text{Ru}_b\text{-Ru}_c$	5.393	5.279	5.442
$\text{Ru}_a\text{-Ru}_c$	10.789	10.803	10.886
Ángulo / °	7^{6+}	7^{5+}	7^{4+}
$\text{N}_2\text{-Ru}_a\text{-N}_3$	180.0	179.0	179.5
$\text{C}_4\text{-Ru}_b\text{-C}_5$	180.0	179.8	179.8
$\text{N}_6\text{-Ru}_c\text{-N}_7$	180.0	179.9	179.2
$\text{O}_1\text{-N}_2\text{-Ru}_a$	180.0	143.0	143.0
$\text{Ru}_c\text{-N}_7\text{-O}_8$	180.0	179.8	143.1
$\text{N}_2\text{-Ru}_a\text{-Npy}^a$	89.8	88.9	90.6
$\text{C}_4\text{-Ru}_b\text{-Npy}^a$	90.1	88.8	89.9
$\text{N}_6\text{-Ru}_c\text{-Npy}^a$	90.2	90.0	90.7



^a. Valores promedio

Los cálculos de optimización de geometría se complementaron con el cómputo de la densidad de spin para ambas especies. Los resultados obtenidos se indican en la Figura 4.19 y permiten observar que en 7^{5+} la densidad de spin se concentra fundamentalmente sobre uno de los dos fragmentos nitrosilados. En la especie doblemente reducida 7^{4+} , la densidad de spin se delocaliza simultáneamente y en forma equivalente en ambos extremos de la molécula.

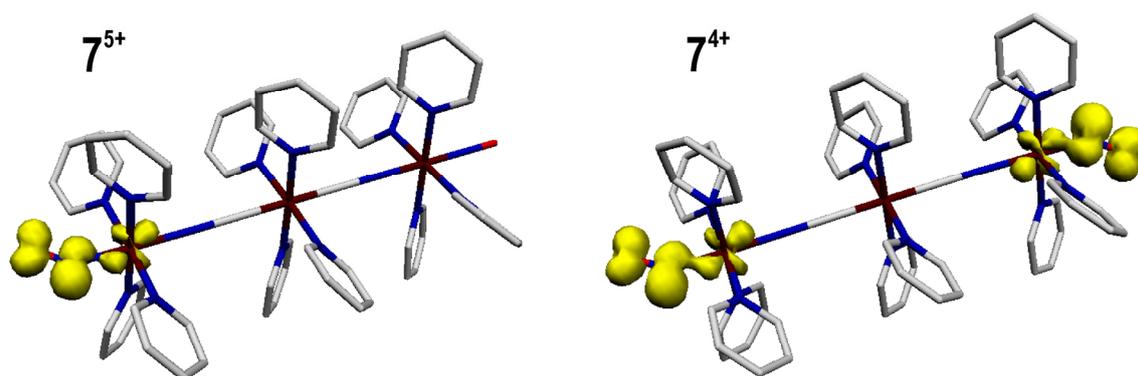


Figura 4.19. Densidades de spin calculadas por DFT en el vacío para 7^{5+} y 7^{4+}

4.9.2 Espectroscopia EPR

El estudio computacional realizado sobre las dos especies que se generan por reducción de 7^{6+} se complementó con la determinación de sus correspondientes espectros de EPR en banda X a 110 K en acetonitrilo. En la Figura 4.20 se presenta el espectro obtenido para 7^{5+} junto con el correspondiente a la especie 6^{3+} a fines comparativos.

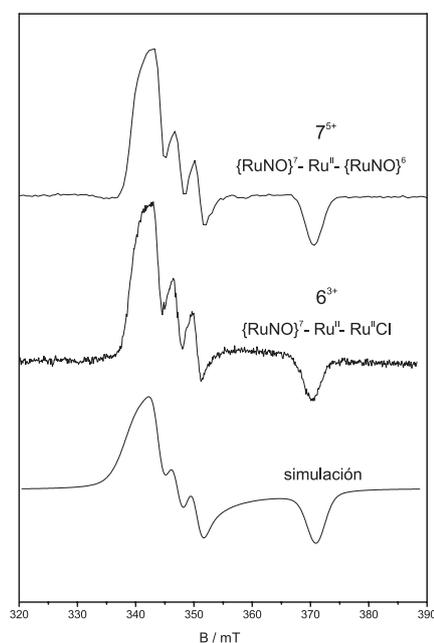


Figura 4.20. Espectros EPR de 7^{5+} y de 6^{3+}

El resultado de la simulación del espectro de 7^{5+} se muestra en la parte inferior de la Figura 4.20. En el ajuste de los datos experimentales al Hamiltoniano de Spin dado por la Ecuación 4.11

fue necesario considerar el acoplamiento hiperfino con un núcleo de nitrógeno (^{14}N , abundancia natural 99.64 %, $I = 1$) dando por resultado los parámetros que se indican en la Tabla 4.12 en la que se incluyen los obtenidos para $\mathbf{6}^{3+}$.

$$\hat{H} = \beta \vec{S} g \vec{B}_0 + \vec{L} A \vec{S} \quad (4.11)$$

Tabla 4.12. Parámetros obtenidos en las medidas de EPR para los compuestos $\mathbf{7}^{5+}$ y $\mathbf{6}^{3+}$.

	g	$A(^{14}\text{N}) / \text{G}$
$\mathbf{7}^{5+}$	2.020 – 1.987 – 1.863	34
$\mathbf{6}^{3+}$	2.023 – 1.987 – 1.862	33

Los valores determinados están de acuerdo con los reportados para otros compuestos cuya distribución electrónica puede describirse como esencialmente $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^{\cdot}$.^{55,57,85,86,100,130-139} Al igual que el espectro observado en $\mathbf{6}^{3+}$, el determinado en el caso de $\mathbf{7}^{5+}$ muestra el típico patrón de señales de los sistemas $\{\text{RuNO}\}^7$ con una matriz g rómbica y con una componente central que presenta un apreciable acoplamiento hiperfino con un núcleo ^{14}N y este patrón es un reflejo del alto grado de covalencia que posee el enlace Ru-N en los nitrosilos angulares. Los cálculos de densidad de spin por DFT acompañan la evidencia experimental dada por la espectroscopia EPR indicando que la densidad de spin se concentra principalmente sobre uno de los fragmentos terminales.

El espectro de EPR de la especie $\mathbf{7}^{4+}$ resulta indistinguible del correspondiente a $\mathbf{7}^{5+}$, sin dar muestras de ensanchamiento en las bandas ni de la existencia de señales a mitad de campo ($g \approx 4$) que indiquen la presencia de un estado triplete que pueda sugerir algún grado de interacción spin-spin. El patrón de señales observado señala que en $\mathbf{7}^{4+}$ la comunicación entre spins es débil y que la descripción que mejor se adapta a los hechos experimentales es la de dos centros $\{\text{RuNO}\}^7$ magnéticamente desacoplados.

4.9.3 Análisis de la espectroscopia UV-vis

En la Figura 4.21 se muestran los espectros electrónicos de $\mathbf{7}^{5+}$ y $\mathbf{7}^{4+}$ en acetonitrilo obtenidos a partir del análisis factorial de los datos electroquímicos. El espectro de la especie $\mathbf{7}^{5+}$ se caracteriza por una serie de absorciones en el UV que como se ha mencionado en otras ocasiones, corresponden a transiciones intraligando de las piridinas y a procesos de transferencias de carga $d_{\pi}(t_{2g}) \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$ y son típicas del fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$. Además de estas bandas, se observa también una absorción a 499 nm, de intensidad considerable ($\epsilon = 5710 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

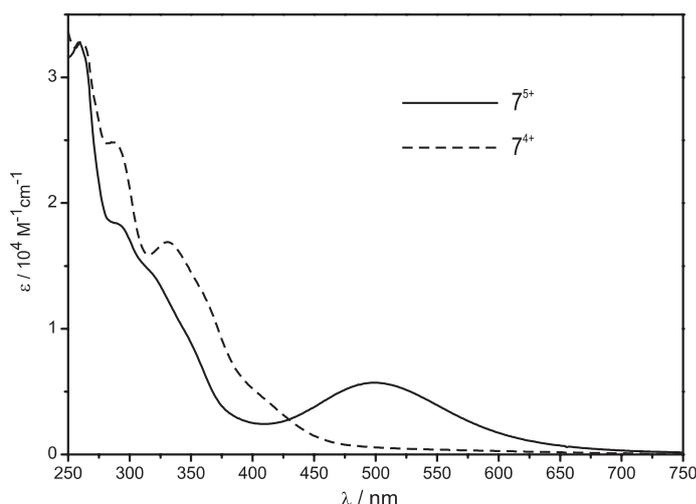


Figura 4.21. Espectros UV-vis de 7^{5+} y 7^{4+} en acetonitrilo

En base a la experiencia ganada sobre este tipo de sistemas DA a lo largo del estudio de los compuestos que forman parte de este trabajo de tesis, es posible esperar para esta especie dos posibles transiciones de transferencia de carga. Una de ellas sería la que tiene como donador al fragmento central $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ y como aceptor a $\{\text{RuNO}\}^6$. La otra transición sería la que involucra como parte aceptor a este último grupo y, como donador, al fragmento $\{\text{RuNO}\}^7$ en el otro extremo de la molécula. La pregunta que surge inmediatamente es a cuál de estas dos transiciones asignar la banda observada alrededor de 500 nm en el espectro de absorción de 7^{5+} . Como respuesta a esta pregunta es posible apelar a la expresión que relaciona la energía de una banda DACT con los potenciales redox de los sitios donador y aceptor y que viene dada por la Ecuación 4.9. Para el caso de la transición que ocurre entre los centros $\{\text{RuNO}\}^7$ y $\{\text{RuNO}\}^6$, la diferencia de potenciales redox ($E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$) es cero, con lo cual debería esperarse que la energía de esta transición sea comparable a $\lambda_i + \lambda_o + C$, esto es, la energía de reorganización ($\lambda_i + \lambda_o$) para el proceso de transferencia de carga más un término que incluye la contribución de la energía de solvatación. La aplicación del modelo de estados diabáticos basado en el formalismo de Mulliken-Hush a los sistemas bi y trinucleares estudiados en esta tesis sugiere que la contribución interna a la energía de reorganización λ_i en este proceso debería ser del orden de 6000 cm^{-1} . Si se desprecia la contribución externa a la energía de reorganización (λ_o) es posible establecer ese valor como una estimación a la energía de la transición a menos de los efectos de solvatación incluidos en el término C , con lo que se espera que, de tener intensidad apreciable, la banda correspondiente a este proceso de transferencia de carga aparezca en la región NIR del espectro electromagnético. El arreglo experimental utilizado sólo permitió explorar la región comprendida hasta 1100 nm sin observar señales de esta transición, por lo que en el futuro se espera poder extender estos estudios hacia menores energías en el infrarrojo cercano.

Los argumentos planteados posicionan a la banda observada a 499 nm en el espectro UV-vis de 7^{5+} como candidata a ser asignada a la transferencia de carga del fragmento Ru diciano central al grupo $\{\text{RuNO}\}^6$ terminal y esta asignación está sustentada además por el hecho de que la energía de esta absorción es comparable a la que se observa en la transición análoga en especies relacionadas como 4^{3+} (555 nm) y 6^{4+} (501 nm).

El espectro de la especie 7^{4+} sólo presenta las típicas bandas intensas en la región UV que son características del fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$. La ausencia de absorciones en la región visible podría en principio interpretarse como una consecuencia de haber reducido el fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$, que en 7^{5+} se comportaba como la parte aceptora en la transferencia de carga desde el fragmento donador $\{(\text{NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CN})\}$ central.

Resulta interesante notar la semejanza de la especie 7^{5+} ($\{\text{RuNO}\}^6\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$) con un compuesto de valencia mixta en el que los fragmentos terminales difieren en un electrón. Hecha esta analogía con una especie de valencia mixta, al igual que en estos casos, los potenciales redox en 7^{6+} podrían ser utilizados como una aproximación para la evaluación del acoplamiento entre centros. Los dos procesos redox que llevan desde la especie 7^{4+} ($\{\text{RuNO}\}^7\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$) a la especie 7^{6+} ($\{\text{RuNO}\}^6\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-}\{\text{RuNO}\}^6$) están separados por 70 mV (Sección 4.8), lo que de acuerdo a la Ecuación 4.13 se traduce en una constante de comproporción $K_c \approx 15$.



$$K_c = \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E\right) \cong 10^{16.91\Delta E} \quad (4.13)$$

Para complejos de Clase I y II, el valor de K_c es bajo, generalmente menor que 10^3 . El valor obtenido para 7^{5+} sugiere un muy bajo grado de interacción a distancia.

4.10 Conclusiones

En vista del análisis de la espectroscopia electrónica en 7^{6+} , la banda de absorción observada en el espectro UV-vis se asigna a procesos de transferencia de carga desde un orbital donador, centrado fundamentalmente en el fragmento diciano central, hasta un orbital molecular aceptor localizado esencialmente sobre los dos extremos nitrosilados. El ajuste de los perfiles de absorción por medio del modelo de tres estados sugiere una interacción moderada entre centros con valores de acoplamiento electrónico similares a los encontrados para las especies relacionadas 4^{3+} y 6^{4+} .

La realización de experimentos de electroquímica permitió la exploración de los estados redox accesibles por reducción, 7^{5+} y 7^{4+} .

Al igual que el espectro de EPR observado en 6^{3+} , el determinado en el caso de 7^{5+} muestra el típico patrón de señales de los sistemas $\{\text{RuNO}\}^7$. Los cálculos de densidad de spin por DFT acompañan la evidencia experimental dada por la espectroscopia EPR indicando que la densidad de spin se concentra principalmente sobre uno de los fragmentos terminales. El espectro de EPR de la especie 7^{4+} resulta indistinguible del correspondiente a 7^{5+} . El patrón de señales observado señala que en 7^{4+} la comunicación entre spins es débil y que la descripción que mejor se adapta a los hechos experimentales es la de dos centros $\{\text{RuNO}\}^7$ magnéticamente desacoplados.

Si se considera a la especie 7^{5+} como un compuesto de valencia mixta atípico, el análisis de su espectroscopia electrónica en términos de la ecuación que vincula la energía de una transición con la diferencia de potenciales redox entre donador y aceptor, sugiere que, de tener intensidad apreciable, la banda de transferencia de carga entre los centros terminales debería observarse a valores de energía correspondientes al infrarrojo cercano. Debido a limitaciones en el arreglo experimental utilizado sólo fue posible extenderse en la búsqueda de esta banda hasta valores de longitud de onda de 1100 nm, por lo que su localización se deja planteada como un desafío a futuro.

El análisis comparado de las reactividades electrofílicas del NO^+ coordinado en las especies 6^{4+} , 8^{4+} y 7^{6+} indica una reactividad creciente en ese mismo orden, que puede interpretarse en términos de la cada vez mayor aptitud aceptora que tiene el fragmento terminal que distingue a cada una de estas tres especies ($\{\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+ < \{(\text{O}_2\text{N})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^+ < \{(\text{ON})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}^{3+}$). Esos hechos permiten afirmar que la reactividad electrofílica del NO^+ coordinado en estos arreglos trinucleares puenteados por cianuro es un marcador sensible a modificaciones en la posición terminal remota, indicando cierto grado de comunicación electrónica.

4.11 Sección experimental

4.11.1 Preparación de los compuestos

4.11.1.1 Materiales y métodos

El compuesto *trans*- $[\text{ClRu}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (10^{2+}) se preparó siguiendo los lineamientos sintéticos reportados en la Referencia 23. La purificación de este compuesto se realizó por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra activada (150 mesh, 58Å, Sigma-Aldrich Co) como soporte cromatográfico. Los precursores sintéticos que conducen a 10^{2+} se prepararon en base a los procedimientos descritos en la Secciones Experimentales co-

rrespondientes a los Capítulos 1 y 2 de esta tesis. Todos los solventes que se utilizaron fueron de calidad analítica y cuando fue necesario se secaron siguiendo técnicas estándar.⁸⁷ En las situaciones en las que se requirió el uso de solventes orgánicos libres de oxígeno, la degasificación se hizo por “freeze-pump-thaw”.¹²⁴

Para la caracterización de los compuestos sintetizados se utilizó el siguiente instrumental:

Los datos correspondientes al microanálisis de C, H y N se obtuvieron con un analizador Carlo Erba EA 1108.

Los espectros UV-vis se registraron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453.

Las medidas de espectroscopia IR se hicieron en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet AVATAR 320.

La adquisición de los espectros de RMN-¹H y ¹³C se realizó con un espectrómetro Bruker AM 500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ¹H. En el caso de las señales de los protones piridínicos se informa sólo la multiplicidad que surge de los acoplamientos más grandes. Los espectros de RMN-¹H se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados.⁸⁸

Para el caso del compuesto **7⁶⁺** que ha sido sintetizado y aislado por primera vez durante el desarrollo de este trabajo de tesis se incluye la caracterización básica completa (Microanálisis y espectroscopias RMN-¹H/¹³C, IR y UV-vis). En el caso del compuesto **10²⁺** cuya síntesis se basó en un procedimiento previamente publicado, sólo se incluyen algunos datos que suplementan la información preexistente, la cual puede ser consultada en la literatura citada.

4.11.1.2 Síntesis

4.11.1.2.1 Síntesis de *trans*-[CIRu^{II}(py)₄(μ-NC)Ru^{II}(py)₄(μ-CN)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆)₂ (**10²⁺**)

Este compuesto se preparó en base a un procedimiento sintético reportado en la literatura por Coe y colaboradores.²³ Se pesan 199.6 mg (0.258 mmol) de *trans*-[RuCl(py)₄(NO)](PF₆)₂ y 17,2 mg (0.265 mmol) de NaN₃ los cuales se disuelven en 6 mL de acetona previamente desoxigenada. Se deja reaccionar con agitación y al abrigo de la luz durante 1 hora. Al cabo de este tiempo se agrega una solución de *trans*-Ru(CN)₂(py)₄ preparada por disolución de 61.5 mg (0.131 mmol) de este compuesto en 3 mL de acetona desoxigenada. Esta mezcla de reacción se agita en atmósfera inerte durante 6 días a temperatura ambiente y protegida de la luz. A continuación, el agregado de 50 mL de agua destilada induce la precipitación de un sólido impuro color amarillo mostaza. Este producto se recoge por filtración, se lava con agua y se seca. Para su purificación se lo disuelve en la mínima cantidad de acetona y se lo pasa por una columna cromatográfica de

alúmina neutra de 15 cm de largo x 2 cm de diámetro empacada con acetona. La columna se desarrolla con este mismo solvente y el compuesto de interés eluye en el frente mientras que las impurezas quedan retenidas en el origen de siembra como una banda marrón verdosa. Luego de eliminar el solvente y de secar al vacío se obtienen 98 mg (0.059 mmol) de un sólido de color amarillo dorado. Rendimiento: 45 %

RMN-¹H: δ_{H} (CD₃CN): 8.24 (16H, d, H^{2,6} x 8), 8.01 (8H, d, H^{2,6} x 4), 7.79 (4H, t, H⁴ x 4), 7.77 (8H, t, H⁴ x 8), 7.03 (16H, t, H^{3,5} x 8), 6.90 (8H, t, H^{3,5} x 4).

4.11.1.2.2 Síntesis de *trans*-[(ON)Ru^{II}(py)₄(μ -NC)Ru^{II}(py)₄(μ -CN)Ru^{II}(py)₄(NO)](PF₆)₆ (7⁶⁺)

Se desoxigenan 85 mL de agua destilada por burbujeo de argón durante 20 minutos y se agregan 218 mg (3.16 mmol) de NaNO₂ y 98 mg (0.059 mmol) de *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ -NC)Ru^{II}(py)₄(μ -CN)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆)₂. La suspensión obtenida se mantiene en agitación constante y protegida de la luz durante una semana a temperatura ambiente. Al cabo de ese tiempo, se filtra por medio de una membrana de acetato de celulosa de 0.45 μ m con el fin de remover un sólido amarillo identificado como *trans*-[ClRu^{II}(py)₄(μ -NC)Ru^{II}(py)₄(μ -CN)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆)₂ (10²⁺) que queda sin reaccionar. Se reduce el volumen de las aguas madres hasta aproximadamente 20 mL observándose la aparición de un sólido amarillo. La suspensión así obtenida se acidifica con 2.4 mL de HPF₆ 60% (p/p) en agua manteniendo a 0 °C en baño de hielo. Inmediatamente se observa la precipitación de un sólido oscuro. El sólido se recoge por filtración, se lava con agua helada y se seca en vacío. Para su purificación, se disuelve en la mínima cantidad de acetonitrilo y se recrystaliza por difusión lenta de éter etílico a temperatura ambiente y en oscuridad. Esta operación se repite dos veces. El sólido se separa del sobrenadante por decantación, se lava con éter etílico y se seca en desecador al vacío obteniéndose una masa final de 13 mg (0.006 mmol) de producto puro. Rendimiento: 10 %

Análisis elemental Calculado para C₆₂H₆₀ClF₃₆N₁₆O₂P₆Ru₃·2H₂O (PM = 2270.27 g · mol⁻¹): C, 32.80; H, 2.84; N, 9.87; Experimental: C, 32.7; H, 2.6; N, 9.2.

RMN-¹H: δ_{H} (CD₃CN): 8.34 (8H, t, H⁴ x 8), 8.04 (16H, d, H^{2,6} x 8), 8.02 (4H, t, H⁴ x 4), 7.77 (8H, d, H^{2,6} x 4), 7.60 (16H, t, H^{3,5} x 8), 7.14 (8H, t, H^{3,5} x 4). RMN-¹³C: δ_{C} (CD₃CN): 158.38 (C^{2,6}), 155.36 (C^{2,6}), 144.85 (C⁴), 140.11 (C⁴), 130.61 (C^{3,5}), 128.50 (C^{3,5}). Los átomos indicados con números primados corresponden a las piridinas de los fragmentos terminales {(NC)Ru(py)₄(NO)}.

FTIR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2028 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}} = 1929 \text{ cm}^{-1}$. UV-vis (CH₃CN): 259 nm (35500 M⁻¹cm⁻¹), 303 nm (12700 M⁻¹cm⁻¹), 474 nm (9740 M⁻¹cm⁻¹).

4.11.2 Medidas espectroscópicas

4.11.2.1 Espectroscopia RMN

Los espectros de RMN se midieron en un espectrómetro Bruker AM500 con una frecuencia de operación de 500.13 MHz para ^1H y utilizando una sonda equipada con gradientes de campo magnético en el eje z . Todos los datos se registraron a una temperatura de 298 K en tubos de 5.00 mm de diámetro interno y se referenciaron con respecto a TMS, utilizando como estándar interno las señales residuales de los solventes deuterados.⁸⁸ La concentración de los compuestos 10^{2+} y 7^{6+} fue *ca.* 10 mM. Los solventes deuterados utilizados se compraron a Sigma-Aldrich Co. En todos los casos los espectros de RMN 1D se procesaron con el programa comercial TopSpin, versión 2.0.b (Bruker).

4.11.2.2 Espectroscopia vibracional

Las medidas de espectroscopia IR se realizaron en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro Thermo Nicolet AVATAR 320.

4.11.2.3 Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos se registraron en espectrofotómetros de arreglo de diodos Hewlett Packard HP8453 (rango 190–1100 nm) o HP8452A (rango 190–820 nm), según sus disponibilidades. En todos los casos se utilizaron cubetas de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico. El acetonitrilo utilizado como solvente se secó de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura.⁸⁷ Para las medidas de la especie 7^{6+} en solución acuosa se utilizó agua monodestilada acidificada convenientemente (HCl 0.01 M) con el fin de reprimir la conversión ácido-base de esta especie a las formas nitro- derivadas 8^{4+} y 9^{2+} (Véase la Sección 4.7)

4.11.2.4 Espectroscopia EPR

Las medidas de EPR fueron hechas en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Stuttgart, Alemania. Para la determinación del espectro de EPR de la especie 7^{5+} se preparó una solución de 7^{6+} en $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M TBAPF}_6$ y se redujo electroquímicamente durante 5 minutos a temperatura ambiente en una celda capilar de dos electrodos,¹⁴¹ dando lugar a una solución de la especie reducida 7^{5+} . El espectro se registró en una solución congelada a 110 K con un espectrómetro Bruker ESP 300 equipado con un gaussímetro Bruker ER 35M y un contador de microondas Hewlett Packard HP5350B. En el caso de 7^{4+} se siguió el mismo procedimiento. La simula-

ción de los espectros de EPR se realizó utilizando la rutina EasySpin escrita para Matlab por Stoll y colaboradores.¹⁴²

4.11.3 Modelo de tres estados para el análisis de la espectroscopia DACT. Definición de las variables

El análisis de los perfiles de absorción se realizó en base a un modelo inspirado en el formalismo de Mulliken-Hush presentado para el caso de dos estados en el Capítulo 2 (Sección 2.6) y extendido a tres estados en el Capítulo 3 (Sección 3.5.1). El Hamiltoniano de este modelo en la base de las funciones de onda diabáticas viene dado por:

$$\hat{H}_{\text{diabático}}(q_1, q_2) = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left[\left(q_1 - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right] & H_{12} & H_{13} \\ H_{12} & \Delta E_{12} + \lambda_2 \left[(q_1 - 1)^2 + q_2^2 \right] & H_{23} \\ H_{13} & H_{23} & \Delta E_{13} + \lambda_3 \left[q_1^2 + q_2^2 \right] \end{bmatrix}$$

En donde los estados 1, 2 y 3 quedan definidos según la Figura 4.22

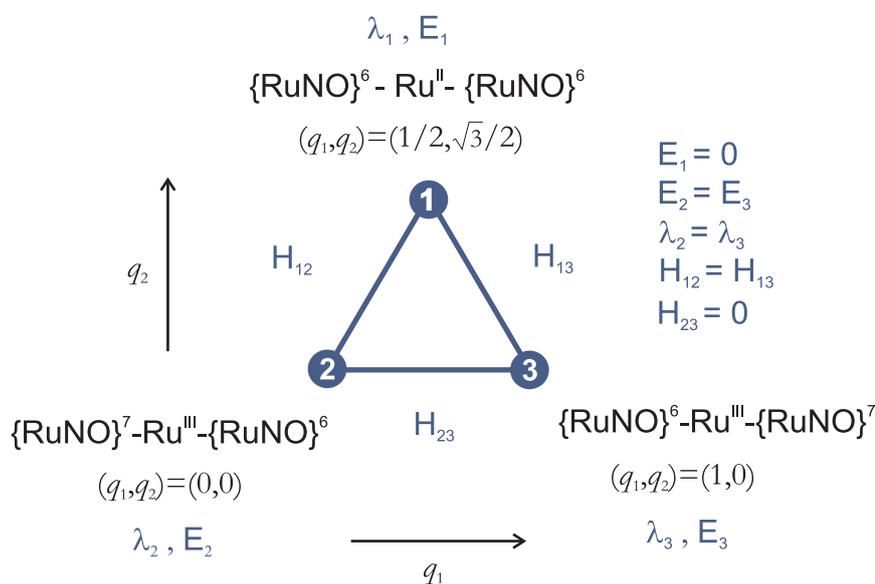


Figura 4.22. Definición de los estados diabáticos del modelo para 7⁶⁺

Como estimación de la distancia r_{DA} se utilizó la diferencia geométrica en la posición de los centroides de los orbitales involucrados en la transición electrónica (6.90 Å) obtenida por cálculos DFT.¹¹⁹

4.11.4 Reactividad electrofílica de 7^{6+}

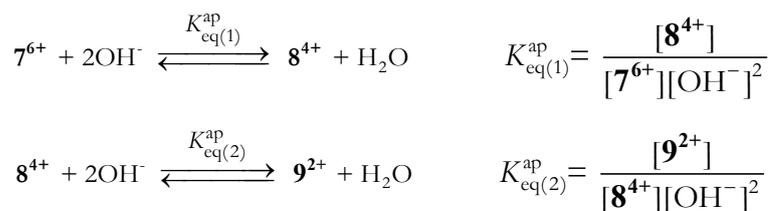
4.11.4.1 Efecto de la presencia de dos sitios reactivos equivalentes en las constantes de equilibrio y cinéticas observadas

Las constantes de equilibrio y cinéticas que se observan en las determinaciones experimentales son en realidad constantes “aparentes” que reflejan, además de las propiedades termodinámicas y cinéticas intrínsecas del sistema, el hecho de que la especie 7^{6+} tiene dos grupos NO^+ equivalentes en donde puede producirse el ataque nucleofílico de OH^- .

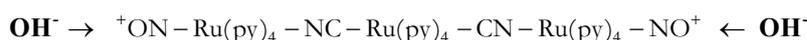
La correcta evaluación y análisis de los resultados exige por lo tanto que estos efectos sean tenidos en cuenta.

–Deducción de la relación entre las constantes de equilibrio “aparentes” ($K_{\text{eq}(1)}^{\text{ap}}$, $K_{\text{eq}(2)}^{\text{ap}}$) y las constantes de equilibrio $K_{\text{eq}(1)}$, $K_{\text{eq}(2)}$ (Ecuaciones 4.3 y 4.4)

La reacción de 7^{6+} con OH^- para dar 9^{2+} como producto final ocurre a través de los siguientes procesos de equilibrio consecutivos:



Si se tiene en cuenta que el ataque nucleofílico de OH^- a 7^{6+} puede ocurrir en ambos extremos de la molécula:



Los equilibrios antes descritos pueden reescribirse como:



$$K_{\text{eq}(1),a} = \frac{[8_a^{4+}]}{[7^{6+}][\text{OH}^-]^2}; K_{\text{eq}(1),b} = \frac{[8_b^{4+}]}{[7^{6+}][\text{OH}^-]^2}; K_{\text{eq}(2),a} = \frac{[9^{2+}]}{[8_a^{4+}][\text{OH}^-]^2}; K_{\text{eq}(2),b} = \frac{[9^{2+}]}{[8_b^{4+}][\text{OH}^-]^2}$$

en donde 8_a^{4+} y 8_b^{4+} representan los dos productos posibles dependiendo en cual de los dos extremos de la molécula se haya producido la adición de OH^- .

Dado que

$$[\mathbf{8}_a^{4+}] + [\mathbf{8}_b^{4+}] = [\mathbf{8}^{4+}]$$

y que la formación de ambos productos es igualmente probable

$$[\mathbf{8}_a^{4+}] = [\mathbf{8}_b^{4+}]$$

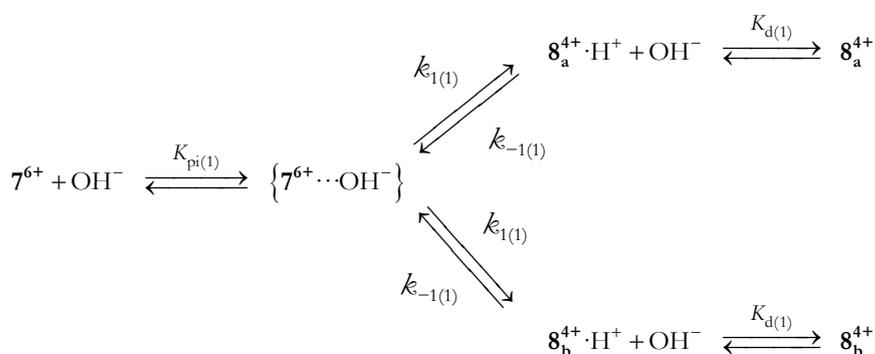
es posible demostrar que

$$K_{\text{eq}(1)} = \frac{K_{\text{eq}(1)}^{\text{ap}}}{2}$$

$$K_{\text{eq}(2)} = 2K_{\text{eq}(2)}^{\text{ap}}$$

–Deducción de la relación entre las constantes cinéticas “aparentes” ($k_{\text{obs}(1)}^{\text{ap}}$, $k_{\text{obs}(2)}^{\text{ap}}$) y las constantes cinéticas $k_{1(1)}$ y $k_{1(2)}$ (Ecuaciones 4.7 y 4.8)

Teniendo en cuenta las mismas consideraciones hechas sobre la hipotética formación de dos productos posibles ($\mathbf{8}_a^{4+}$ y $\mathbf{8}_b^{4+}$) como consecuencia del ataque nucleofílico de OH^- sobre uno u otro grupo NO^+ en $\mathbf{7}^{6+}$, es factible plantear el siguiente esquema cinético para el paso de equilibrio (1) dado en la Ecuación 4.1



En este esquema está implícito que las constantes intrínsecas $k_{1(1)}$ y $k_{-1(1)}$ son iguales para los ataques nucleofílicos por ambos extremos de la molécula y que tanto la formación del par iónico como la deprotonación del ácido nitroso coordinado son tratados como pasos que equilibran instantáneamente en la escala de tiempo de la adición nucleofílica.

La solución del sistema de ecuaciones diferenciales para este esquema lleva a una ley de velocidad para la conversión de $\mathbf{7}^{6+}$ en $\mathbf{8}^{4+}$ dado por:

$$v_{(1)} = \left(\frac{2k_{1(1)}K_{pi(1)}[\text{OH}^-]}{1 + K_{pi(1)}[\text{OH}^-]} + \frac{k_{2(1)}}{1 + K_{d(1)}[\text{OH}^-]} \right) [7^{6+}]$$

En las condiciones de trabajo, $K_{pi(1)} [\text{OH}^-] \ll 1$ y $K_{d(1)} [\text{OH}^-] \gg 1$, con lo que la expresión se reduce a:

$$v_{(1)} = 2k_{1(1)}K_{pi(1)}[\text{OH}^-][7^{6+}]$$

en donde el producto de constantes $2k_{1(1)}K_{pi(1)}$ es lo que se ha dado en llamar $k_{obs(1)}^{ap}$ en la Ecuación 4.5, con lo que

$$2k_{1(1)}K_{pi(1)} = k_{obs(1)}^{ap}$$

En el caso del proceso de conversión ácido base de 8^{4+} en 9^{2+} , el esquema cinético es idéntico al que corresponde a una especie en donde hay un único sitio reactivo, y por lo tanto su resolución conduce a una ley de velocidad que está de acuerdo con las ecuaciones introducidas en la Sección 1.7 del Capítulo 1, esto es:

$$v_{(2)} = k_{1(2)}K_{pi(2)}[\text{OH}^-][8^{4+}]$$

en donde

$$k_{1(2)}K_{pi(2)} = k_{obs(2)}^{ap}$$

4.11.4.2 Medidas de equilibrio

El procedimiento seguido en la determinación de las constantes de equilibrio K_{eq} para los dos procesos de adición nucleofílica sucesiva de OH^- a 7^{6+} fue el que se describe a continuación.

Se prepararon soluciones de pH regulado a valores de 2.00, 3.75, 4.00, 4.25, 4.50, 4.75, 5.00, 5.25, 5.50, 5.75, 6.00, 6.25, 6.50, 6.75, 7.00, 7.25 y 7.75, todas ellas a una fuerza iónica $I = 1$ M NaCl. Se utilizaron buffers basados en los pares ácido-base $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($3.75 \leq \text{pH} \leq 5.75$) y $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($6.00 \text{ pH} \leq 7.75$) a una concentración 0.33 M. Para el caso de $\text{pH} = 2.00$ se utilizó una solución 0.01 M HCl ($I = 1$ M NaCl)

Se cargaron 16 tubos de vidrio con una capacidad aproximada de 10 mL y provistos de tapa a rosca con:

1920 μL de cada una de las soluciones buffer de pH conocido.

10 μL de una solución de NaNO_2 0.5 M

70 μL de una solución 6.1×10^{-4} M de 7^{6+} preparada en HCl 0.01 M ($I = 1$ M NaCl)

Volumen total = 2000 μL

El agregado de la solución de NaNO_2 tiene por finalidad reprimir la eventual disociación de NO_2^- en las especie nitro que se forman a partir de 7^{6+} como consecuencia de la reacción ácido-base.

Las soluciones se colocaron en un baño termostático (Lauda RC6) a (25.0 ± 0.1) °C y se dejaron equilibrar durante 24 hs. Luego de este tiempo se midió un espectro UV-vis y el pH de cada una de las soluciones. El blanco de absorbancia se midió sobre una solución de NaCl 1 M

Los tubos se dejaron en el baño termostático durante 48 hs más y se volvió a repetir la medición de espectros y de pH con el fin de evaluar si las primeras 24 hs de equilibrio fueron suficientes. No se observaron cambios espectrales respecto de la primera medición con lo cual se concluyó que las primeras 24 hs bastaron para que el sistema alcanzara el equilibrio.

Las espectros UV-vis se midieron utilizando una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8452A. La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL .

Los valores de las constantes de equilibrio para 7^{6+} se determinaron mediante el análisis factorial de los espectros UV-vis en función del pH.⁷⁴⁻⁷⁷

4.11.4.3 Medidas cinéticas

El estudio de la cinética de adición de OH^- al complejo 7^{6+} se realizó bajo condiciones de pseudo primer orden en complejo a una fuerza iónica $I = 1$ M (NaCl). Las soluciones a diferentes valores de $[\text{OH}^-]$ se prepararon mezclando volúmenes iguales de una solución *ca.* 3.31×10^{-5} M de 7^{6+} preparada en HCl 0.01 M, $I = 1$ M (NaCl) y de distintas soluciones buffer de pH adecuado preparadas utilizando los siguientes pares ácido/base de acuerdo al valor de pH a regular: $\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{B}(\text{OH})_3$ (pH = 8.50) y $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (pH = 7.78 y 6.63). En todos los casos la concentración de la solución buffer fue 0.33 M con una fuerza iónica $I = 1$ M (NaCl). Todas las soluciones se prepararon con agua monodestilada.

Los cambios espectrales en la región UV-vis que acompañan la reacción se siguieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8452A equipado con un portacubeta con agitación magnética que fue termostatizado a través de su conexión a un termostato Lauda RC6 ($\Delta T = \pm 0.1$ °C). La manipulación de las soluciones se realizó con pipetas automáticas Eppendorf Research 10–100 μL y 100–1000 μL . Se utilizó una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico provista de una tapa a rosca con septum. La temperatura se monitoreó *in situ* por medio de un elemento termistor conectado a un multímetro digital. La curva de calibración del mismo se realizó entre 15 y 47 °C utilizando como referencia un termómetro digital Lauda.

Las medidas cinéticas se realizaron siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Se carga la cubeta con 1.00 mL de solución buffer de un determinado pH y 1.00 mL de solución 0.01 M de HCl ($I = 1 \text{ M NaCl}$) y se coloca en el portacubetas. Se cierra la cubeta con una tapa con septum y se introduce el termistor a través del mismo. Se regula la temperatura del baño termostático de modo que el termistor sumergido dentro de la cubeta indique un valor de resistencia correspondiente a la temperatura deseada. Se deja estabilizar y se mide un blanco de reactivos. Se vacía la cubeta, se limpia, se seca y se carga con 1.00 mL de solución buffer. Se monta nuevamente en el portacubetas, se posiciona el termistor de modo que quede sumergido en el seno de la solución y se deja termostatar. Simultáneamente se colocan en el baño termostático dos tubos conteniendo la solución de la muestra a ser medida y una solución de HCl 0.01 M ($I = 1 \text{ M NaCl}$). Una vez termostatizadas ambas soluciones, se atempera el tip con el que se tomará la solución de complejo, cargando y descargando varias veces la solución de HCl 0.01 M termostatizada. Con el mismo tip se carga a continuación 1.00 mL de la solución del compuesto y se agrega rápidamente dentro de la cubeta conteniendo la solución buffer. Se coloca la tapa provista del termistor y simultáneamente se dispara la medición espectrofotométrica (se debe tener la precaución de posicionar el termistor de modo tal que esté sumergido dentro de la solución pero no interfiera en el paso óptico). Con este esquema de termostatización las dos soluciones mezcladas alcanzan la temperatura pautada en forma prácticamente instantánea.

Se toman espectros durante un lapso de tiempo correspondiente a por lo menos 3 veces el $t_{1/2}$ de la reacción, a intervalos tales que el número de espectros sea aproximadamente constante a lo largo de las distintas mediciones que forman parte de un mismo conjunto de experimentos. Finalizada la corrida cinética, se mide el pH de la solución y este valor es el que se tiene en cuenta en el análisis de los datos.

Las constantes de pseudo primer orden k_{OH} se determinaron por análisis factorial de los datos espectrofotométricos obtenidos utilizando simultáneamente todas las longitudes de onda en el rango UV-vis.⁷⁴⁻⁷⁷ Las constantes cinéticas de segundo orden se obtuvieron a partir de gráficos de k_{OH} vs. $[\text{OH}^-]$.

La estimación de los parámetros de activación (entalpías y entropías) se realizó a partir de las constantes de velocidad medidas a $\text{pH} = 6.46$, a cuatro temperaturas diferentes (25.0, 30.3, 35.2 y 39.9 °C) por ajuste de los datos experimentales a la relación funcional entre $\ln(k_{\text{OH}}/T)$ vs. $1/T$ establecida por la ecuación de Eyring.^{122,123}

4.11.4.4 Estimación de las constantes de formación de par iónico (K_{pi}) por medio del modelo de Eigen y Fuoss.

Las constantes de formación de par iónico fueron estimadas de acuerdo al modelo de Eigen y Fuoss.⁷³ En todos los casos se consideró una temperatura $T = 298$ K y una fuerza iónica $I = 1$ M, que son las condiciones en las que fueron realizadas las determinaciones experimentales de la cinética de adición de OH^- .

Los radios r_1 correspondientes a las especies 8^{4+} , 7^{6+} y OH^- se determinaron utilizando el mismo procedimiento que el empleado para las especies de los capítulos anteriores (Véanse las secciones 1.10.5.3 y 2.10.5.3) a partir del cálculo del volumen molecular por DFT. En la Tabla 4.13 se informan los parámetros del modelo utilizados en cada caso y los valores de K_{pi} obtenidos.

Tabla 4.13. Parámetros utilizados en el modelo de Eigen y Fuoss y valores de K_{pi} estimados ($I = 1$ M, $T = 298$ K)

especie	carga	Volumen DFT / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$r_1 / \text{Å}$	K_{pi} / M^{-1}
7^{6+}	+6	739	6.64	5.9 ± 0.2
8^{4+}	+4	686	6.48	3.7 ± 0.3
6^{4+}	+4	875	7.03	4.1 ± 0.2
OH^-	-1	18	1.91	

4.11.5 Propiedades electroquímicas de la especie 7^{6+}

4.11.5.1 Medidas de voltametría de onda cuadrada

Las medidas de voltametría de onda cuadrada se realizaron con un potenciostato TEQ-03 utilizando una celda estándar de tres electrodos⁹⁶ conformada por un electrodo de trabajo de carbono vítreo ($\varnothing = 3$ mm), un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Se utilizó como electrolito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) en concentración 0.1 M y como referencia interna se usó un electrodo de alambre de Ag y ferroceno.⁹⁷

El acetonitrilo y los reactivos utilizados como electrolito soporte son de origen comercial y se utilizaron sin purificación previa. La concentración de complejo fue *ca.* 1 mM. Las voltametrías se registraron normalmente a una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} con una amplitud de pulso de 25 mV, una frecuencia de 50 Hz y un escalón de 2 mV. Los potenciales redox informados están referenciados con respecto al electrodo de Ag/AgCl, 3 M NaCl (+0.21 V *vs.* NHE)

4.11.5.2 Medidas de espectroelectroquímica en la región UV-vis

Los experimentos de espectroelectroquímica se realizaron en la región UV-vis utilizando un espectrofotómetro Hewlett Packard HP 8453 (rango 190 – 1100 nm), un potenciostato TEQ-03 para el control del potencial aplicado y una celda construida a medida, compuesta por una cubeta de cuarzo de 1.00 cm de paso óptico y una camisa termostatizable.

Se hicieron determinaciones en acetonitrilo utilizando como electrolitos soporte TBAPF₆ 0.1 M. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de Pt y como electrodo de trabajo una malla del mismo metal. El electrodo de referencia fue de Ag/AgNO₃ (0.01M Ag⁺ en acetonitrilo). El sistema se mantuvo en condiciones anaeróbicas por medio del burbujeo constante de N₂(g) durante el transcurso del experimento, lo que garantiza la exclusión de aire además de proveer al sistema de la agitación mecánica necesaria para el establecimiento de condiciones de equilibrio. Dada la volatilidad del acetonitrilo se trabajó a -30 ± 1 °C con el fin de mantener constante el volumen de solución electrolizada. El control de la temperatura se hizo por medio de un termostato Lauda RC6 conectado a la camisa de refrigeración de la celda. Para evitar la condensación de humedad ambiente sobre el sistema como consecuencia de la baja temperatura, el arreglo experimental incluye un compartimiento diseñado a medida que se adapta exteriormente al portacubeta y que permite aislarlo por medio de un flujo constante de aire seco.

En un experimento de espectroelectroquímica típico se comenzó por electrolizar la solución a un potencial suficientemente alto como para garantizar la oxidación completa a la especie 7⁶⁺. A continuación se aplicó durante un corto período de tiempo un potencial suficientemente negativo como para inducir circulación de carga en el electrodo de trabajo. Luego de este tiempo, se interrumpe la electrólisis, se permite la homogeneización de la solución y simultáneamente se registran un espectro electrónico y el valor del potencial espontáneo (potencial a circuito abierto) de la solución. Esta secuencia de pasos se repite hasta alcanzar la reducción completa a la especie 7⁴⁺. La aplicación de este procedimiento en sentido inverso, es decir, en sentido anódico, permite verificar la reversibilidad del proceso.

Por medio del análisis factorial de los datos así obtenidos se obtuvieron los valores de potencial redox y los espectros electrónicos de todas las especies presentes en solución (7⁶⁺, 7⁵⁺ y 7⁴⁺).⁷⁴

⁷⁷ Este procedimiento consiste en un ajuste simultáneo a todas las longitudes de onda del espectro bajo la suposición de que las cuplas redox responden a la ecuación de Nernst.

4.11.6 Cálculos de estructura electrónica por DFT

4.11.6.1 Metodología general

Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron en base a la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y utilizando el programa comercial *Gaussian 03*.⁹⁴ En todos los casos se utilizó el funcional híbrido B3LYP y dependiendo del número total de electrones se utilizaron aproximaciones restringida o no restringida de las ecuaciones de Kohn-Sham. La base utilizada fue LanL2DZ, la cual incluye un potencial efectivo para átomos pesados que la convierte en una base adecuada para la predicción de geometrías en compuestos de coordinación que contienen metales de transición de la segunda y tercera serie de la Tabla Periódica. Se utilizaron criterios de convergencia de 10^{-8} en unidades atómicas, tanto para la energía como para la matriz de densidad. Para las optimizaciones de geometría en el vacío se usaron las opciones preestablecidas en el paquete *Gaussian 03*.

La visualización de los orbitales moleculares y de las densidades de spin se efectuó con los programas *GaussView 3.09* o *Molekel 4.3*.^{98,99} Las geometrías optimizadas por DFT se representaron utilizando el programa comercial Chem3D Ultra 10.0 (Cambridge Soft).

4.11.6.2 Cálculo de OM mediante la descomposición en fragmentos constitutivos

El procedimiento general se describe en la Sección 2.10.7.2 correspondiente al Capítulo 2.

Conclusiones generales

Se sintetizaron y caracterizaron compuestos bi y trinucleares lineales basados en la unidad estructural *trans*- $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\}$ en los que dos o tres de estos centros se vinculan mediante puentes de CN^- y al menos uno de ellos es un fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{NO})\}$.

La unidad $\{\text{RuNO}\}^6$ en estas especies puede comportarse como un aceptor dando lugar a una espectroscopia electrónica de transferencia de carga Donor-Aceptor muy rica, que puede interpretarse como una consecuencia directa de la interacción electrónica entre orbitales que constituyen un sistema π extendido a lo largo de los distintos centros que conforman la molécula.

La espectroscopia de transferencia de carga en estos sistemas no es el único indicador de comunicación electrónica dado que la presencia de la unidad $\{\text{RuNO}\}^6$, a través de su reactividad electrofílica, provee información adicional acerca de la estructura electrónica, demostrando ser un marcador sensible de la delocalización que tiene lugar como consecuencia de la interacción entre el donador y el aceptor, inclusive cuando ambas partes se ubican respectivamente en centros remotos.

Si bien la reactividad electrofílica del fragmento $\{\text{RuNO}\}^6$ aparece como uno de los marcadores de interacción más sensibles entre los estudiados, las frecuencias de estiramiento N–O en el grupo nitrosilo y C–N en el grupo cianuro puente también demostraron cierta sensibilidad, observándose un debilitamiento de estos enlaces como consecuencia de la delocalización electrónica a través del sistema π extendido que caracteriza la estructura electrónica de las especies estudiadas.

El análisis de los perfiles de absorción de las bandas DACT, en base a la aplicación de un modelo de estados diabáticos sugiere un grado de mezcla moderado. Sin embargo, las limitaciones del modelo no permitieron establecer diferencias cuantitativas entre los distintos casos explorados. La cantidad de parámetros involucrados en el Hamiltoniano del modelo se hace suficientemente grande como para dar lugar a problemas de sobreparametrización, surgiendo así la necesidad de contar con medidas experimentales independientes que permitan dar una estimación para alguno de estos parámetros. En este sentido se deja planteada como una perspectiva de trabajo a futuro, la utilización de la espectroscopia Raman intensificada por resonancia como herramienta experimental para la estimación de las energías de reorganización (λ) asociadas a la transferencia de carga en estos sistemas D-A, lo que permitirá acotar el número de parámetros asociados al modelo.

Referencias

- 1 Adams, C. J.; Connelly, N. G.; Goodwin, N. J.; Hayward, O. D.; Orpen, A. G.; Wood, A. J. *Dalton Transactions* **2006**, 3584.
- 2 Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Baraldo, L. M. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 6762.
- 3 Baraldo, L. M.; Forlano, P.; Parise, A. R.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219*, 881.
- 4 Bernhardt, P. V.; Bozoglian, F.; Macpherson, B. P.; Martinez, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1902.
- 5 Burewicz, A.; Haim, A. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 1611.
- 6 Macatangay, A. V.; Endicott, J. F. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 437.
- 7 Pfennig, B. W.; Fritchman, V. A.; Hayman, K. A. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 255.
- 8 Sheng, T. L.; Vahrenkamp, H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 1198.
- 9 Siddiqui, S.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 3101.
- 10 Vance, F. W.; Slone, R. V.; Stern, C. L.; Hupp, J. T. *Chemical Physics* **2000**, *253*, 313.
- 11 Rogez, G.; Riviere, E.; Mallah, T. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*, 283.
- 12 Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Rentschler, E.; Baraldo, L. M. *Dalton Transactions* **2006**, 948.
- 13 Beltran, L. M. C.; Long, J. R. *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 325.
- 14 Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Gudel, H. U.; Achim, C.; Dunbar, K. R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6766.
- 15 Marvaud, V.; Herrera, J. M.; Barilero, T.; Tuyeras, F.; Garde, R.; Scuiller, A.; Decroix, C.; Cantuel, M.; Desplanches, C. *Monatshefte Fur Chemie* **2003**, *134*, 149.
- 16 Toma, L. M.; Lescouezec, R.; Uriel, S.; Llusar, R.; Ruiz-Perez, C.; Vaissermann, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Transactions* **2007**, 3690.
- 17 Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 759.
- 18 Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Bortolini, O.; Scandola, F.; Harriman, A. *New Journal of Chemistry* **1996**, *20*, 731.
- 19 Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Scandola, F.; Bertolasi, V.; Gilli, G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1994**, 2391.
- 20 Bignozzi, C. A.; Schoonover, J. R.; Scandola, F. A supramolecular approach to light harvesting and sensitization of wide-bandgap semiconductors: Antenna effects and charge separation. In *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials*, 1997; Vol. 44, pp 1.
- 21 Roncaroli, F.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1930.

- 22 Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 593.
- 23 Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 3600.
- 24 Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D. *Inorganic Chemistry*. **2006**, *45*, 10595.
- 25 Bottomley, F. *Accounts of Chemical Research* **1978**, *11*, 158.
- 26 Bottomley, F. In *Reactions of Coordinated Ligands*; Braterman, P. S., Ed.; Plenum Publ. Corp.: New York, 1989; Vol. 2.
- 27 Bottomley, F.; Mukaida, M. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1982**, 1933.
- 28 Chevalier, A. A.; Gentil, L. A.; Olabe, J. A. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1991**, 1959.
- 29 Ford, P. C.; Laverman, L. E.; Lorkovic, I. M. *Advances in Inorganic Chemistry: Including Bioinorganic Studies, Vol 54* **2003**, *54*, 203.
- 30 Ford, P. C.; Lorkovic, I. M. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 993.
- 31 Lim, M. D.; Lorkovic, I. M.; Ford, P. C. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, *99*, 151.
- 32 Olabe, J. A.; Slep, L. D. Reactivity and Structure of Complexes of Small Molecules: Nitric and Nitrous Oxide. In *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*; Mc Cleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: Oxford, 2004; Vol. 1, pp 603.
- 33 Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal nitrosyls*; Oxford University Press: New York, 1992.
- 34 Barefield, E. K. *Inorganic Syntheses* **1975**, *16*, 220.
- 35 Denat, F.; Brandes, S.; Guillard, R. *Synlett* **2000**, 561.
- 36 Meunier, I.; Mishra, A. K.; Hanquet, B.; Cocolios, P.; Guillard, R. *Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie* **1995**, *73*, 685.
- 37 Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W. M.; Calligaris, M.; Sava, G.; Zorzet, S. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 4099.
- 38 Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1973**, 204.
- 39 Bodenhausen, G.; Ruben, D. J. *Chemical Physics Letters* **1980**, *69*, 185.
- 40 Aue, W. P.; Bartholdi, E.; Ernst, R. R. *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 2229.
- 41 Nagayama, K.; Kumar, A.; Wuthrich, K.; Ernst, R. R. *Journal of Magnetic Resonance* **1980**, *40*, 321.
- 42 Karplus, M. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 2870.
- 43 Karplus, M. *Journal of Chemical Physics* **1959**, *30*, 11.
- 44 Bosnich, B.; Poon, C. K.; Tobe, M. L. *Inorganic Chemistry* **1965**, *4*, 1102.
- 45 Macura, S.; Ernst, R. R. *Molecular Physics* **1980**, *41*, 95.
- 46 Neuhaus, D.; Williamson, M. P. *Neuhaus, D. and M. P. Williamson. the Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis. Xxii+522p. Vch Publishers, Inc.: New York, New York, USA; Vch Verlagsgesellschaft Mbb: Weinheim, West Germany. Illus* **1989**, XXII+522P.

- 47 Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*; 1st. ed.; McGraw-Hill: New York, 1989.
- 48 Westcott, B. L.; Enemark, J. H. Transition Metal Nitrosyls. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; Solomon, E. I., Lever, A. B. P., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1999; Vol. II, pp 403.
- 49 Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coordination Chemistry Reviews* **1974**, *13*, 339.
- 50 McCleverty, J. A. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 403.
- 51 Miranda, K. M. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 433.
- 52 Farmer, P. J.; Sulc, F. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, *99*, 166.
- 53 Lang, D. R.; Davis, J. A.; Lopes, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M. J. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2294.
- 54 Videla, M.; Jacinto, J. S.; Baggio, R.; Garland, M. T.; Singh, P.; Kaim, W.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry*. **2006**, *45*, 8608.
- 55 Serres, R. G.; Grapperhaus, C. A.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5138.
- 56 Roncaroli, F.; Ruggiero, M. E.; Franco, D. W.; Estiu, G. L.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5760.
- 57 Li, M.; Bonnet, D.; Bill, E.; Neese, F.; Weyhermuller, T.; Blum, N.; Sellman, D.; Wieghardt, K. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3444.
- 58 Li, J.; Noodleman, L.; Case, D. A. Electronic Structure Calculations with Applications to Transition Metal Complexes. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; Solomon, E. I., Lever, A. B. P., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1999; Vol. I, pp 661.
- 59 Tfouni, E.; Ferreira, K. Q.; Doro, F. G.; da Silva, R. S.; da Rocha, Z. N. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 405.
- 60 Poon, C. K.; Che, C. M. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1981**, 1336.
- 61 Zwickel, A. M.; Creutz, C. *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 2395.
- 62 Creutz, C.; Chou, M. H. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 2995.
- 63 Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1994**, *82*, 47.
- 64 Shin, Y. G. K.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 1104.
- 65 Shin, Y. K.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 8157.
- 66 Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7186.
- 67 Gomes, M. G.; Davanzo, C. U.; Silva, S. C.; Lopez, L. G. F.; Santos, P. S.; Franco, D. W. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, *4*, 601.

- 68 Borges, S. D. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Z-Schpector, J.; Silva, S. C.; Franco, D. W. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2670.
- 69 da Silva, R. S.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; Mann, B. E.; Tfouni, E. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *245*, 215.
- 70 da Silva, R. S.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3313.
- 71 Gorelsky, S. I.; da Silva, S. C.; Lever, A. B. P.; Franco, D. W. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *300*, 698.
- 72 Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 5890.
- 73 Fuoss, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 5059.
- 74 Malinowski, E. R. *Factor analysis in chemistry*; 3rd ed.; Wiley: New York, 2002.
- 75 Baraldo, L. M. Síntesis, Estructura y Propiedades Fisicoquímicas de Complejos Cianurados del Grupo 8, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 1994
- 76 Parise, A. R.; Pollak, S.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Anales De La Asociacion Quimica Argentina* **1995**, *83*, 211.
- 77 Slep, L. D. Síntesis, caracterización y propiedades de pentaciano(L)osmatos(II), Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 1999
- 78 Estrin, D. A.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Barja, B. C.; Olabe, J. A.; Paglieri, L.; Corongiu, G. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 3897.
- 79 Gonzalez-Lebrero, M. C.; Turjanski, A. G.; Olabe, J. A.; Estrin, D. A. *Journal of Molecular Modeling* **2001**, *7*, 201.
- 80 Ford, P.; Rudd, D. F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1187.
- 81 Bottomley, F.; Crawford, J. R. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1972**, 2145.
- 82 Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 57.
- 83 Gutmann, V. *Electrochimica Acta* **1976**, *21*, 661.
- 84 Hauser, C.; Glaser, T.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 4352.
- 85 Frantz, S.; Sarkar, B.; Sieger, M.; Kaim, W.; Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; Zalis, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2902.
- 86 McGarvey, B. R.; Ferro, A. A.; Tfouni, E.; Bezerra, C. W. B.; Bagatin, I.; Franco, D. W. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 3577.
- 87 Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*; 5th ed.; Butterworth/Heinemann: Amsterdam ; Boston, 2003.
- 88 Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512.

- 89 Hoye, T. R.; Hanson, P. R.; Vyvyan, J. R. *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 4096.
- 90 Billo, E. J.; Connolly, P. J.; Sardella, D. J.; Jasinski, J. P.; Butcher, R. J. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *230*, 19.
- 91 Bhacca, N. S.; Williams, D. H. *Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry; illustrations from the steroid field*; Holden-Day: San Francisco,, 1964.
- 92 Bystrov, V. F. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1976**, *10*, 41.
- 93 Ludvigsen, S.; Andersen, K. V.; Poulsen, F. M. *Journal of Molecular Biology* **1991**, *217*, 731.
- 94 Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A. *Gaussian 03, Rev. D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
- 95 Ball, M. C.; Norbury, A. H. *Physical Data for Inorganic Chemists*; Longman Group Limited: London, 1974.
- 96 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*; 2nd ed.; John Wiley: New York, 2000.
- 97 Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6713.
- 98 Dennington II, R. K., Todd; Millam, John; Eppinnett, Ken; Hovell, W. Lee; and Gilliland, Ray *GaussView 3.09*, Semichem, Inc, Shawnee Mission, KS, 2003
- 99 Portmann, S.; Luthi, H. P. *Chimia* **2000**, *54*, 766.
- 100 Roncaroli, F. Estructura electrónica y reactividad de nitrosilos en complejos de metales de transición, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2004
- 101 Kimura, T.; Sakurai, T.; Shima, M.; Togano, T.; Mukaida, M.; Nomura, T. *Inorganica Chimica Acta-Articles* **1983**, *69*, 135.
- 102 Nishimura, H.; Matsuzawa, H.; Togano, T.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; Bottomley, F. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 137.

- 103 Batterham, T. J. *NMR spectra of simple heterocycles*; Wiley: New York, 1973.
- 104 Alzamil, N. S.; Evans, E. H. M.; Gillard, R. D.; James, D. W.; Jenkins, T. E.; Lancashire, R. J.; Williams, P. A. *Polyhedron* **1982**, *1*, 525.
- 105 Veal, J. T.; Hodgson, D. J. *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 1420.
- 106 Sheng, T.; Vahrenkamp, H. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 1739.
- 107 Cotton, F. A. *Chemical applications of group theory*; 3rd ed.; Wiley: New York, 1990.
- 108 Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 2915.
- 109 Waldhor, E.; Kaim, W.; Olabe, J. A.; Slep, L. D.; Fiedler, J. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2969.
- 110 Hamra, O. Y.; Slep, L. D.; Olabe, J. A.; Estrin, D. A. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2033.
- 111 Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6327.
- 112 Estrin, D. A.; Hamra, O. Y.; Paglieri, L.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6832.
- 113 Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 61.
- 114 Creutz, C. *Progress in Inorganic Chemistry* **1983**, *30*, 1.
- 115 Hush, N. S. *Progress in Inorganic Chemistry* **1967**, *8*, 391.
- 116 Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochimica Et Biophysica Acta* **1985**, *811*, 265.
- 117 Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Albores, P.; Baraldo, L. M. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 2416.
- 118 Solomon, E. I.; Lever, A. B. P. *Inorganic electronic structure and spectroscopy*; Wiley: New York, 1999.
- 119 Mulliken, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 811.
- 120 Laidlaw, W. M.; Denning, R. G. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2337.
- 121 Cutin, E. H.; Katz, N. E. *Polyhedron* **1993**, *12*, 955.
- 122 Evans, M. G.; Polanyi, M. *Transactions of the Faraday Society* **1935**, *31*, 0875.
- 123 Eyring, H. *Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 107.
- 124 Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The manipulation of air-sensitive compounds*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1986.
- 125 *SHELXTL versión 5*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1994
- 126 Sheldrick, G. M. *SHELXL97*, University of Goettingen, Germany., Goettingen, 1997
- 127 Krejčík, M.; Danek, M.; Hartl, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, *317*, 179.
- 128 Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 361.
- 129 Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 155.
- 130 Brown, C. A.; Pavlosky, M. A.; Westre, T. E.; Zhang, Y.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 715.

- 131 Callahan, R. W.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 574.
- 132 Chanda, N.; Mobin, S. M.; Puranik, V. G.; Datta, A.; Niemeyer, M.; Lahiri, G. K. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 1056.
- 133 Chanda, N.; Paul, D.; Kar, S.; Mobin, S. M.; Datta, A.; Puranik, V. G.; Rao, K. K.; Lahiri, G. K. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3499.
- 134 Mondal, B.; Paul, H.; Puranik, V. G.; Lahiri, G. K. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 481.
- 135 Sarkar, S.; Sarkar, B.; Chanda, N.; Kar, S.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6092.
- 136 Sellmann, D.; Blum, N.; Heinemann, F. W.; Hess, B. A. *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7*, 1874.
- 137 Wanat, A.; Schnepf, T.; Stochel, G.; van Eldik, R.; Bill, E.; Wieghardt, K. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4.
- 138 Wanner, M.; Scheiring, T.; Kaim, W.; Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Zalis, S.; Baerends, E. J. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5704.
- 139 Westre, T. E.; Diccico, A.; Filipponi, A.; Natoli, C. R.; Hedman, B.; Solomon, E. I.; Hodgson, K. O. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6757.
- 140 Keene, F. R.; Salmon, D. J.; Walsh, J. L.; Abruna, H. D.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 1896.
- 141 Kaim, W.; Ernst, S.; Kasack, V. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 173.
- 142 Stoll, S.; Schweiger, A. *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *178*, 42.
- 143 Winkler, J. R.; Creutz, C.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3470.
- 144 Lever, A. B. P. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1271.