

Tesis Doctoral

Acoplamiento electrónico en compuestos de valencia mixta del grupo VIII, puenteados por cianuro

Rossi, Melina Brenda

2011

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rossi, Melina Brenda. (2011). Acoplamiento electrónico en compuestos de valencia mixta del grupo VIII, puenteados por cianuro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Rossi, Melina Brenda. "Acoplamiento electrónico en compuestos de valencia mixta del grupo VIII, puenteados por cianuro". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2011.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Acoplamiento electrónico en compuestos de valencia mixta del Grupo VIII, puenteados por cianuro

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

Melina Brenda Rossi

Director de Tesis: Dr. Luis M. Baraldo Victorica
Buenos Aires, 2011

Allá a lo lejos, están las estrellas...inalcanzables...a veces. Pero también hay estrellas al alcance de nuestras manos que, como al descuido, las podemos tomar. Y hay sueños tan lejanos y cercanos como las estrellas. Hay gente como la roca, dura y con filo. Algunas, con su dureza, nos impulsan a sacar lo que guardamos dentro. Otras, con su desánimo, creen alejarnos del camino que un día emprendimos con el morral lleno de ilusión. Por esa gente, por la que funda y batalla; por la que une y confía; por la que sueña y es estrella, que con su luz ilumina nuestro camino; por la que, aún al caer, ríe y es fuerza y germen; por la que ama la obra pequeña y la obra grande, vamos al mundo regalando esperanza, empeño y esfuerzo, con los sueños y las estrellas en el hueco de nuestras manos.

Yuniesky García Herrera - La Habana - Cuba

A Luis, no sólo por ser mi director de tesis y enseñarme a enfrentar a la ciencia con perseverancia y entusiasmo, sino también por ser un gran maestro y saber transmitir su sabiduría, con ahínco y pasión. Por confiar en mí, todos y cada uno de los días que compartí con él. Por ser una gran persona, que me acompañó durante toda esta etapa de formación, no sólo como educador sino, también, como un padre.

A Pablo, por ser mi compañero del labo de todos los días. Por ser un gran amigo. Por sus valores, por su apoyo incondicional, sin esperar nada a cambio. Por todas las buenas charlas y “discusiones” que hemos compartido. Por la infinita paciencia y por saber tolerar mis pesares, al sentirme frustrada ante resultados no tan positivos. Por enseñarme tanto de química, pero, por sobre todas las cosas, por acompañarme, escucharme, compartir tantos momentos y enseñarme a ser mejor persona.

A Martín, por haber sido un gran compañero desde el primer momento en el que ingresé al grupo. Por estar siempre predispuesto a la ayuda. Por creer en mis valores. Por los buenos diálogos que hemos compartido y por escucharme, cuando hizo falta.

A Leo, por haberme escuchado tantas veces, sin siquiera tener que pedirselo. Por sus buenos consejos y por ser una gran persona. Por las varias veces que lo molesté para hacerle consultas acerca de Cobalt.

A Fabio, por ser mi consejero de estudios y estar muy bien predispuesto al diálogo, ante mis inquietudes e incertidumbres. Por siempre enseñarme algo, a la hora de corregirme los informes de avance. Por los cálidos almuerzos que compartí con él. Por ser un gran docente. Por sus grandes valores, los cuales, sin premeditarlo, supo transmitir en cada uno de sus comentarios y relatos.

A los chicos del labo T4: Ale, Germán, Rolo, Bruno, Daní, Pablo V., Rocío. Por acompañarme en toda o parte de esta etapa. En mis buenos y malos momentos. Por la buena predisposición para todo. Por ayudarme a despejarme y levantarme el ánimo, en aquellos momentos en los que me sentí abatida por la ciencia.

A los chicos del labo T3 y T26: Marian, Flor, Andi, Marie, Guido, Mari, Nico, Juan y Ari. Por los agradables y divertidos almuerzos que compartimos todos los días.

A Marian, por haber podido disfrutar tenerla de compañera en todos los ámbitos que fuera posible (compañera del labo de al lado, compañera en docencia, compañera de cursada y hasta como alumna) y siempre estar con una sonrisa a flor de piel. Por ser una amiga con la que pude hablar de lo que fuera y siempre encontrar un punto de encuentro.

A Flor, por ser tan buena persona y siempre estar con muy buena predisposición para ayudar.

A Dani, por ser mi compañerita y el apoyo femenino, a la hora de "defenderse" de la banda masculina del T4. Por los varios diálogos lindos que hemos compartido y también por estar presente, aún a la distancia, en este último período.

A Vinco, por pensar en mí y convocarme al grupo de Luis, para iniciarme en este largo camino de la ciencia. Por creer en mí y siempre mostrarse interesado por saber de mis avances.

Al Vasco, por ser uno de mis primeros docentes de la carrera, de gran influencia en el camino que terminé optando. Por saber transmitir todos sus conocimientos, sin privarse de nada.

A todos los que fueron mis docentes, por haber cumplido con su rol con gran convicción y creer tanto en lo que hacen, día a día. Por enseñarme lo importante e interesante que es saber hacerse preguntas.

A mis compañeros de cursada, con los que he podido compartir muy lindos momentos, dentro y fuera de la facu.

A mi amigo Juan, por los lindos encuentros, dentro y fuera del INQUIMAE. Por la linda amistad que tenemos. Por su buena predisposición para escucharme. Por los buenos momentos que compartimos, en Alemania.

A Andrea y Alejandra, por la gran ayuda que me han brindado en cuestiones burocráticas, con tanta calidez y buena voluntad.

A mis alumnos, quienes me impulsaron, día a día, a querer mejorarme en esta gran tarea de saber enseñar.

A la Universidad de Buenos Aires, por haberme dado la oportunidad de formarme en mis distintas etapas académicas, y, hoy en día, sentirme orgullosa de haber estudiado en una universidad pública.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, al INQUIMAE y el DQIAyQF, por haberme permitido llevar adelante mis estudios y mi tesis doctoral.

A la DAAD, por haberme dado la posibilidad de ampliar el desarrollo de mi tesis doctoral en la Universidad de Stuttgart, Alemania.

Al Profesor Kaim, de la Universidad de Stuttgart, por haberme recibido gentilmente en su grupo de trabajo y haberme permitido ampliar mi proyecto de tesis.

A Carla, Pablo y Lucila (y Flor en camino), por recibirme tan cálidamente en su hogar, en Mainz, durante mi estadía en Alemania. Y por hacerme sentir como en casa.

A Orkan, por los increíbles diálogos que hemos compartido dentro y fuera de la Uni. Por haber contribuido a que mi estadía en Alemania resultara tanto más placentera y por haberme regalado su amistad.

A mis amigas Dani, Laura (ORT), Laura (Facu) y Silvina, por siempre estar ahí, acompañándome y alentándome. Por quererme y porque las quiero.

A Yuni, por ser mi amigo y ya adoptado hermano cubano. Por los hermosos momentos que compartimos en la isla. Por estar siempre deseoso de saber de mi y de mi progreso. Por ser una persona de valores intachables y por enseñarme a querer, cada día más, al pueblo cubano.

A Javi, por ser tan linda persona y un gran amigo. Por su apoyo incondicional. Por todas las rutinas y fondos que hemos compartido, en varios entrenamientos.

A la todos los 70/30, por siempre interesarse y preguntarme por mis avances. Por compartir conmigo un espacio de mucho placer, como lo es el deporte.

A Pablo y Euge, por su amistad y por acompañarme en este período, desde otro lugar, compartiendo travesías increíbles. Por ayudarme a descubrir y disfrutar de mi espíritu aventurero.

A todos los que se preocuparon por mí en esta última etapa y que siempre se interesaron por mis avances.

A Laura Cagnoli, por acompañarme en esta etapa, impulsándome a creer en mí y a permitirme buscar quien, de verdad, quiero ser.

A mi abuelo, por enseñarme tantas cosas. Por los hermosos recuerdos de la infancia y adolescencia. Por ser una biblioteca andante y enseñarme a desear aprender más. Y por ser mi abuelo.

A mis tíos Héctor y Cristina, por despertarme inquietudes sobre la ciencia, desde la adolescencia, y haber sido muy influyentes en mis elecciones académicas. Por ser dos grandes ejemplos a seguir, como científicos, y, más aún, como personas. Por siempre preguntar por mí. Por las divertidísimas e inolvidables clases de física, durante la secundaria.

A Den, por ser mi hermana.

A mi hermano, por acompañarme y defenderme, aún en mi ausencia.

A mis padres, por acompañarme siempre y enseñarme lo valioso que es el aprendizaje, en todos sus sentidos. Por impulsarme a mejorarme, día tras día. Y por ser mis padres.

Resumen.

En este trabajo se desarrolla la síntesis, la caracterización estructural y el estudio de las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de una familia de compuestos dinucleares y trinucleares del grupo VIII, puenteados por el ligando cianuro. El objetivo principal es estudiar el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos y maximizar dicha interacción, ajustando las variables más determinantes.

La reacción directa entre monómeros de Ru(II), conteniendo piridinas de basicidad variable, y un hexacianometalato (III) (Fe(III) o Co(III)), da lugar a dímeros de fórmula *trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]⁻ y [Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅]⁻, según la identidad del fragmento central. La interpretación de las propiedades espectroscópicas, haciendo uso del modelo de dos estados de Mulliken - Hush, revela que estos sistemas aumentan la interacción metal - metal, a medida que ambos fragmentos se acercan en energía. Aún así, se observa que todos ellos pertenecen a la *Clase II*, según la clasificación de Robin - Day, siendo dominante la configuración [Ru^{II}-Fe^{III}]. Sin embargo, el comportamiento espectroscópico observado para el dímero [Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]⁻ y el trímero de valencia mixta [(CN)₅Fe^{II}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]⁵⁻, en metanol, evidenciando un incremento en la comunicación electrónica entre los centros metálicos, propició la preparación de compuestos conteniendo osmio, bajo el supuesto de que la mayor extensión radial de los orbitales d del osmio incrementaría la mezcla metal - metal.

De esta forma, se prepararon y estudiaron los sistemas trinucleares, de fórmula [(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅]⁴⁺ (M: Co(III), Os(III), Fe(III)). La estructura cristalina de estos compuestos evidencia la presencia de arreglos lineales. Las distancias de enlace en el sistema simétrico sugieren una interacción extendida a lo largo del eje internuclear. Las propiedades espectroscópicas de los sistemas asimétricos revelan que la interacción rutenio - osmio es la que domina. El sistema simétrico, en metanol, presenta un comportamiento próximo a la delocalización electrónica (*Clase III*). Sin embargo, la especie de valencia mixta no exhibe un incremento en el acoplamiento donador - aceptor, debido a la fuerte interacción entre el fragmento {Os^{II}(CN)₅} y el solvente, desacoplando la interacción extendida a lo largo del eje internuclear. Estos resultados establecen un límite de máxima interacción para estos sistemas.

Palabras clave: compuestos de valencia mixta, cianuro puente, interacción metal - metal, transferencia de carga, efecto solvente, localización - delocalización electrónica.

Resumen - Acoplamiento electrónico en compuestos de valencia mixta del Grupo VIII, puenteados por cianuro.

Abstract.

This work explores the synthesis, structural characterization and the electrochemical and spectroscopic behavior of a family of mixed valence cyanide - bridged dinuclear and trinuclear compounds, containing transition metals of group VIII. The aim of this work is to study the electronic coupling between the metal centres and try to enhance the interaction among them.

The reaction of *trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄Cl]⁺ or [Ru^{II}(DMAP)₅(OH)]⁺ complexes with an hexacyanometallate (III) of Fe(III) or Co(III) results in the formation of a family of dinuclear compounds, with molecular formula *trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]⁻ or [Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅]⁻, according to the identity of the ruthenium moiety. The electronic spectroscopy of these compounds show MMCT bands, which are treated according with the Mulliken - Hush two states model approach. Even though results show that the metal - metal interaction is enhanced, as the metal centres come closer, all of these compounds belong to *Class II*, according to Robin - Day classification, indicating a ground state with [Ru^{II}-Fe^{III}] character.

However, the spectroscopic behavior of the dinuclear compound [Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅]⁻ as well as the mixed valence trinuclear compound [(CN)₅Fe^{II}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]⁵⁻, in methanol, showing an even higher electronic communication among the metal centres, encouraged the synthesis of a family of trinuclear osmium compounds, with molecular formula [(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅]⁴⁻ (M: Co(III), Os(III), Fe(III)), given the fact that the more extended osmium d orbitals would give rise to an enhanced mixing between the metal moieties. The crystalline structure of these compounds reveals a linear configuration among the metallic centres. The remarkable bond lengths observed for the symmetric osmium compound suggest an extended metal - metal interaction. The spectroscopic properties of the non - symmetric compounds reveal a higher mixing between the ruthenium - osmium metal moieties. As for the symmetric compound, it's behavior in a methanolic solution shows some degree of electronic delocalization. Nevertheless, the mixed valence species does not show an enhanced mixing, due to the stronger interaction among the {Os^{II}(CN)₅} moiety and the solvent molecules, precluding the extended electronic communication. These results may settle a higher limit of interaction between these metal moieties.

Key words: mixed valence compounds, cyanide - bridged compounds, metal - metal interaction, intervalence charge transfer, solvent effect, electronic localization - delocalization.

Abstract - Electronic coupling in mixed valence cyanide bridged group VIII compounds.

Índices.

Índice General

Introducción	1
--------------	---

Capítulo 1. Compuestos mononucleares de rutenio, conteniendo piridinas con distintas capacidades donoras/aceptoras.

Parte I

1.I.1. Introducción	7
1.I.2. Estrategia sintética.	7
1.I.3. Caracterización mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN- ¹ H).	10
1.I.4. Propiedades electroquímicas.	12
1.I.5. Cálculos de estructura electrónica.	14
1.I.6. Propiedades espectroscópicas de los monómeros.	22

Parte II

1.II.1. Introducción.	29
1.II.2. Estrategia Sintética.	30
1.II.3. Caracterización Estructural.	33
1.II.4. Propiedades electroquímicas.	36
1.II.5. Cálculos de estructura electrónica.	40
1.II.6. Propiedades espectroscópicas.	48
1.II.6.1. Compuestos de fórmula general $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMP})_5(\text{L})]^{n+}$.	48
1.II.6.2. Compuestos de fórmula general $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMP})_5(\text{L})]^{n+}$.	53
1.II.7. Espectroelectroquímica UV - visible del complejo $[\text{Ru}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$ y compuestos relacionados.	58
1.II.8. Propiedades ácido - base de los monómeros estudiados.	59
1.II.8.1. Determinación del pK_a del compuesto $[\text{Ru}(\text{DMP})_5(\text{pz})]^{2+}$.	59
1.II.8.2. Titulación ácido - base y determinación de pK_a del compuesto $[\text{Ru}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$.	62

1.II.9. Evidencias de la presencia del grupo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Propiedades magnéticas.	
Reactividad química.	64
. Conclusiones.	66
. Referencias.	68

Apéndice 1

A.1. Parte Experimental.	71
A.1.1. Reactivos y Equipamiento.	71
A.1.2. Síntesis.	72
A.1.3. Determinaciones electroquímicas.	76
A.1.4. Determinaciones de espectroscopía electrónica.	77
A.1.5. Cálculos de estructura electrónica.	77
A.1.6. Determinación del diagrama de Pourbaix de las especies redox correspondientes al fragmento $[\text{Ru}(\text{DMP})_5\text{L}]^{n+}$.	78
A.1.7. Determinación de los pK_a de los compuestos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMP})_5(\text{pz})]^{2+}$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$.	78
A.1.8. Titulación ácido - base del complejo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$.	79
A.1.9. Niveles de energía de los orbitales de frontera de algunos de los ligandos orgánicos presentados en este capítulo.	79

Capítulo 2 - Compuestos dinucleares conteniendo el motivo {Ru - Fe}.

Estudio del acoplamiento electrónico donador - aceptor.

2.1. Introducción.	81
2.2. Estrategia sintética.	82
2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H).	84
2.4. Propiedades electroquímicas.	86
2.4.1. Compuestos conteniendo Fe.	86
2.4.2. Compuesto conteniendo Co.	92
2.5. Cálculos de estructura electrónica y análisis de simetría.	93
2.6. Propiedades espectroscópicas.	98
2.6.1. Compuesto con el motivo { Ru^{II} - Co^{III} }.	98
2.6.2. Compuestos que contienen el motivo { Ru^{II} - Fe^{III} }.	101

2.6.2.1. Propiedades de las transiciones de TCML.	103
2.6.2.2. Propiedades de las transiciones de TCMM.	105
2.6.3. Propiedades espectroscópicas de las especies completamente reducidas.	107
2.6.4. Espectroscopía de Infrarrojo. ¿Qué evidencias aporta?	109
2.6.5. Análisis de las propiedades espectroscópicas de la especie [Ru(DMAP) ₅ (μ-NC)M(CN) ₅] ⁻ , en solución acuosa. Presencia del isómero electrónico.	113
2.7. Análisis de las transiciones de TCMM. Modelo de dos estados de Mulliken - Hush.	117
. Conclusiones.	125
. Referencias.	126

Apéndice 2

A.2. Parte Experimental.	129
A.2.1. Reactivos y Equipamiento.	129
A.2.2. Síntesis.	130
A.2.3. Determinaciones electroquímicas.	133
A.2.4. Determinaciones de espectroscopía electrónica.	134
A.2.5. Cálculos de estructura electrónica.	134
A.2.6. Determinaciones de espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.	135
A.2.7. Titulación del dímero Na[Ru ^{II} (DMAP) ₄ (μ-NC)Fe ^{III} (CN) ₅] con H ₂ O ₂ .	135
A.2.8. Modelo de Dos Estados de Mulliken - Hush.	135
A.2.8.1. Introducción.	135
A.2.8.2. El modelo de dos estados de Mulliken - Hush (M - H).	137
A.2.8.2.1. Descripción y clasificación de los sistemas de valencia - mixta.	138
A.2.8.2.2. Aplicación del modelo a los sistemas dinucleares.	145

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero



3.1. Introducción.	149
3.2. Propiedades electroquímicas.	150
3.3. Propiedades espectroscópicas.	151

3.3.1. Propiedades espectroscópicas de las especies	
(TFF) ₄ [(CN) ₅ Fe ^{III} (μ-CN)Ru ^{II} (L) ₄ (μ-NC)Fe ^{III} (CN) ₅](1 y 2).	151
3.3.2. Propiedades espectroscópicas de las especies oxidadas	
(TFF) ₃ [(CN) ₅ Fe ^{III} (μ-CN)Ru ^{III} (L) ₄ (μ-NC)Fe ^{III} (CN) ₅](1 ^{ox} y 2 ^{ox}), en la región visible - NIR.	155
3.3.3. Propiedades espectroscópicas de las especies de valencia mixta y las especies completamente oxidadas y reducidas (1 ^{ox} /1 ^{red} /1 ^{red2} y 2 ^{ox} /2 ^{red} /2 ^{red2}).	157
3.3.3.1. Sistema [Fe-Ru(py) ₄ -Fe] (1).	157
3.3.3.1.1. Determinaciones en acetonitrilo.	157
3.3.3.1.2. Determinaciones en metanol.	161
3.3.3.2. Sistema [Fe-Ru(DMAP) ₄ -Fe] (2).	164
3.3.3.2.1. Determinaciones en acetonitrilo.	164
3.3.3.2.2. Determinaciones en metanol.	169
. Conclusiones.	175
. Referencias.	177

Apéndice 3

A.3. Parte Experimental.	179
A.3.1. Reactivos y Equipamiento.	179
A.3.2. Determinaciones de espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.	180

Capítulo 4 - Compuestos trinucleares conteniendo el motivo {Os - Ru - Os}.

Parte I

4.I.1. Introducción.	181
4.I.2. Estrategia Sintética.	181
4.I.3. Caracterización Estructural.	183
4.I.4. Propiedades Electroquímicas.	188
4.I.5. Propiedades espectroscópicas.	193
4.I.5.1. Compuestos de fórmula general [Os ^{III} -Ru ^{II} -M ^{III}] (M: Co, Os).	193

4.I.5.1.1. Espectroscopía visible - NIR del compuesto con el motivo {Os ^{III} - Ru ^{II} - Co ^{III} }.	193
4.I.5.1.1.1. Transiciones de TCML.	195
4.I.5.1.1.2. Transiciones de TCMM e intraconfiguracionales (IC).	197
4.I.5.1.2. Espectroscopía visible - NIR del compuesto con el motivo {Os ^{III} - Ru ^{II} - Os ^{III} }.	199
4.I.5.1.2.1. Transiciones de TCML.	200
4.I.5.1.2.2. Transiciones de TCMM e intraconfiguracionales (IC).	201
4.I.6. Asignación de las transiciones observadas según argumentos de simetría.	203
4.I.7. ¿Qué información aporta la espectroscopía de los compuestos oxidados, de fórmula [Os ^{III} -Ru ^{III} -M ^{III}]?	213
4.I.7.1. Síntesis de los compuestos oxidados.	213
4.I.7.2. Espectroscopía electrónica.	214
4.I.8. Caracterización espectroscópica mediante espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.	217
4.I.8.1. Comportamiento del sistema {Os - Ru - Co}, en acetonitrilo.	217
4.I.8.2. Comportamiento del sistema {Os - Ru - Os}.	224
4.I.8.2.1. Determinaciones en acetonitrilo.	224
4.I.8.2.2. Determinaciones en metanol.	236
4.I.9. Análisis de las propiedades espectroscópicas de las especies [Os - Ru - Co] y [Os - Ru - Os], en solución acuosa. Isomería electrónica.	243

Parte II

4.II.1. Compuesto con el motivo {Os - Ru - Fe}. Propiedades espectroscópicas en la región visible - NIR.	247
4.II.2. Caracterización espectroscópica mediante espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.	256
4.II.2.1. Determinaciones en acetonitrilo.	256
4.II.2.2. Determinaciones en metanol.	263
4.II.3. Análisis de las propiedades espectroscópicas en agua. Isomería electrónica.	271
. Conclusiones.	274
. Referencias.	276

Apéndice 4

A.4. Parte Experimental.	279
A.4.1. Reactivos y Equipamiento.	279
A.4.2. Síntesis.	280
A.4.3. Determinaciones cristalográficas por difracción de rayos X.	283
A.4.4. Determinaciones electroquímicas.	285
A.4.5. Determinaciones de espectroscopía electrónica.	286
A.4.6. Determinaciones de espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.	286
A.4.7. Deconvolución de los espectros experimentales.	287

Capítulo 5 - Conclusiones Finales.

5.1. Conclusiones Finales.	289
5.2. Proyectos Futuros.	294

Índice de Figuras

Capítulo 1. Compuestos mononucleares de rutenio, conteniendo piridinas con distintas capacidades donoras/aceptoras.

Parte I

Esquema 1.I.1: Esquema de síntesis de una familia de compuestos de fórmula general *trans*-[Ru(py)₄(L)Cl](PF₆). 8

Figura 1.I.1: Espectro de RMN-¹H de los complejos (a) **1**; (b) **2** y (c) **3**, medidos en acetonitrilo-*d*₃. Se distinguen las señales correspondientes a la piridina axial y aquellas correspondientes a las piridinas ecuatoriales. 12

Figura 1.I.2: Voltametrías cíclicas de los complejos **1**, **2** y **3** (de arriba abajo), medidas en acetonitrilo. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl. 13

Figura 1.I.3: Geometrías optimizadas de los complejos (a) **1**, (b) **2** y (c) **3**. 15

Figura 1.I.4: Niveles de energía de los orbitales de frontera de la piridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina, obtenidos mediante DFT. 17

Esquema 1.I.3: Diagrama de OM de los complejos **1** (a), **2** (b) y **3** (c). 20

Figura 1.I.5: OM HOMO (izquierda) y OM LUMO (derecha), de los complejos a) **1**; b) **2** y c) **3**. 21

Figura 1.I.6: Espectros electrónicos de los complejos (a) **1**, (b) **2** y (c) **3**, medidos en acetonitrilo. 23

Esquema 1.I.4: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para el compuesto **1**. 24

Figura 1.I.7: Espectros electrónicos experimentales y calculados (líneas verticales) de los compuestos a) **1**; b) **2** y c) **3**. 26

Parte II

Esquema 1.II.1: Reacción de síntesis del compuesto mononuclear [Ru(DMAP)₆]Cl₂. 30

Figura 1.II.1: Monitoreo UV - visible de la reacción de [Ru(DMAP)₆]Cl₂ en agua, en presencia de oxígeno. Las flechas indican la evolución temporal de las bandas asociadas a reactivos y productos. 31

Esquema 1.II.2: Síntesis de los complejos estudiados en esta sección. 32

Figura 1.II.2: Representación de la estructura cristalina del ion 1 , mediante un diagrama de ORTEP, con elipsoides de 50% de probabilidad.	35
Figura 1.II.3: Espectro de RMN- ¹ H del complejo 7_{Mepz} , medido en acetonitrilo- <i>d</i> ₃ . Se distinguen las señales correspondientes a las DMAP ecuatoriales, la DMAP axial y el Mepz ⁺ .	36
Figure 1.II.4. (a) Voltametría cíclica del complejo 3 , en agua, a pH 8.0. (b) Diagrama de Pourbaix de las especies redox correspondientes al fragmento [Ru(DMAP) ₅ L] ⁿ⁺ (L: H ₂ O, HO ⁻ , O ²⁻).	38
Figura 1.II.5: Geometrías optimizadas de los complejos (a) 1 , (b) 6 , (c) 7_{pz} , (d) 7_{Mepz} , (e) 3 y (f) 5 .	41
Esquema 1.II.3: Diagrama de OM del complejo 1 .	44
Esquema 1.II.4: Diagrama de OM de los compuestos (a) 6 , (b) 7_{pz} y (c) 7_{Mepz} .	46
Figura 1.II.6: OM HOMO (izquierda) y LUMO (derecha), de los complejos (a) 6 ; (b) 7_{pz} y (c) 7_{Mepz} .	47
Figura 1.II.7: Espectros electrónicos de los complejos 1 , 6 , 7_{pz} y 7_{Mepz} , medidos en agua.	49
Esquema 1.II.5: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para el complejo 1 .	50
Esquema 1.II.6: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para los complejos (a) 7_{pz} y (b) 7_{Mepz} . En este último caso, por simplicidad, se esquematizan sólo algunas de las posibles transiciones electrónicas permitidas.	52
Figura 1.II.8: Espectros electrónicos de los complejos 2 , 3 , 4 y 5 , medidos en agua.	53
Figura 1.II.9: OM involucrados en los procesos de TCLM ($\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$), de los compuestos (a) 3 y (b) 4 . Los OM de carácter π - donador están centrados en la DMAP axial, mientras que los OM aceptores se encuentran centrados en el ion central.	55
Figura 1.II.10: (a) Espectroelectroquímica correspondiente al proceso de oxidación del complejo 3 , en agua, a pH 7.5. (b) Espectroelectroquímica correspondiente al proceso de reducción del mismo compuesto, en agua, a pH 2.5. En ambos casos, las flechas indican la aparición y desaparición de productos y reactivos, respectivamente.	58

Figura 1.II.11: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pz})]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pzH})]^{3+}$, a distintos pH. Las flechas indican la evolución de las bandas con la disminución del pH.	59
Figura 1.II.12: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5\text{pz}]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pzH})]^{3+}$, a distintos pH. La línea llena corresponde al fiteo de los valores experimentales descritos en el texto.	61
Figura 1.II.13: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, a distintos pH. Las flechas indican la progresión de las bandas con la disminución del pH.	62
Figura 1.II.14: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, a distintos pH. La línea llena corresponde al fiteo de los valores experimentales descritos en el texto.	63
Figura 1.II.15: Frecuencias de IR del complejo $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5\text{O}]^{2+}$, calculadas mediante DFT. (a) Correlación lineal entre las frecuencias determinadas experimentalmente y las calculadas. (b) Espectro IR experimental (arriba) y frecuencias calculadas (abajo). La señal marcada con * corresponde a uno de los modos normales del anión ClO_4^- .	64
Esquema 1.II.7: Posible distribución electrónica en el complejo 5 .	65
Figura 1.II.16: Cambios espectrales de una solución del compuesto 5 (trazo punteado), en diclorometano, luego del agregado de alcohol bencílico. El producto resultado corresponde al compuesto 3 (trazo continuo).	66

Capítulo 2 - Compuestos dinucleares conteniendo el motivo {Ru - Fe}.

Estudio del acoplamiento electrónico donador - aceptor.

Esquema 1: Síntesis de los dímeros de fórmula $(\text{TFF})[(\text{L})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. La temperatura de reacción (T) varía de acuerdo a la identidad de L.	83
Esquema 2: Síntesis de los dímeros de fórmula $(\text{TFF})[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMPAP})_5(\mu\text{-NC})\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (M: Fe(III), Co(III)).	84
Figura 1: Espectro de RMN- ^1H correspondiente al compuesto dinuclear $(\text{TFF})[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMPAP})_5(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. Solvente de trabajo: metanol- d_4 .	85
Figura 2: Voltametrías cíclicas de los compuestos 1 a 4 , medidas en metanol. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.	88

Figura 3: Correlación lineal entre $\Delta E_{1/2}$ (experimentales) y ΔE_{calc} (según los parámetros de Lever).	89
Figura 4: Voltametrías cíclicas del dímero 1 . De arriba a abajo: acetonitrilo (NA: 18.9); metanol (NA: 41.3) y agua (NA: 54.8).	91
Figura 5: a) Correlación entre el $E_{1/2}$ de las cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II) y el NA del solvente. b) Correlación entre el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ y el NA del solvente. □ 1 ; ▽ 2 ; △ 3 y ○ 4 .	91
Figura 6: Voltametría cíclica del compuesto 5 , medida en acetonitrilo.	93
Figura 7: Geometrías optimizadas de los complejos (a) 1 y (b) 4 .	94
Esquema 3: Representaciones irreducibles, bajo las cuales transforman los orbitales d de los metales y los orbitales π del cianuro puente.	95
Esquema 4: Representación del diagrama de OM de los dímeros 1 a 4 . Adjunto al esquema se encuentran los OM de interés, obtenidos mediante la optimización de la geometría del compuesto 4 .	96
Figura 8: Espectros electrónicos del compuesto 5 , medidos en dimetilacetamida (—); acetonitrilo (...) y metanol (- - -).	99
Figura 9: Espectro experimental del compuesto 2 , en acetonitrilo (trazo continuo). Espectro calculado mediante TD - DFT, en vacío (líneas). Energía de la transición con mayor fuerza de oscilador armónico: $28.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (HOMO - LUMO+5).	100
Figura 11: Espectros electrónicos de los compuestos 1 a 4 , determinados en acetonitrilo.	101
Figura 12: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCML. □ 1 ; ▽ 2 ; △ 3 ; ○ 4 .	104
Figura 13: a) Espectros electrónicos de los compuestos 1 a 4 , determinados en metanol. b) Correlación entre la energía de la banda de TCMM y el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$. ● acetonitrilo; ■ metanol y ▲ agua.	105
Figura 14: a) Correlación entre el momento de transición y la energía de la banda de TCMM; b) Correlación entre la energía de la banda y el NA del solvente □ 1 ; ▽ 2 ; △ 3 ; ○ 4 .	107
Figura 15: Espectroelectroquímica del proceso de reducción de los compuestos (a) 1 y (b) 3 , en acetonitrilo (izq.) y metanol (der.).	108
Figura 16: Espectros infrarrojo de los compuestos 1 (arriba), 3 (centro) y 4 (abajo), medidos en metanol.	110

Figura 17: Espectros infrarrojo de las especies 4^{red} , 4 y 4^{ox} (de arriba a abajo), medidos en metanol. Los mismos fueron determinados mediante la técnica de espectroelectroquímica.	112
Figura 18: Espectro electrónico del compuesto 4 , medido en agua.	113
Figura 19: Titulación del compuesto 4 , en agua, con agua oxigenada.	114
Figura 20: Espectro infrarrojo del compuesto 4 , en agua.	115
Figura 21: Espectro experimental, en agua, y calculado (líneas verticales) con $q = 0.55$.	116
Figura 22: OM involucrados en el proceso de TCMM del compuesto 4 . a) OM donador. b) OM aceptor. $q = 0.55$.	116
Figura 23: Ajuste de la banda de TCMM, en distintos solventes. Espectro experimental (trazo continuo); espectro simulado (trazo punteado). (a) 1 , $\lambda_a = 1.6$, $\lambda_b = 3.6$; (b) 2 , $\lambda_a = 1.3$, $\lambda_b = 3.4$; (c) 3 , $\lambda_a = 2.6$, $\lambda_b = 3.4$; (d) 4 , $\lambda_a = 1.3$, $\lambda_b = 3.4$.	119
Figura 24: Curvas de energía potencial diabáticas (trazo punteado) y adiabáticas (trazo continuo), de los compuestos (a) 1 ; (b) 2 ; (c) 3 y (d) 4 , en acetonitrilo (izq.) y metanol (der).	121
Figura 25: Correlación entre el parámetro ΔE y la energía en el máximo de absorción de la banda de TCMM. En este gráfico se representan los datos de la serie de compuestos 1 a 4 , en los solventes dimetilacetamida, acetonitrilo, etanol, metanol y agua. La recta representa el mejor ajuste de los datos.	123

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero $[\text{Ru}(\text{DMAP})_4\{(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5\}_2]^{n-}$.

Figura 1: Voltametrías cíclicas de los compuestos 1 (izquierda) y 2 (derecha), medidas en acetonitrilo (arriba) y metanol (abajo). Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.	150
Figura 2: Espectros electrónicos de los compuestos (a) 1 y (b) 2 , medidos en acetonitrilo (trazo punteado) y metanol (trazo continuo).	152
Figura 3: Espectros IR de los compuestos 1 (izquierda) y 2 (derecha), medidos en acetonitrilo (arriba) y metanol (abajo).	153

- Figura 4:** Espectros electrónicos de las especies (a) 1^{ox} , en acetonitrilo, y (b) 2^{ox} , en acetonitrilo (trazo punteado) y metanol (trazo continuo). 155
- Figura 5:** Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **1**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (1^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (1^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (1^{red}) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (1^{red2}). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada. 158
- Figura 6:** Espectroelectroquímica IR del compuesto **1**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (1^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (1^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (1^{red}) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (1^{red2}). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada. 160
- Figura 7:** Espectros electrónicos de las especies **1**, 1^{red} y 1^{red2} , medidos en metanol. 162
- Figura 8:** Espectroelectroquímica IR del compuesto **1**, medida en metanol. (a) Espectro de la especie oxidada $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (1^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (1^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (1^{red}) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (1^{red2}). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada. 163
- Figura 9:** Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **2**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (2^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (2^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (2^{red}) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (2^{red2}). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada. 165
- Figura 10:** Espectro experimental (trazo continuo) y espectro simulado (trazo punteado) de la especie 2^{red} , en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas para realizar el fiteo. 166

- Figura 11:** Espectroelectroquímica IR del compuesto **2**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**2**) a $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**2^{ox}**) (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**2**) a $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (**2^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**2^{red}**) a $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (**2^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada. 168
- Figura 12:** Espectros electrónicos de las especies **2**, **2^{red}** y **2^{red2}**, medidos en metanol. 169
- Figura 13:** Espectroelectroquímica IR del compuesto **2**, medida en metanol. (a) Primera reducción por un electrón, $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**2**) a $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (**2^{red}**). (b) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**2^{red}**) a $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (**2^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada. 172

Capítulo 4 - Compuestos trinucleares conteniendo el motivo {Os - Ru - M}.

Parte I

Esquema 4.I.1: Síntesis de los trímeros de fórmula

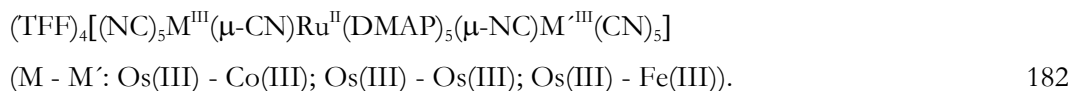


Figura 4.I.1: Estructura cristalina de los compuestos (a) **3** y (b) **4**. 184

Figura 4.I.2: Vista longitudinal de la estructura de los compuestos (a) **3** y (b) **4**.

Se observa que la configuración es eclipsada, a lo largo del eje internuclear. 187

Figura 4.I.3: Voltametrías cíclicas del compuesto **2**, medidas en

(a) dimetilacetamida, (b) acetonitrilo, (c) metanol y (d) agua.

Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl. 189

Figura 4.I.4: Correlación entre el potencial redox de las cuplas Ru(III)/(II) y Os(III)/(II), del compuesto **2**, y el NA del solvente $\Delta E_{1/2} \text{ Ru(III)/(II)}$; $\bullet E_{1/2} \text{ Os(III)/(II)}$. 190

Figura 4.I.5: Voltametrías cíclicas de los compuestos **3** (derecha) y **4** (izquierda),

medidas en (a) dimetilacetamida, (b) acetonitrilo, (c) metanol y (d) agua.

Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl. 191

Figura 4.I.6: Correlación entre el potencial redox de las cuplas Ru(III)/(II), Os(III)/(II) y M(III)/(II) y el NA del solvente. (a) **3**; (b) **4**. $\blacksquare E_{1/2} \text{ Ru(III)/(II)}$; $\Delta \nabla E_{1/2} \text{ Os(III)/(II)}$;

$\bullet E_{1/2} \text{ Fe(III)/(II)}$. 192

Figura 4.I.7: Correlación entre los $E_{1/2}$ Os(III)/(II) y el NA del solvente, para el compuesto 3 .	192
Figura 4.I.8: Espectros electrónicos del compuesto 2 , determinados en (a) dimetilacetamida; (b) acetonitrilo; (c) metanol.	194
Figura 4.I.9: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCML, para el compuesto 2 .	196
Esquema 4.I.2: Diagrama de OM del compuesto $[(NC)_5Co^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_4(\mu-NC)Co^{III}(CN)_5]^+$.	196
Figura 4.I.10: OM de frontera del trímero $[(NC)_5Co^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_4(\mu-NC)Co^{III}(CN)_5]^+$. (a) OM HOMO, centrado en el ion rutenio; (b) OM LUMO, centrado en las DMAP.	197
Figura 4.I.11: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCMM, para el compuesto 2 . En metanol (NA: 41.3), la banda se desdobla en dos, debido a la presencia de dos TCMM.	198
Figura 4.I.12: Espectros electrónicos del compuesto 3 , determinados en (a) dimetilacetamida; (b) acetonitrilo; (c) metanol.	200
Figura 4.I.13: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCML, para el compuesto 3 .	201
Figura 4.I.14: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCMM, para el compuesto 3 . En metanol (NA: 41.3), la banda se desdobla en cuatro, con motivo de la presencia de dos sitios aceptores y dos TCMM, por cada centro de Os(III).	202
Esquema 4.I.3: Representaciones irreducibles, bajo las cuales transforman los orbitales d del osmio y el rutenio y los orbitales π del cianuro puente.	204
Esquema 4.I.4: Desdoblamiento del estado fundamental del compuesto 2 , por efecto de ASO del Os(III). Vale destacar que, a priori, no es posible conocer cuál representación es la de menor energía.	206
Esquema 4.I.5: Desdoblamiento del estado excitadol del compuesto 2 , por efecto del ASO del Ru(III). Nuevamente, no es posible conocer cuál representación es la de menor energía.	207
Esquema 4.I.6: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas observadas para el sistema 2 , en acetonitrilo (izq.) y metanol (der.). Vale destacar que se excluye el término B (correspondiente al orbital d_{xy}) debido al bajo solapamiento que	

presenta con los orbitales π del cianuro puente.	210
Figura 4.I.15: Espectros electrónicos de los compuestos 2 (trazo punteado) y 3 (trazo continuo), en acetonitrilo.	211
Esquema 4.I.7: Síntesis de los compuestos de fórmula $[(NC)_5Os^{III}(\mu-CN)Ru^{III}(DMAP)_4(\mu-NC)M^{III}(CN)_5](TFF)_3$.	213
Figura 4.I.16: Espectros electrónicos del compuesto 2^{ox} (arriba) y 3^{ox} (abajo), determinados en (a) acetonitrilo y (b) metanol.	214
Figura 4.I.17: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto 2 , medida en acetonitrilo. (a) Reducción $[Co^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ a $[Co^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$; (b) Oxidación $[Co^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ a $[Co^{III}-Ru^{III}-Os^{III}]$. La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, así como el desplazamiento en energía de las mismas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.	218
Figura 4.I.18: Espectroelectroquímica IR del compuesto 2 , medida en acetonitrilo. (a) Reducción $[Co^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ (2) a $[Co^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (2^{red}). Ampliación: 2^{red} (trazo punteado); 2 (trazo continuo). (b) Oxidación $[Co^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ (2) a $[Co^{III}-Ru^{III}-Os^{III}]$ (2^{ox}). Ampliación: 2^{ox} (trazo punteado); 2 (trazo continuo). La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.	220
Figura 4.I.19: Espectro infrarrojo del monómero $(TFF)_3[Os^{III}(CN)_6]$, determinado en acetonitrilo.	221
Figura 4.I.20: Espectros infrarrojo de los compuestos $(TFF)_4[(NC)_5Fe^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_4(\mu-NC)Co^{III}(CN)_5]$ (trazo punteado) y $(TFF)_4[(NC)_5Os^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_4(\mu-NC)Co^{III}(CN)_5]$ (2 , trazo continuo), en acetonitrilo.	222
Figura 4.I.21: Espectros infrarrojo de las especies: (a) 2 ; (b) 2^{red} (trazo continuo) y 2^{ox} (trazo punteado), medidos en acetonitrilo.	223
Figura 4.I.22: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto 3 , medida en acetonitrilo. (a) Oxidación $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ a $[Os^{III}-Ru^{III}-Os^{III}]$. (b) Primera reducción por un electrón $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ a $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$. (c) Segunda reducción por un electrón $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ a $[Os^{II}-Ru^{II}-Os^{II}]$. La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, así como el desplazamiento en energía de las mismas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.	225
Figura 4.I.23: Espectro electrónico de la especie de valencia mixta $[Os^{III} - Ru^{II} - Os^{II}]$, medido en acetonitrilo.	226

Figura 4.I.24: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie 3^{red} , en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas (trazo punteado) para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (negro, trazo continuo).	227
Esquema 4.I.8: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas observadas para el sistema 3^{red} , en acetonitrilo.	228
Figura 4.I.25: Espectroelectroquímica IR del compuesto 3 , medida en acetonitrilo. (a) Oxidación $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ (3) a $[Os^{III}-Ru^{III}-Os^{III}]$ (3^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ (3) a $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (3^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (3^{red}) a $[Os^{II}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (3^{red2}).	229
Figura 4.I.26: Espectros infrarrojo de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , medidos en acetonitrilo. La banda presentada corresponde a uno de los modos vibracionales de estiramiento del grupo $N-(CH_3)_2$, de los ligandos DMAP.	231
Figura 4.I.27: Espectroelectroquímica IR del compuesto 3 , medida en metanol. (a) Oxidación $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ (3) a $[Os^{III}-Ru^{III}-Os^{III}]$ (3^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ (3) a $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (3^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (3^{red}) a $[Os^{II}-Ru^{II}-Os^{II}]$ (3^{red2}).	236
Figura 4.I.28: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto 3 , medida en metanol. (a) Oxidación $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ a $[Os^{III}-Ru^{III}-Os^{III}]$. (b) Primera reducción por un electrón $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}]$ a $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$. (c) Segunda reducción por un electrón $[Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}]$ a $[Os^{II}-Ru^{II}-Os^{II}]$.	238
Figura 4.I.29: Espectro electrónico de la especie de valencia mixta $[Os^{III} - Ru^{II} - Os^{II}]$, medido en metanol.	240
Figura 4.I.30: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie 3^{red} , en metanol. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (negro, trazo punteado).	241
Figura 4.I.31: Espectros electrónicos de los compuesto 2 (arriba) y 3 (abajo), determinados en solución acuosa.	244

Parte II

Figura 4.II.1: Espectros electrónicos del compuesto 4 , determinados en (a) dimetilacetamida; (b) acetonitrilo y (c) metanol.	247
---	-----

Figura 4.II.2: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCMM, para el compuesto 4 . En metanol (NA: 41.3), la banda se desdobra en dos, con motivo de la presencia de un ion Os(III).	249
Esquema 4.II.1: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas esperadas para el sistema 4 , en acetonitrilo. La magnitud de las TCMM _{Ru-M} se deduce de los espectros electrónicos de los compuestos 2 y 5 , donde uno de los fragmentos terminales contiene al ion Co(III).	250
Figura 4.II.3: TCMM de los compuestos 2 , 4 y 5 . Solvente: acetonitrilo.	251
Figura 4.II.4: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie 4 , en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).	252
Figura 4.II.5: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie 4 , en metanol. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).	253
Figura 4.II.6: TCMM de los compuestos 2 , 4 y 5 . Solvente: metanol.	254
Figura 4.II.7: Espectroelectroquímica IR del compuesto 4 , medida en acetonitrilo. (a) Oxidación [Os ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4) a [Os ^{III} -Ru ^{III} -Fe ^{III}] (4^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, [Os ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4) a [Os ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, [Os ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4^{red}) a [Os ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{II}] (4^{red2}).	257
Figura 4.II.8: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto 4 , medida en acetonitrilo. (a) Oxidación [Os ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4) a [Os ^{III} -Ru ^{III} -Fe ^{III}] (4^{ox}). (b) Primera reducción por un electrón, [Os ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4) a [Os ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4^{red}). (c) Segunda reducción por un electrón, [Os ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4^{red}) a [Os ^{II} -Ru ^{II} -Fe ^{II}] (4^{red2}).	259
Esquema 4.II.2: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas esperadas para el sistema 4^{red} , en acetonitrilo.	260
Figura 4.II.9: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie 4^{red} , en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).	261
Figura 4.II.10: TCMM de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} , en acetonitrilo.	262
Figura 4.II.11: Espectroelectroquímica IR del compuesto 4 , medida en metanol. (a) Oxidación [Os ^{III} -Ru ^{II} -Fe ^{III}] (4) a [Os ^{III} -Ru ^{III} -Fe ^{III}] (4^{ox}). (b) Primera reducción por un	

electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (**4^{red2}**). La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.

264

Figura 4.II.12: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **4**, medida en metanol.

(a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (**4^{red2}**).

266

Figura 4.II.13: Espectro electrónico de la especie $[\text{Os}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}]$,

medido en metanol.

268

Figura 4.II.14: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie **4^{red}**,

en metanol. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental

(trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las

bandas gaussianas (trazo punteado).

269

Figura 4.II.15: Espectros electrónicos de las especies **1^{red}**, **3^{red}** y **4^{red}**, en metanol.

270

Figura 4.II.16: Espectro electrónico de **4**, determinado en solución acuosa.

271

Figura 4.II.17: Espectros electrónicos de los compuestos **1**, **2**, **3**, **4** y **5**,

medidos en agua.

272

Esquema 4.II.3: Posibles transiciones electrónicas para el compuesto **4**,

en solución acuosa.

273

Índice de Tablas

Capítulo 1. Compuestos mononucleares de rutenio, conteniendo piridinas con distintas capacidades donoras/aceptoras.

Parte I

Tabla 1.I.1: Desplazamientos químicos y asignaciones de las señales de RMN- ¹ H, correspondientes a los monómeros de estudio. Solvente: acetonitrilo- <i>d</i> ₃ .	10
Tabla 1.I.2: Potenciales redox de la cupla Ru(III)/(II), de los compuestos mononucleares <i>trans</i> -[Ru(py) ₄ (L)Cl](PF ₆), en acetonitrilo.	13
Tabla 1.I.3: Datos espectroscópicos y asignaciones de las transiciones electrónicas correspondientes a los monómeros 1 , 2 y 3 . Solvente de trabajo: acetonitrilo.	23
Tabla 1.I.4: Energías de las transiciones electrónicas experimentales y calculadas, en vacío, mediante TD - DFT.	25

Parte II

Tabla 1.II.1: Datos cristalográficos del complejo 1 .	34
Tabla 1.II.2: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) alrededor del ión central Ru(II), en el complejo 1 . 6CH ₃ CH ₂ OH.	34
Tabla 1.II.3: Desplazamientos químicos y asignaciones de las señales de RMN- ¹ H, correspondientes al monómero 7 _{Mepz} . Solvente: acetonitrilo- <i>d</i> ₃ .	35
Tabla 1.II.4: Datos electroquímicos de los compuestos analizados.	37
Tabla 1.II.5: Distancias de enlace obtenidas mediante cálculos de DFT, empleando la base B3LYP.	42
Tabla 1.II.6: Datos espectroscópicos de los complejos 1 , 6 , 7 _{pz} y 7 _{Mepz} .	48
Tabla 1.II.7: Datos espectroscópicos de los complejos 2 , 3 , 4 y 5 .	56
Tabla 1.II.8: Cálculos de TD - DFT de las transiciones electrónicas correspondientes a los complejos analizados.	57

Capítulo 2 - Compuestos dinucleares conteniendo el motivo {Ru - Fe}. Estudio del acoplamiento electrónico donador - aceptor.

Tabla 1: Desplazamientos y asignaciones de las señales de RMN- ¹ H, correspondientes al dímero 5 . Solvente: metanol - <i>d</i> ₄ .	86
Tabla 2: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II) de los compuestos dinucleares en estudio. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.	87
Tabla 3: Correlación entre los E _{1/2} experimentales de los dímeros 1 a 4 y los E _L de las piridinas. Solvente: acetonitrilo.	89
Tabla 4: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II) y Co(III)/(II) del compuesto 5 .	93
Tabla 5: Datos espectroscópicos del compuesto 5 , determinados en distintos solventes.	99
Tabla 6: Datos espectroscópicos de los compuestos 1 a 4 , determinados en distintos solventes.	102
Tabla 7: Datos espectroscópicos de los compuestos 1 ^{red} y 3 ^{red} , en acetonitrilo y metanol.	109
Tabla 8: Frecuencias de infrarrojo características de los compuestos 1 a 4 .	110
Tabla 9: Transiciones obtenidas mediante cálculos de TD - DFT, con carga variable. Se listan aquellas con mayor fuerza de oscilador armónico.	116
Tabla 10: Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros experimentales, con el modelo de dos estados.	119

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero [Ru(DMAP)₄{(μ-NC)Fe(CN)₅}₂]ⁿ⁻.

Tabla 1: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II), de los compuestos trinucleares 1 y 2 .	150
Tabla 2: Datos espectroscópicos de los compuestos 1 y 2 , en acetonitrilo y metanol.	152
Tabla 3: Datos espectroscópicos de los compuestos 1 y 2 , en la región del IR. Solvente: acetonitrilo y metanol.	154
Tabla 4: Datos espectroscópicos de las especies 1 ^{ox} y 2 ^{ox} , en acetonitrilo y metanol.	156

Tabla 5: Datos espectroscópicos de la región visible - NIR, correspondientes a todas las especies analizadas en este Capítulo.	170
---	-----

Tabla 6: Datos espectroscópicos de la región IR, correspondientes a todas las especies analizadas en este capítulo.	173
--	-----

Capítulo 4 - Compuestos trinucleares conteniendo el motivo {Os - Ru - Os}.

Parte I

Tabla 4.I.1: Datos cristalográficos correspondientes a los compuestos 3 y 4 .	184
Tabla 4.I.2: Distancias y ángulos de enlace correspondientes a los compuestos 3 y 4 .	185
Tabla 4.I.3: Distancias de enlace relevantes de los trímeros 1 , 1^{ox} , 3 y los monómeros $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^+$ y $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$.	186
Tabla 4.I.4: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II), Os(III)/(II) y M(III)/(II), de los compuestos trinucleares 1 a 4 .	188
Tabla 4.I.5: Datos espectroscópicos para los compuestos 2 , 3 y 4 , en diferentes solventes.	195
Tabla 4.I.6: Datos espectroscópicos de los compuestos 2^{ox} y 3^{ox} , en diferentes solventes.	215
Tabla 4.I.7: Análisis de la simetría para la TCLM, de naturaleza $\pi^*\text{DMAP} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, para los compuestos 2^{ox} y 3^{ox} .	216
Tabla 4.I.8: Datos espectroscópicos de las especies 2^{ox} , 2 y 2^{red} , en la región del NIR. Solvente: acetonitrilo.	218
Tabla 4.I.9: Datos espectroscópicos de las especies 2^{ox} , 2 y 2^{red} , en la región del IR. Solvente: acetonitrilo.	219
Tabla 4.I.10: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , en la región del NIR y resultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM, en 3^{red} . Solvente: acetonitrilo.	225
Tabla 4.I.11: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , en la región del IR. Solvente: acetonitrilo.	230
Tabla 4.I.12: Datos espectroscópicos de compuestos conteniendo osmio.	234
Tabla 4.I.13: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , en la región del IR. Solvente: metanol.	237
Tabla 4.I.14: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} ,	

en la región del NIR y resultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM, en 3^{red} . Solvente: metanol.	239
---	-----

Parte II

Tabla 4.II.1: Datos espectroscópicos del compuesto 4 , determinados en diferentes solventes.	248
Tabla 4.II.2: Energía e intensidad de las bandas obtenidas por deconvolución de los espectros de la especie 4 y datos espectroscópicos experimentales de los trímeros analizados.	254
Tabla 4.II.3: Datos espectroscópicos de las especies 4^{ox} , 4 , 4^{red} y $4^{\text{red}2}$.	256
Tabla 4.II.4: Datos espectroscópicos de las especies 4^{ox} , 4 , 4^{red} y $4^{\text{red}2}$, en acetonitrilo.	261
Tabla 4.II.5: Datos espectroscópicos de las especies 4^{ox} , 4 , 4^{red} y $4^{\text{red}2}$.	264
Tabla 4.II.6: Datos espectroscópicos de las especies 4^{ox} , 4 , 4^{red} y $4^{\text{red}2}$, en metanol.	267
Tabla 4.II.7: Datos espectroscópicos de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} , en metanol.	269

Introducción.

1. Introducción

La existencia de los compuestos de valencia mixta se remonta a más de doscientos años atrás. Los cianocomplejos más ampliamente estudiados son aquellos que contienen hierro como principal centro metálico, siendo el pigmento Azul de Prusia, de fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el primer compuesto de coordinación informado en literatura.¹ Sin embargo, la química de estos compuestos permaneció como una ciencia oculta durante un tiempo prudente, hasta que se hubiere establecido el campo de la química de coordinación.

Recién a partir de los últimos 50 años, esta clase de compuestos se ha convertido en un vasto campo de estudio y desarrollo, cubriendo disciplinas como la química, la física, la geología y la biología. El crecimiento en esta área de investigación se disparó en el año 1967, al publicarse diferentes artículos sobre aspectos experimentales y teóricos de sistemas de valencia mixta. Desde ese entonces, la comprensión y el conocimiento de la química de este tipo de sistemas han progresado significativamente. Los sistemas más ampliamente estudiados hasta la fecha abarcan los elementos de transición, del grupo VIII al XI. En particular, se han preparado y estudiado exhaustivamente diversos sistemas conteniendo hierro, rutenio, platino y cobre. Por el contrario, no se ha explotado tanto el desarrollo de estos compuestos, conteniendo elementos de la primera serie de transición.

El acceso a distintos estados de oxidación, números de coordinación y diferentes geometrías espaciales convierte a estos metales en grandes candidatos para la construcción de compuestos de valencia mixta, muchos de los cuales son de relevancia en áreas que estudian procesos mediados por catálisis química y biológica. Uno de los motivos que impulsó la investigación en este tipo de compuestos radica en el interés por determinar constantes de reacción y barreras de activación para los procesos de transferencia electrónica.

El avance de la química de coordinación enfocada a compuestos cianurados se inicia en la década del '60, con la preparación de los primeros sistemas discretos, conteniendo dos centros metálicos.² La síntesis y el estudio de las propiedades espectroscópicas del dímero de Creutz - Taube, de fórmula $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$,³ promovió la preparación de otros sistemas dinucleares de valencia mixta, conteniendo tetrapiridinas de rutenio y osmio,⁴ así como fragmentos cianurados de estos metales,⁵ a partir de los cuales resultó posible ampliar los

conocimientos existentes, hasta el momento, acerca de los procesos de transferencia electrónica intramolecular, desarrollados por la Teoría de Marcus⁶ y el Modelo de Mulliken⁷ y Hush.⁸

El estudio de estos sistemas haciendo uso de diversas técnicas de espectroscopía permite obtener información relevante acerca del acoplamiento electrónico presente entre los centros metálicos, en los compuestos de valencia mixta. A partir de esta propiedad, es posible clasificar a los sistemas de valencia mixta como localizados (*Clase II*) o delocalizados (*Clase III*), según la clasificación de Robin - Day.⁹ A raíz del marcado auge de esta disciplina, en los últimos tiempos se han informado sistemas que exhiben un comportamiento intermedio en el régimen localizado - delocalizado (*Clase II - III*).^{10, 11} Esto motivó un estudio más profundo en esta área.

El desarrollo y estudio de compuestos discretos conteniendo osmio se inició más tardíamente, en relación a los demás elementos del grupo VIII. Esto se debió principalmente a dificultades en los métodos de obtención de fragmentos conteniendo este metal. La preparación del compuesto análogo de Creutz - Taube, $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}(\mu\text{-pz})\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$, permitió ampliar la información existente acerca de las interacciones intermetálicas presentes en este tipo de sistemas.¹²

Tanto si la comunicación electrónica entre los centros metálicos ocurre de manera directa, por solapamiento de los orbitales $d\pi$ de los metales, o la misma es mediada por los orbitales π^* del ligando puente, se espera que este compuesto exhiba un incremento en la interacción metal - metal, teniendo en cuenta la mayor extensión radial de los orbitales $d\pi$ del osmio, en relación a sus pares hierro y rutenio.

Las intensas transiciones de transferencia de carga (TC), así como intraconfiguracionales (IC) debidas al efecto de acoplamiento spin - órbita presente en el estado fundamental de este compuesto, conteniendo Os(III), ocurren en la región del espectro infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés).^{4, 12-14} Dado que este fenómeno está ausente en presencia de Os(II), las mismas pueden resultar una herramienta muy útil para determinar si el compuesto de valencia mixta se ajusta más a los parámetros de los sistemas de *Clase II* (carga localizada) o de *Clase III* (carga delocalizada).

La asimetría intrínseca del ligando cianuro también puede emplearse como marcador del estado redox de los metales.

En la tesis de doctorado del Dr. Albores¹⁵ se desarrolló una familia de compuestos puenteados por cianuro y se estudiaron sus propiedades espectroscópicas y magnéticas.

La obtención de estos oligómeros se logró por reacción de tetrapiridinas de rutenio con hexacianometalatos (III). La posibilidad de trabajar con piridinas *para* - sustituidas (lo cual repercute en su carácter básico) influye en el carácter donador del ion rutenio, lo cual imparte una gran versatilidad a estos precursores monoméricos.

Por otro lado, la característica más sobresaliente de los fragmentos cianurados consiste en las fuertes interacciones específicas existentes entre los grupos cianuro y las moléculas de solvente.

La modificación de variables como la basicidad de las piridinas coordinadas al ion Ru(II), la identidad del metal M, en el fragmento $[M(CN)_6]^{3/4-}$, y la naturaleza del solvente de trabajo permite modular la densidad electrónica sobre los centros metálicos, provocando variaciones en la interacción metal - metal. Este fenómeno se refleja en el comportamiento espectroscópico y electroquímico de estos sistemas.

El correcto ajuste de estas propiedades puede provocar cambios dramáticos en la estructura electrónica de estos sistemas. La coincidencia, en energía, de los orbitales $d\pi$ del sitio donador y el sitio aceptor conduce a una maximización de la interacción entre ambos fragmentos, pudiéndose observar, en algunos casos, la transición *Clase II* - *Clase III* (localizado - delocalizado). En este sentido, las propiedades del fragmento $\{Ru(DMAP)_5\}^{16}$ parecían ser prometedoras para lograr tal propósito. Tal es el caso que el comportamiento espectroscópico del sistema de valencia mixta $[(CN)_5Fe^{II}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ evidencia marcadores que indican localización y, a la vez, delocalización electrónica. Esto permite ubicar a este compuesto dentro de la *Clase II* - *III*.

Tomando como premisa los resultados obtenidos para esta serie de compuestos trinucleares de hierro - rutenio, puenteados por cianuro, para este trabajo se plantearon dos objetivos principales. En primer lugar, investigar las propiedades y reactividad de fragmentos dinucleares de hierro - rutenio, de fórmula general $[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^-$ y *trans*-

$[(L)Ru^{II}(py)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^-$, siendo L piridina (py), 4-metoxipiridina (MeOpy) o 4-dimetilaminopiridina (DMAP). La comprensión del comportamiento electrónico de estos dímeros enriquece la información existente, hasta el momento, acerca de los compuestos trinucleares estudiados en la tesis del Dr. Albores.

En segundo lugar, dadas las conclusiones arribadas para los sistemas trinucleares de hierro - rutenio, se buscó explorar la química del osmio, en este tipo de arreglos moleculares. Para ello se aprovechó la capacidad donora del fragmento $\{Ru(DMAP)_5\}$ y la mayor extensión radial de los orbitales $d\pi$ del osmio. Ambas propiedades suponen un incremento en la interacción metal - metal. La interpretación de las propiedades electrónicas de estos sistemas se complementó con la caracterización de los compuestos $[(CN)_5Fe^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(L)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ (L: piridina y 4-dimetilaminopiridina), mediante espectroelectroquímica en la región vis - NIR - IR. La región del infrarrojo no había sido explorada hasta el momento, motivo por el cual estos resultados son novedosos y amplían los conocimientos adquiridos acerca de este tipo de sistemas.

De esta manera, la tesis se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se describen y analizan los precursores de rutenio empleados para la construcción de los compuestos dinucleares y trinucleares. Este capítulo se divide en dos módulos. En la Parte I se describe la caracterización de los monómeros de fórmula $trans-[(L)Ru^{II}(py)_4Cl]^+$. Al mismo tiempo, se estudia el efecto de la basicidad del ligando L *trans* sobre las propiedades electrónicas de estas especies. En la Parte II se describen la síntesis, propiedades y reactividad de los distintos sistemas que derivan del fragmento $\{Ru(DMAP)_5\}$. Las conclusiones arribadas en este capítulo son tomadas como antecedentes para el diseño de los compuestos analizados en el Capítulo 2.

El Capítulo 2, también, se divide en dos partes. En la Parte I se describen las propiedades de los dímeros de fórmula $[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^-$ y $trans-[(L)Ru^{II}(py)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^-$, los cuales derivan de la reacción entre los precursores monoméricos descritos en el Capítulo 1 y un hexacianometalato (III) (hierro o cobalto, según el caso). En la Parte II se realiza un análisis de estos sistemas, haciendo uso del modelo de dos estados de Mulliken - Hush,¹⁷ a través del cual es posible estimar parámetros de suma

relevancia, como ser el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos (H_{ab}), el cual da cuentas de cuan débil o intensa resulta la interacción donador - aceptor. Al mismo tiempo, es posible estimar parámetros como el aporte de cada configuración al estado fundamental del sistema (coeficientes c_i), la energía de reorganización (λ) para el proceso de TCMM y el valor de ΔE_{ab} (diferencia de energía entre los dos posibles isómeros, suponiendo ausencia de interacción entre los fragmentos).

El Capítulo 3 se centra en el estudio del comportamiento espectroscópico de los trímeros simétricos $[(CN)_5Fe^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(L)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$ (L: piridina y 4-dimetilaminopiridina), empleando la técnica de espectroelectroquímica y poniendo énfasis en los resultados obtenidos en la región del infrarrojo, no investigada hasta el momento.

En el Capítulo 4 se presenta la síntesis de los trímeros de osmio, de fórmula $[(CN)_5Os^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_4(\mu-NC)M^{III}(CN)_5]^{5-}$ (M: Co(III), Os(III), Fe(III)). En primer lugar se describen y analizan las propiedades del trímero conteniendo cobalto. El comportamiento "silencioso" de este metal, desde el punto de vista espectroscópico, facilita la comprensión de las propiedades del sistema simétrico, conteniendo dos iones osmio, descripto a continuación. Finalmente, conociendo las propiedades de los sistemas simétricos de hierro y osmio, se encara el análisis del compuesto asimétrico, conteniendo ambos metales en los fragmentos terminales.

Por último, se cierra este trabajo realizando una síntesis de los resultados obtenidos y exponiendo las conclusiones generales que derivan de los mismos.

. Referencias.

1. Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A., *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2704.
2. Seyferth, D.; Khalen, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1080.
3. Creutz, C. T., H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3988.
4. Demadis, K. D.; El-Samanody, E. S.; Coia, G. M.; Meyer, T. J., *Journal of American Chemical Society*, **1999**, *121*, 535.
5. Forlano, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Della Védova, C. O., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *223*, 37.
6. Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966.
7. Mulliken, R. S.; Person, W. B., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1962**, *13*, 107.
8. Hush, N. S., *Trans. Faraday Soc.*, **1961**, 57.
9. Robin, M. B.; Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247.
10. Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N., *Chem.Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 168.
11. Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2655.
12. Lay, P. A.; Magnuson, R. H.; Taube, H., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2364.
13. Magnuson, R. H.; Lay, P. A.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2507.
14. Dubicki, L.; Ferguson, J.; Krausz, E. R.; Lay, P. A.; Maeder, M.; Magnuson, R. H.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2167.
15. Alborés, P. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
16. Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Albores, P.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2416.
17. Cave, R. J.; Newton, M. D., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *249*, 15.

Capítulo 1.

Parte I.

1.I.1. Introducción.

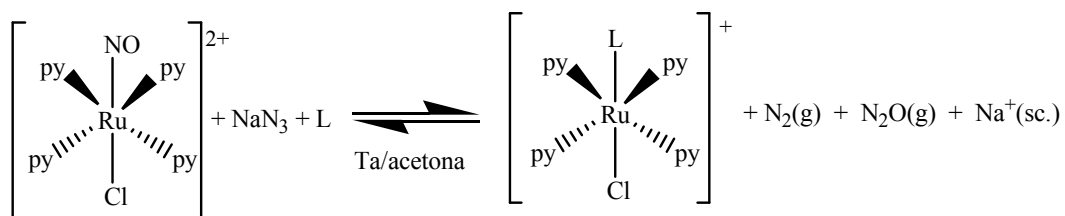
Los arreglos moleculares presentados en este trabajo, cuyo comportamiento es descripto y analizado en diferentes capítulos, son preparados en distintas etapas. La metodología de síntesis consiste en la combinación de diversos precursores mononucleares. La modificación en las propiedades de estos últimos resulta determinante en el comportamiento electrónico del oligómero, que resulta de la combinación de estos compuestos monoméricos.

El objetivo principal de esta tesis es estudiar el acoplamiento electrónico entre centros metálicos de compuestos dinucleares y trinucleares y evaluar de qué manera es posible modular esta interacción. Atendiendo a este propósito, se preparó una serie de compuestos mononucleares de rutenio, para ser empleados como precursores de partida de arreglos moleculares de mayor nuclearidad. Estos precursores son derivados de la familia de las *trans* - tetrapiridinas,¹ ampliamente estudiadas. Tomando como punto de partida al monómero $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, se sintetizó un conjunto de compuestos mononucleares, de fórmula general *trans*- $[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{L})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (L: piridina o piridina *para* - sustituida). Variando el sustituyente en posición *para* de la piridina axial (L), es posible regular la basicidad de la misma. Tal como se verá más adelante, esta propiedad influye en la interacción metal - metal presente en los compuestos de mayor nuclearidad.

En esta sección, se presentan la síntesis y el estudio de las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de una familia de compuestos mononucleares de rutenio. El análisis se amplía mediante una evaluación de la estructura electrónica, efectuada a partir de cálculos de DFT.

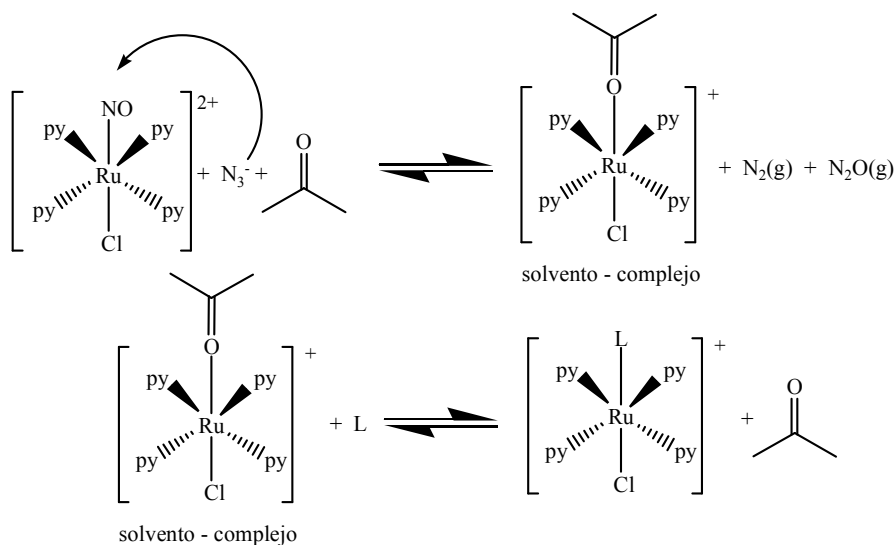
1.I.2. Estrategia sintética.

Haciendo uso de la gran versatilidad del compuesto de partida $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, se sintetizó una serie de precursores, a partir de los cuales se obtuvo una familia de complejos mononucleares de rutenio. Por reacción directa de $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)^2$ con NaN_3 y L, a temperatura ambiente, es posible obtener compuestos de fórmula general *trans*- $[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{L})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (Esquema 1.I.1).



Esquema 1.I.1: Esquema de síntesis de una familia de compuestos de fórmula general *trans*-[Ru(py)₄(L)Cl](PF₆).

El mecanismo propuesto para esta reacción consiste en un ataque nucleofílico por parte del grupo N₃⁻, sobre el grupo electrofílico NO⁺, generando lo que se conoce como solvento - complejo (en este caso, el solvente es acetona) y N₂O (g) y N₂ (g), como subproductos, los cuales son liberados al medio. Siendo la acetona un grupo lábil, la misma resulta fácilmente sustituible en presencia de un buen grupo entrante, como es el caso de los ligandos piridínicos. De esta forma, la sustitución de la acetona, por parte de los ligandos L, resulta en la serie de complejos mononucleares estudiados en este capítulo. El Esquema 1.I.2 representa las reacciones en cuestión.



Esquema 1.I.2: Ataque nucleofílico del grupo N₃⁻ sobre el grupo electrofílico NO⁺.

Con el propósito de obtener fragmentos de rutenio con distintos potenciales redox, se emplearon ligandos con diferentes basicidades. En este caso, se trata de piridinas *para*-sustituídas, con distintos grupos funcionales: piridina (py), 4-metoxipiridina (MeOpy) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP).



Piridina

(py)

$pK_a: 5.14^3$



4-Metoxipiridina

(MeOpy)

$pK_a: 6.62^3$



4-Dimetilaminopiridina

(DMAP)

$pK_a: 9.70^3$

En la siguiente tabla se listan los distintos monómeros preparados en este trabajo.

L	Complejo
py	1
MeOpy	2
DMAP	3

A continuación se encarará el análisis de la estructura electrónica de estos compuestos y el efecto de la basicidad de las piridinas axiales, sobre las propiedades electroquímicas y espectroscópicas de los mismos. Vale destacar que las propiedades del compuesto **1** se encuentran informadas en literatura.² Sin embargo, estos resultados se presentan en este trabajo, con el propósito de establecer comparaciones con los análogos **2** y **3**, informados, por primera vez, en este trabajo.

1.I.3. Caracterización mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H).

Las estructuras cristalinas de los complejos *trans*-[Ru(py)₄(pz)Cl](PF₆) y *trans*-[Ru(py)₄(PhCN)Cl](PF₆) (pz: pirazina; PhCN: benzonitrilo) se encuentran informadas en literatura. Estos compuestos pertenecen a la misma familia de monómeros de rutenio, de fórmula general *trans*-[Ru(py)₄(L)Cl](PF₆). La configuración espacial de los mismos es tal que las piridinas se ubican en forma de "aspas de ventilador".

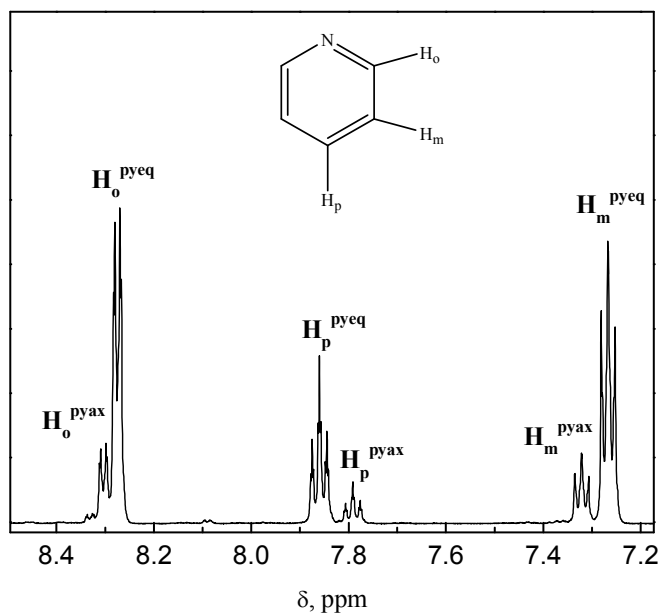
Los monómeros analizados en este trabajo fueron caracterizados mediante la técnica espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H). La misma resulta de gran utilidad para conocer la conectividad de los fragmentos en el compuesto estudiado.

En la Tabla 1.I.1 se resumen los desplazamientos químicos y las asignaciones correspondientes a cada señal observada y en la Figura 1.I.1 se presentan los espectros obtenidos para los compuestos **1**, **2** y **3**.

Tabla 1.I.1: Desplazamientos químicos y asignaciones de las señales de RMN-¹H, correspondientes a los monómeros de estudio. Solvente: acetonitrilo-*d*₃.

Complejo	δ / ppm (multiplicidad)	Cantidad de H	Asignación
1	8.30 (d)	2	H _o ^{py ax.}
	8.27 (d)	8	H _o ^{py eq.}
	7.86 (t)	4	H _p ^{py eq.}
	7.79 (t)	1	H _p ^{py ax.}
	7.32 (t)	2	H _m ^{py ax.}
	7.27 (t)	8	H _m ^{py eq.}
2	8.27 (d)	8	H _o ^{py eq.}
	8.05 (d)	2	H _o ^{MeOpy}
	7.85 (t)	4	H _p ^{py eq.}
	7.26 (t)	8	H _m ^{py eq.}
	6.90 (d)	2	H _m ^{MeOpy}
	3.85 (s)	3	CH ₃ ^{MeOpy}
3	8.29 (d)	8	H _o ^{py eq.}
	7.83 (t)	4	H _p ^{py eq.}
	7.68 (d)	2	H _o ^{DMAP}
	7.24 (t)	8	H _m ^{py eq.}
	6.53 (d)	2	H _m ^{DMAP}
	2.98 (s)	6	CH ₃ ^{DMAP}

a)



b)

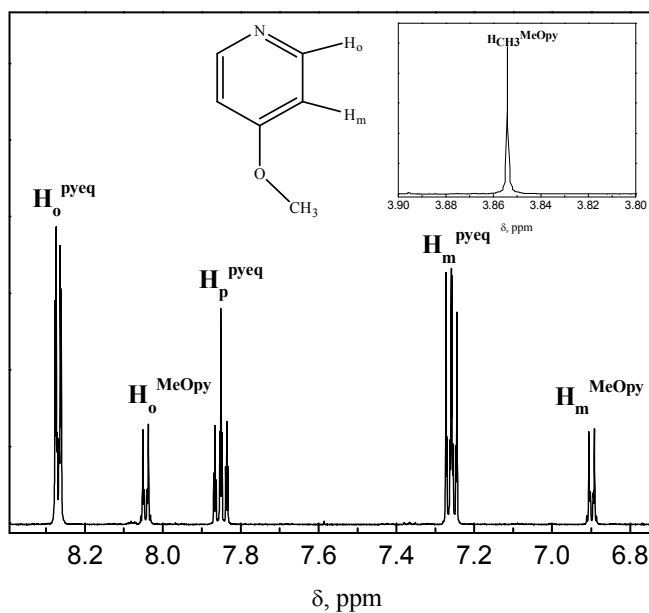


Figura 1.I.1: Espectro de RMN- 1H de los complejos (a) **1** y (b) **2**, medidos en acetonitrilo- d_3 . Se distinguen las señales correspondientes a la piridina axial y aquellas correspondientes a las piridinas ecuatoriales.

c)

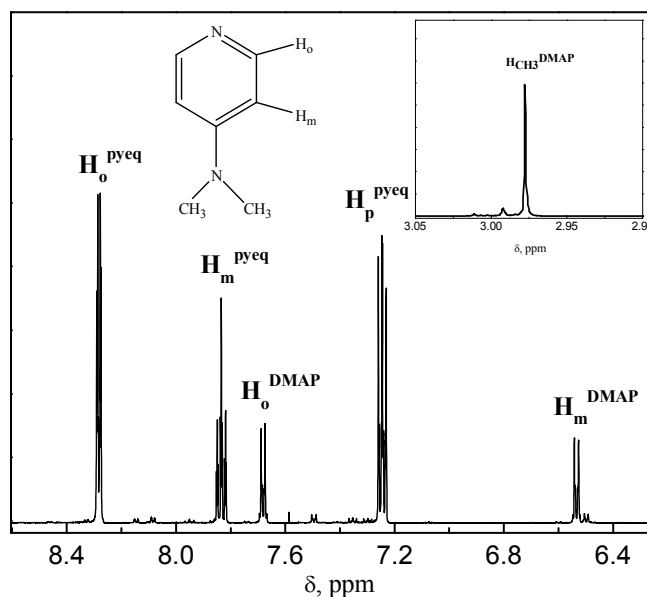


Figura 1.I.1: Espectro de RMN- ^1H del complejo **3**, medidos en acetonitrilo- d_3 . Se distinguen las señales correspondientes a la piridina axial y aquellas correspondientes a las piridinas ecuatoriales.

Las señales son consistentes con la presencia de cuatro piridinas ecuatoriales y una axial, dispuestas en torno al ión central. La integración está en acuerdo con el número de H presente para cada tipo de piridina.

1.I.4. Propiedades electroquímicas.

Se estudió el comportamiento electroquímico de esta serie de monómeros, en acetonitrilo. En todos los casos, se observó una cupla redox reversible, correspondiente al ion central rutenio (Figura 1.I.2). En la Tabla 1.I.2 se informan los potenciales redox correspondientes a las cuplas Ru(III)/(II) de los compuestos analizados.

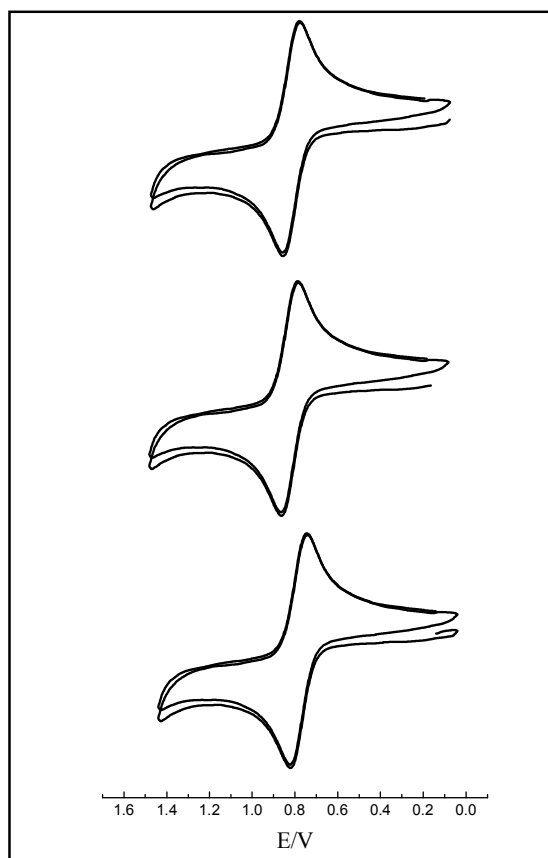


Figura 1.I.2: Voltametrías cíclicas de los complejos **1**, **2** y **3** (de arriba abajo), medidas en acetonitrilo. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Tabla 1.I.2: Potenciales redox de la cupla Ru(III)/(II), de los compuestos mononucleares *trans*-[Ru(py)₄(L)Cl](PF₆), en acetonitrilo.

Compuesto	$E_{1/2}(\text{Ru})/\text{V}$, vs. Ag/AgCl	E_L/V	$E_{\text{calc.}}/\text{V}$, vs. ENH (vs. Ag/AgCl)
1	0.87	0.250 ⁴	1.02 (0.82)
2	0.83	0.201 ⁵	0.97 (0.77)
3	0.78	0.110 ⁵	0.88 (0.68)

El potencial redox del centro metálico está influenciado, en parte, por la identidad del ligando en posición *trans*-. Aquellos ligandos más básicos, con un mayor carácter donador, provocan un aumento de energía en los orbitales frontera del ion rutenio, convirtiéndolo en una especie más reductora. En este sentido, la tendencia observada, al pasar del ligando piridina a 4-dimetilaminopiridina, está en acuerdo con lo esperado.

El modelo de Lever⁴ permite calcular potenciales redox de complejos de rutenio ($E_{1/2}$), suponiendo que el $E_{1/2}$ observado consiste en una suma de aportes de todos los ligandos que conforman la esfera de coordinación. En otras palabras, este modelo no contempla la existencia de un comportamiento sinérgico entre las partes; por el contrario, supone la presencia de un efecto aditivo entre las mismas. Esto tiene como implicancia una baja interacción entre el metal central y los ligandos.

Dado un monómero de fórmula general $RuX_xY_yZ_z$, es posible evaluar la contribución, de cada ligando, al $E_{1/2}$ observado. Lever *et. al* definió el parámetro $E_L(L)$, siendo éste el aporte de cada ligando al $E_{1/2}$ de la cupla $Ru(III)/(II)$, de un número significativo de complejos de rutenio, para los cuales obtuvo una correlación lineal entre el $E_{1/2}$ observado y la sumatoria de los E_L ($\sum E_L$). Esta correlación puede ser empleada para determinar el E_L de un ligando que se ajuste a las condiciones impuestas por el modelo. Tal es el caso de la 4-metoxipiridina, así como la 4-dimetilaminopiridina, para las cuales se determinaron sus respectivos E_L , aplicando el modelo en cuestión (ver Tabla 1.I.2). Esto fue desarrollado en la tesis del Dr. Albores, para una serie de compuestos trinucleares, conteniendo este tipo de piridinas, coordinadas a un ion rutenio.⁵

Los potenciales redox obtenidos experimentalmente fueron contrastados con los calculados haciendo uso del modelo de Lever. Se observa que no hay diferencias significativas entre los mismos. Esto confirma la suposición referente a una baja interacción entre los ligandos piridínicos y el rutenio central. Estos resultados son consistentes y están en acuerdo con los obtenidos mediante cálculos de DFT, los cuales serán descritos en la siguiente sección.

1.I.5. Cálculos de estructura electrónica.

Para determinar el arreglo espacial, de mínima energía, correspondiente a los complejos **1** a **3**, se realizaron cálculos de optimización de geometría, mediante el programa Gaussian 03⁶. Los mismos están basados en el método DFT y se utilizó B3LYP - LanL2DZ, como funcional y base, respectivamente. Las geometrías optimizadas se presentan en la Figura 1.I.3.

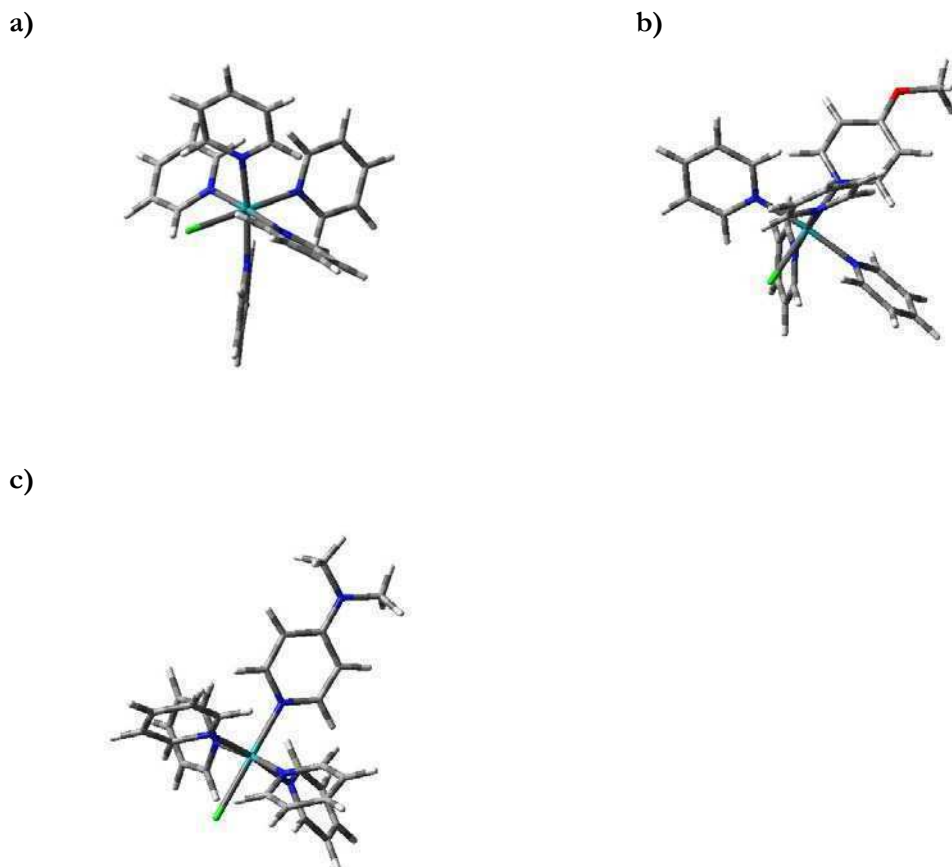
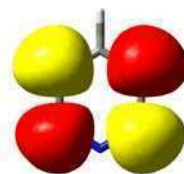


Figura 1.I.3: Geometrías optimizadas de los complejos (a) **1**, (b) **2** y (c) **3**.

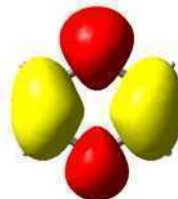
Los resultados obtenidos mediante cálculos resultan consistentes con las estructuras cristalinas de compuestos de la misma familia,^{2, 7} las cuales revelan una disposición de los ligandos piridínicos ecuatoriales a modo de “aspas de ventilador”.

Con el propósito de comprender el tipo de interacción presente entre el metal central y los ligandos piridínicos se optimizó la geometría de las distintas piridinas utilizadas en este trabajo, haciendo uso del funcional B3LYP y la base 6-31G. Esto permite visualizar cuales son los orbitales que interactúan, con mayor preponderancia, con el ion rutenio, a la hora de interpretar el diagrama de orbitales moleculares de los complejos estudiados. A continuación se presentan los orbitales moleculares (OM) de frontera del ligando piridina:

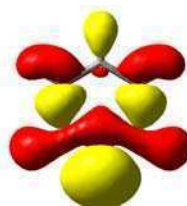
✓ LUMO + 1: π^*



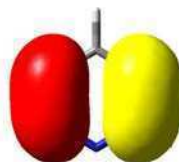
✓ LUMO: π^*



✓ HOMO: σ



✓ HOMO - 1: π



✓ HOMO - 2: π



En base a los cálculos realizados, se observa que el OM HOMO, centrado en el N, corresponde a un orbital de tipo σ -donor. Al mismo tiempo, existen otros dos OM de

relevancia en lo referentes a la interacción ligando - metal: el OM LUMO (vacío), el cual se comporta como un orbital π -aceptor y el OM HOMO-2 (lleno), el cual actúa como π -donor. Este último se encuentra a bajas energías, con respecto a los demás OM de frontera del ligando en cuestión, de modo tal que es factible suponer que su interacción con los orbitales del metal es inferior. Los OM HOMO-1 y LUMO+1 no solapan, significativamente, con los orbitales del metal, pues no se encuentran centrados en el N, a través del cual el ligando interactúa, de manera directa, con el rutenio central. De acuerdo a estas observaciones, es posible concluir que la piridina se comporta, a la vez, como un ligando de carácter σ -donor y π -aceptor.

Se realizaron los mismos cálculos para el caso de la 4-metoxipiridina y la 4-dimetilaaminopiridina. En la Figura 1.I.4 se representan los niveles de energía de los orbitales de frontera de estos ligandos. Los resultados muestran una tendencia monótona y gradual en el orbital π^* , convirtiendo a la piridina en un fragmento menos aceptor, al aumentar la basicidad de la misma. La misma progresión ocurre para el orbital π - donor. No obstante, en este caso, el cambio no resulta tan gradual, siendo notable la diferencia de la 4-dimetilaminopiridina con respecto al resto de las piridinas, hecho que será discutido más adelante.

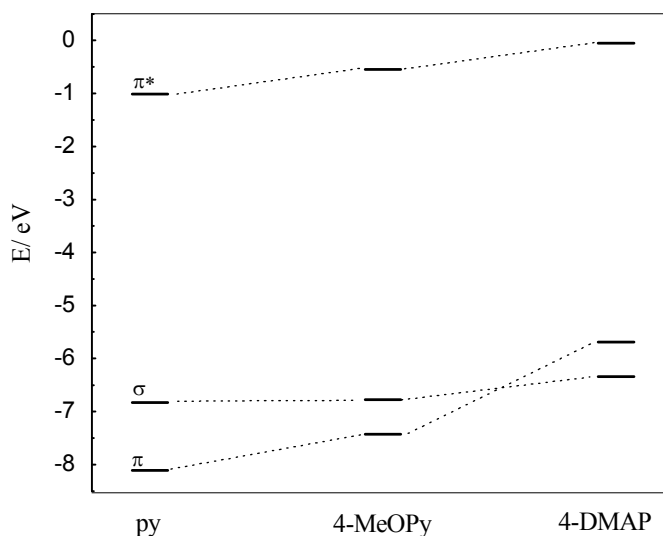


Figura 1.I.4: Niveles de energía de los orbitales de frontera de la piridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina, obtenidos mediante DFT.

Para comprender el tipo de interacción existente entre los ligandos piridínicos y el rutenio central, resulta conveniente analizar la simetría de estas moléculas, así como la de sus OM. En otras palabras, definir el grupo puntual de simetría al cual pertenecen los complejos y, en función de ello, las representaciones irreducibles bajo las cuales transforman los OM de dichos fragmentos.

Tomando como base los resultados de las geometrías optimizadas, así como la evidencia experimental de los compuestos de la misma familia,² y suponiendo a la piridina axial contenida en el plano que bisecta el ángulo diedro de las piridinas ecuatoriales, es posible ubicar, a estos complejos, en el grupo puntual de simetría C_2 .

Considerando los orbitales p_x , p_y del Cl y los orbitales σ y π/π^* de las piridinas, es posible construir las siguientes combinaciones lineales adaptadas por simetría (CLAS):

$$\psi_1(a) = \sigma_{py1} + \sigma_{py3}$$

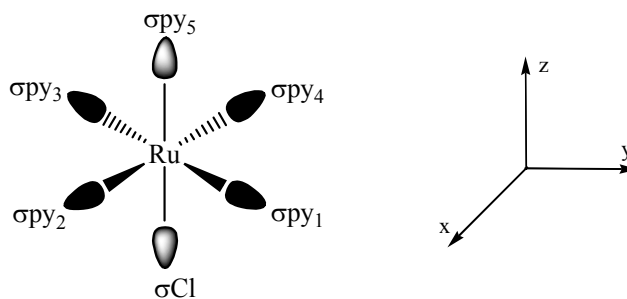
$$\psi_2(a) = \sigma_{py2} + \sigma_{py4}$$

$$\psi_3(a) = \sigma_{Cl}$$

$$\psi_4(a) = \sigma_{py5}$$

$$\psi_1(b) = \sigma_{py1} - \sigma_{py3}$$

$$\psi_2(b) = \sigma_{py2} - \sigma_{py4}$$



$$\psi_1(a) = \pi_{py1} + \pi_{py3}$$

$$\psi_2(a) = \pi_{py2} + \pi_{py4}$$

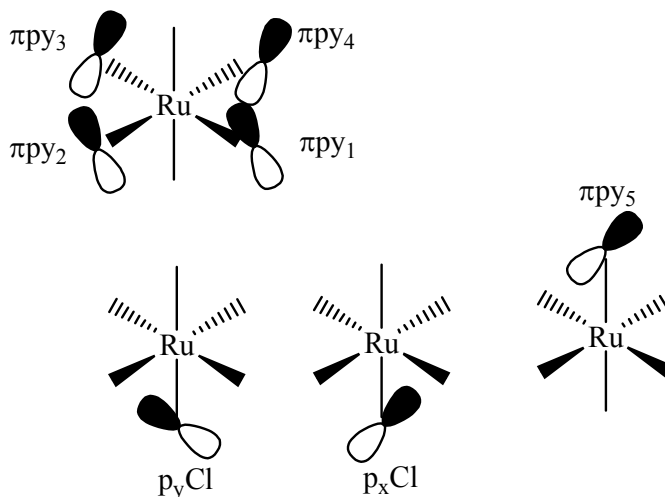
$$\psi_1(b) = \pi_{py1} - \pi_{py3}$$

$$\psi_2(b) = \pi_{py2} - \pi_{py4}$$

$$\psi_3(b) = \pi_{xCl}$$

$$\psi_4(b) = \pi_{yCl}$$

$$\psi_5(b) = \pi_{py5}$$



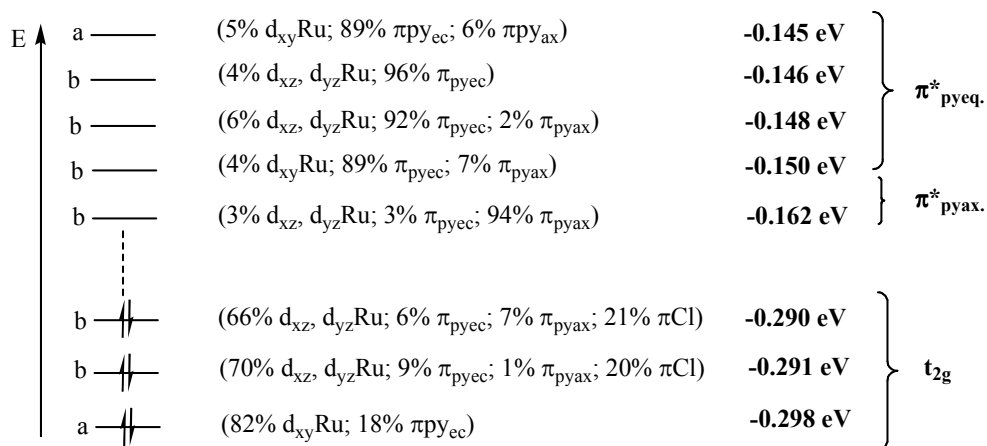
Los orbitales d del rutenio transforman según las siguientes representaciones irreducibles:

$$d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{xy} \text{ (a)}$$

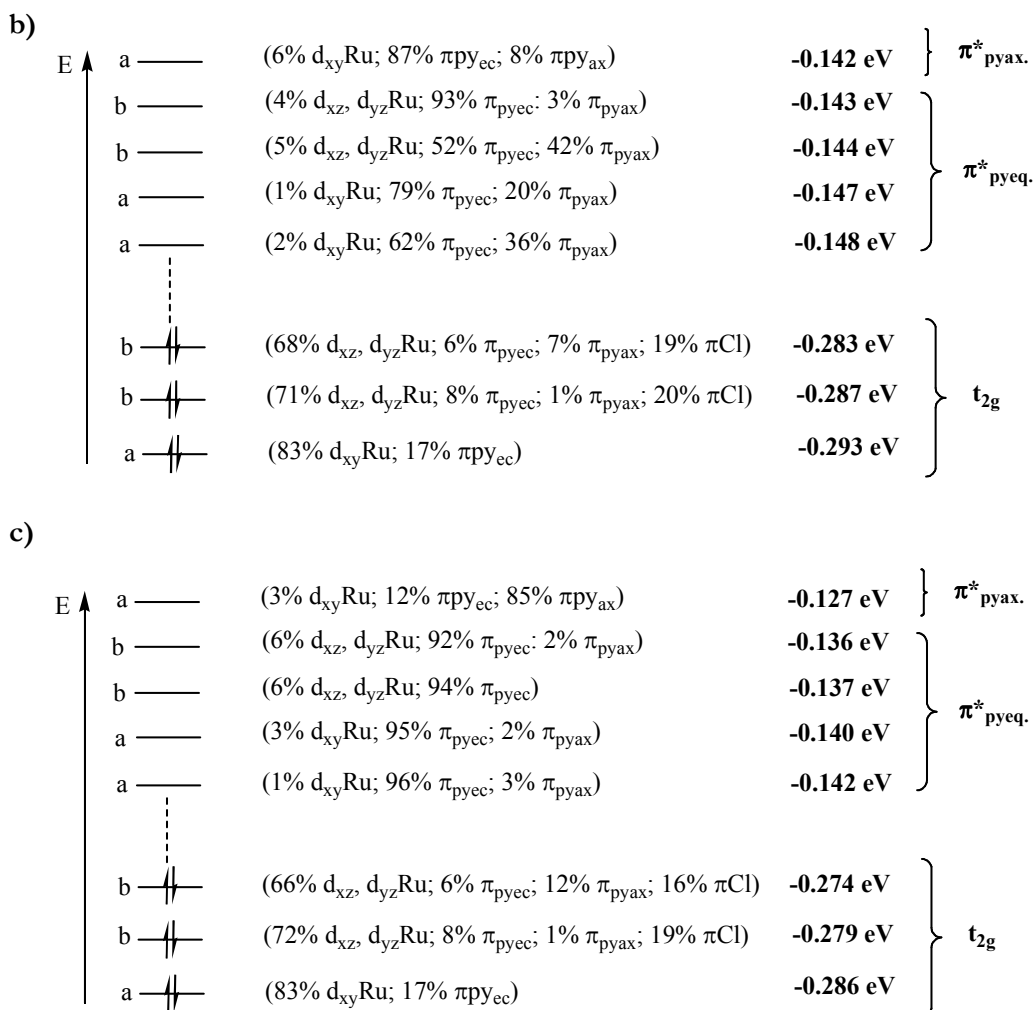
$$d_{xz}, d_{yz} \text{ (b)}$$

Mediante el programa Gausssum es posible determinar la contribución de cada uno de los fragmentos, a los diferentes OM del complejo. Para ello, se hace uso de las geometrías optimizadas, mediante Gaussian, y se agrupan los distintos fragmentos, de acuerdo a las CLAS previamente citadas. De esta manera, resulta posible acceder al porcentaje de aporte de cada ligando o grupo de ligandos a cada uno de los OM de la molécula, tal como se observa en el Esquema 1.I.3, en el que se representa el diagrama de OM de los complejos analizados en este capítulo.

a)



Esquema 1.I.3: Diagrama de OM del complejo 1 (a).



Esquema 1.I.3: Diagrama de OM de los complejos **2** (b) y **3** (c).

Estos resultados reflejan una baja mezcla entre los ligandos piridina y el rutenio central. En todos los casos, la inspección de los OM de frontera, particularmente, los HOMO (t_{2g}), revela una contribución alta por parte de los orbitales d_{xz} , d_{yz} del rutenio y el orbital p del cloruro, mientras que el aporte de los orbitales π de las piridinas resulta, prácticamente, despreciable en comparación. Contrariamente, los OM LUMO (π^*_{ec}/π^*_{ax}) presentan una contribución elevada por parte de los orbitales π^* de las piridinas, resultando bajo el aporte de los orbitales del rutenio (Figura 1.I.5).

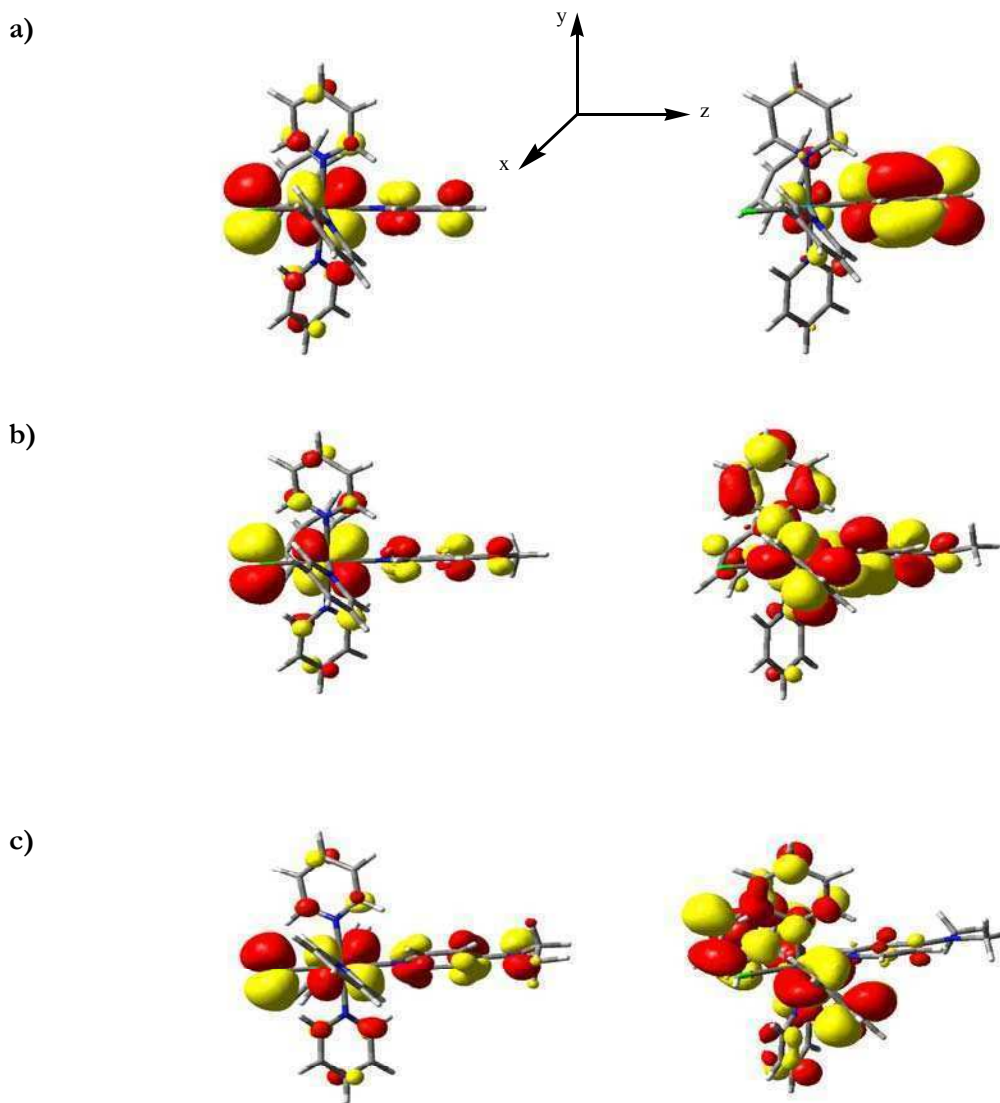


Figura 1.I.5: OM HOMO (izquierda) y OM LUMO (derecha), de los complejos a) **1**; b) **2** y c) **3**. Iso-superficie: 0.02.

La pequeña mezcla observada es consecuencia de la disposición de las piridinas con respecto al rutenio central. Por inspección de la geometría de los orbitales del ligando (en particular, el HOMO, HOMO-2 y LUMO), se esperaría que la máxima interacción se diera estando las piridinas coplanares al plano RuN_4 . Sin embargo, esta condición impediría la interacción con ambos orbitales d_π del metal (d_{xz} , d_{yz}). Es factible que la disposición espacial adoptada por estos ligandos, tanto en la estructura cristalina de esta familia de

compuestos *trans*-[Ru(py)₄(L)Cl](PF₆), así como en los resultados obtenidos mediante cálculos, suponga una situación de compromiso de máxima interacción con ambos orbitales d_π del metal. Al mismo tiempo, desde el punto de vista espacial, las mismas no podrían ubicarse en un mismo plano.

En lo referente a la piridina axial, vale destacar que la naturaleza de la misma resulta influyente, fundamentalmente, en la composición así como energía de los OM LUMO. En el Esquema 3 se observa que al reemplazar la piridina *trans* (**1**) por 4-metoxipiridina (**2**), o 4-dimetilaminopiridina (**3**), los OM LUMO, que cuentan con una mayor contribución por parte de las piridinas ecuatoriales (π^*_{pyec}), se encuentran ahora a menor energía con respecto a aquellos que presentan una mayor componente por parte de la piridina axial (π^*_{pyax}). Este resultado es consistente con los niveles de energía de los orbitales de frontera, obtenidos para las distintas piridinas, en los que se observa como los orbitales π^* aumentan en energía, al incrementarse la basicidad de las mismas (Figura 1.I.4). Este hecho impacta en las propiedades espectroscópicas de estos monómeros de rutenio, tal como se verá a continuación.

1.I.6. Propiedades espectroscópicas de los monómeros.

Aprovechando la solubilidad de estos compuestos en acetonitrilo, se midieron los espectros UV-visible de los mismos. La espectroscopía de estos complejos revela la presencia de una serie de bandas, asociada a transiciones electrónicas intraligando, de carácter π_{py} - π^*_{py} y de transferencia de carga (TC), en este caso, transferencia de carga metal - ligando (TCML). Las primeras se presentan en el rango 39.0 - 41.0 x 10³ cm⁻¹, mientras que las segundas aparecen a menores energías, en el rango 26.0 - 27.0 x 10³ cm⁻¹ del espectro visible. Al mismo tiempo, se observa la presencia de un tercer tipo de banda, en este caso, asociada a transiciones d - d, las cuales aparecen en el rango 34.0 - 35.0 x 10³ cm⁻¹, con una intensidad significativamente inferior en relación a las transiciones previamente mencionadas.

A continuación, se presentan los espectros electrónicos de los monómeros en estudio, medidos en acetonitrilo (Figura 1.I.6). En la Tabla 1.I.3 se resumen las energías e intensidades, así como las asignaciones de cada una de las transiciones electrónicas observadas.

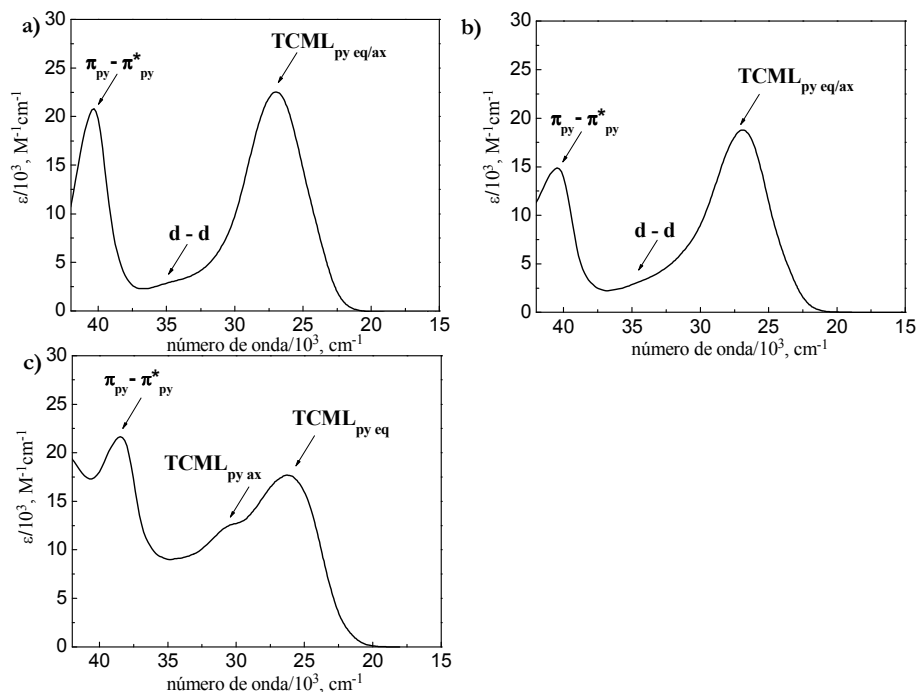


Figura 1.I.6: Espectros electrónicos de los complejos (a) **1**, (b) **2** y (c) **3**, medidos en acetonitrilo.

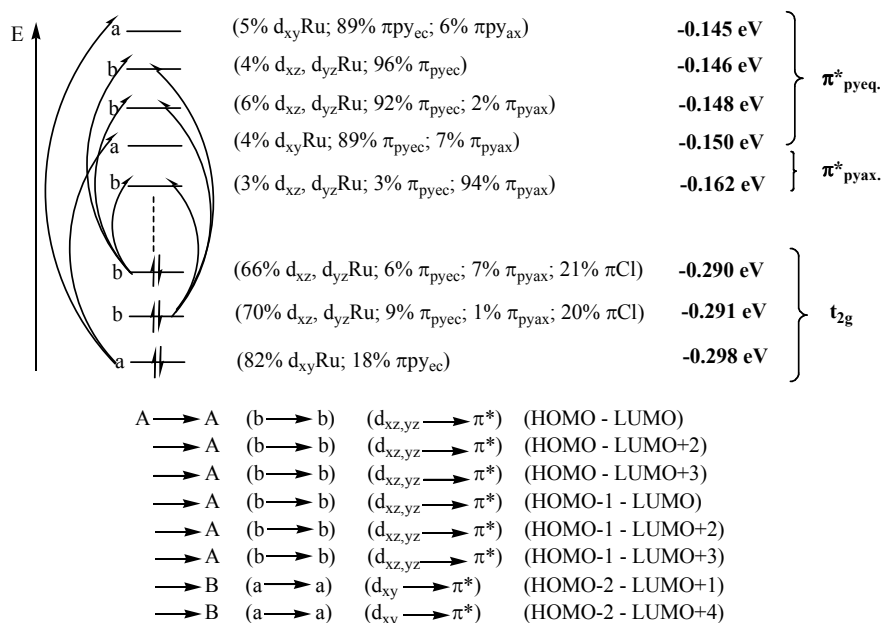
Tabla 1.I.3: Datos espectroscópicos y asignaciones de las transiciones electrónicas correspondientes a los monómeros **1**, **2** y **3**. Solvente de trabajo: acetonitrilo.

Compuesto	$\nu/10^3, \text{cm}^{-1}(\epsilon/10^3, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Asignación
1	40.3 (20.8)	$\pi_{\text{py eq/ax}} - \pi_{\text{py eq/ax}}^*$
	34.5 (3.1)	d - d
	26.9 (22.5)	TCML ($d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi_{\text{py eq/ax}}^*$)
2	40.5 (14.9)	$\pi_{\text{py eq}} - \pi_{\text{py eq}}^*/\pi_{\text{py ax}} - \pi_{\text{py ax}}^*$
	34.7 (3.0)	d - d
	26.8 (18.8)	TCML ($d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi_{\text{py eq/ax}}^*$)
3	38.5 (21.6)	$\pi_{\text{py eq}} - \pi_{\text{py eq}}^*/\pi_{\text{py ax}} - \pi_{\text{py ax}}^*$
	30.4 (12.6)	TCML ($d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi_{\text{py ax}}^*$)
	26.2 (17.7)	TCML ($d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi_{\text{py eq}}^*$)

Para emplear argumentos de simetría como herramienta para interpretar la naturaleza de las transiciones electrónicas observadas en la espectroscopía de estos compuestos, resulta necesario conocer cómo transforma el operador momento de transición ($\bar{\mu}$) y, en función de ello, evaluar en qué casos la integral $\langle \psi^* | \bar{\mu} | \psi^0 \rangle$ es distinta de cero, lo que implica una transición electrónica permitida.⁸

Bajo el grupo puntual de simetría C_2 , el operador momento de transición transforma según las representaciones irreducibles $A + B$. De esta forma, las transiciones electrónicas permitidas serán aquellas donde el producto directo de las representaciones irreducibles a las que pertenecen el estado fundamental y el estado excitado contenga, al menos, a una de las representaciones irreducibles del operador momento de transición, lo cual garantizará que dicha integral no se anule y, en consecuencia, la transición electrónica resulte permitida. En este caso, todas las posibles transiciones electrónicas están permitidas, ya que el producto directo de las representaciones irreducibles es, siempre, A o B , los cuales están contenidos en el operador momento de transición.

Atendiendo a estos requerimientos, en el Esquema 1.I.4 se sintetizan las transiciones esperadas, tomando como ejemplo al compuesto **1**.



Esquema 1.I.4: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para el compuesto **1**.

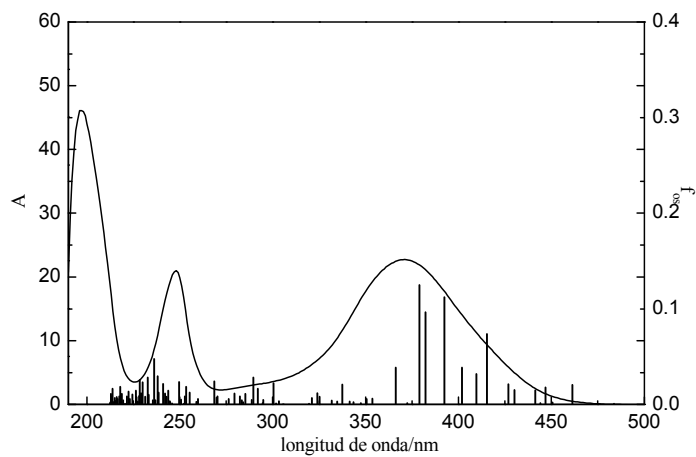
De acuerdo a la composición de los OM de frontera, involucrados en las transiciones electrónicas permitidas, es posible concluir que las mismas consisten en TCML. En el caso de los complejos **2** y **3**, para los cuales la piridina axial se diferencia de las ecuatoriales, en principio, es esperable diferenciar dos bandas asociadas a TCML: por un lado, una TC del rutenio a las piridinas ecuatoriales ($d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{pyeq}^*$) y, por el otro, una TC del rutenio a la piridina axial ($d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{pyax}^*$). Los espectros experimentales no revelan la presencia de dos bandas en la región en donde aparecen estas TC, a excepción del compuesto **3**, para el cual se observa una banda intensa a $26.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y un hombro a $30.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Si la diferencia en energía entre estos dos tipos de TC no es significativa es razonable suponer que la banda de $TCML_{pyax}$ quede oculta por la banda de $TCML_{pyeq}$, habida cuenta la mayor proporción de ligandos ecuatoriales en relación al ligando axial.

Con el propósito de lograr una comprensión más acabada acerca de la naturaleza de estas bandas, se realizaron cálculos de TD - DFT, a partir de los cuales se obtuvo los espectros, en vacío, de estos monómeros. En la Figura 1.I.7 se presentan los espectros calculados, en líneas, superpuestos con los experimentales, y en la Tabla 1.I.4 se informan las energías de excitación, junto con las asignaciones correspondientes a las transiciones electrónicas más probables para cada compuesto.

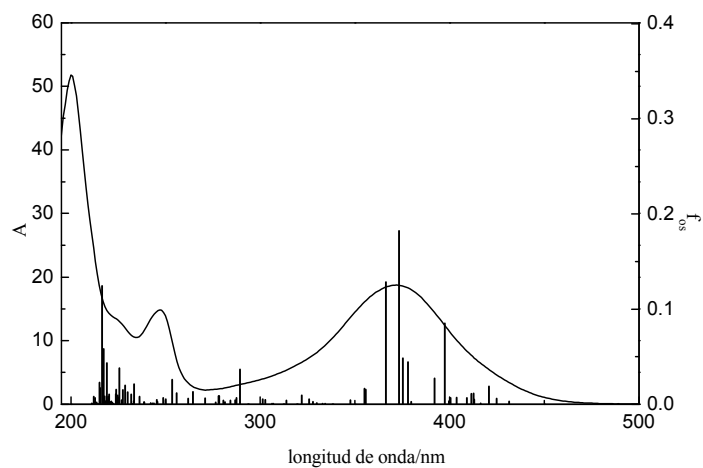
Tabla 1.I.4: Energías de las transiciones electrónicas experimentales y calculadas, en vacío, mediante TD - DFT.

Compuesto	$\nu/10^3, \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3, \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Solvente: acetonitrilo)	Energía de Transición Calculada/ cm^{-1}	Asignación (contribución mayoritaria a la IC)
1	40.3 (20.8)	42.4	$\pi_{py} - \pi_{py}^*$ (H-9 $\rightarrow$ L)
	34.5 (3.1)	34.5	d - d (H-2 $\rightarrow$ L+10/L+11)
	26.9 (22.5)	27.0	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{py}^*$ (H-2 $\rightarrow$ L+4)
2	40.5 (14.9)	40.2	$\pi_{py} - \pi_{py}^*$ (H-5 $\rightarrow$ L+1/L+2)
	34.7 (3.0)	33.2	d - d (H-1 $\rightarrow$ L+10/L+11)
	26.8 (18.8)	26.8	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{py}^*$ (H-2 $\rightarrow$ L+1)
3	38.5 (21.6)	41.2	$\pi_{py} - \pi_{py}^*$ (H-5 $\rightarrow$ L+5)
	30.4 (12.6)	31.1	d - d (H-2 $\rightarrow$ L+11)
	26.2 (17.7)	26.1	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{py}^*$ (H-2 $\rightarrow$ L+3) $d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{py}^*$ (H-2 $\rightarrow$ L+2)

a)



b)



c)

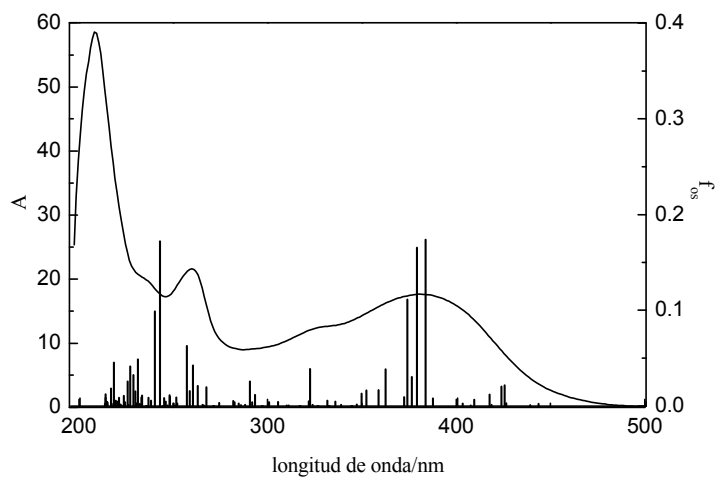


Figura 1.I.7: Espectros electrónicos experimentales y calculados (líneas verticales) de los compuestos a) **1**; b) **2** y c) **3**.

Se observa una buena correlación entre las transiciones electrónicas experimentales y las obtenidas mediante cálculos. A través de estos últimos, es posible confirmar la naturaleza de las distintas transiciones.

En lo referente a las bandas observadas a mayores energías ($38.5 - 40.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), éstas involucran orbitales π/π^* de las piridinas y corresponden a transiciones electrónicas de tipo intraligando. Esta asignación es consistente con la previamente realizada para el caso de las tetrapiridinas de rutenio².

Las bandas observadas en el rango $30.4 - 34.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a bandas d - d, de acuerdo a los resultados arrojados por los cálculos.

En lo referente a las bandas de TC, no resulta sencillo distinguir la $\text{TCML}_{\text{pyeq.}}$ de su par $\text{TCML}_{\text{pyax.}}$, en el caso de los complejos **1** y **2**, tal como se observa experimentalmente. Los cálculos de 'TD - DFT' muestran que ambos tipos de orbitales aceptores, $\pi^*(\text{py eq.})/\pi^*(\text{py ax.})$, contribuyen de manera prácticamente equivalente a la función de onda asociada a este tipo de transición electrónica. Este hecho explica la existencia de tan sólo una banda, en lugar de dos. No obstante, el espectro del compuesto **3** muestra una banda intensa, centrada en $26.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, seguida de un hombro a $30.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Este último no es de naturaleza intrínsecamente d - d, sino que, también, presenta una componente axial significativa. Este resultado no es de sorprender y se convierte en una evidencia más que sustenta el mayor carácter donador de la 4-dimetilaminopiridina, tal como ya se había observado en el diagrama de energía obtenido para los orbitales donador - aceptor de las distintas piridinas utilizadas en este trabajo (ver Figura 1.I.4).

Las diferencias observadas entre los resultados experimentales y los teóricos son atribuibles a entornos distintos para el mismo sistema (solución de acetonitrilo y vacío, respectivamente).

En resumen, no se observan diferencias significativas en la espectroscopía de los distintos monómeros de rutenio. Si bien existe un cambio creciente en la basicidad, al reemplazar el ligando piridina por 4-metoxipiridina y, más aún, por 4-dimetilaminopiridina, en la posición axial, dicho cambio no resulta apreciable a nivel espectroscópico. Sin embargo, la identidad del sexto ligando resulta influyente en términos de reactividad química, tal como se discutirá más adelante.

Parte II.

1.II.1. Introducción.

En literatura se hallan informados una gran cantidad de compuestos mononucleares de rutenio, siendo el fragmento $\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}$,⁹ uno de los más explorados debido a su versatilidad para la construcción de compuestos dinucleares, trinucleares y supramoleculares.¹⁰⁻¹² El dímero de Creutz-Taube es uno de los casos más representativos¹³. Una de las propiedades más interesantes de este compuesto es la ausencia de interacciones π entre el rutenio y los ligandos auxiliares. Al mismo tiempo, se caracteriza por presentar interacciones específicas entre los grupos amino y los solventes donores. Esto hace que este fragmento resulte un excelente π -donor, lo cual se manifiesta en casos como el compuesto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$,¹⁴ el cual puede prepararse por fijación de N_2 atmosférico.

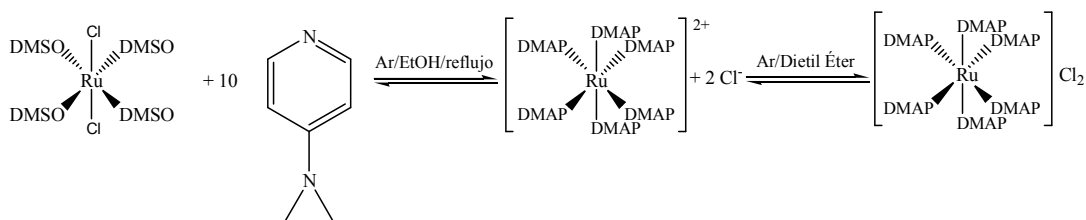
Con el propósito de extender el análisis de fragmentos de rutenio ricos en electrones, con una mayor versatilidad sintética, se estudió la reacción entre *trans*- $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ y el ligando básico 4-dimetilaminopiridina (DMAP). Esta reacción, llevada a cabo con otros ligandos piridínicos,^{15, 16} da lugar a compuestos de fórmula *trans*- $\text{Ru}(\text{L})_4\text{Cl}_2$. Sin embargo, en presencia del ligando 4-dimetilaminopiridina se obtiene un producto hexasustituído, $[\text{Ru}(\text{DMAP})_6]^{2+}$, de acuerdo a lo observado en la estructura cristalina de la sal de cloruro. El análisis detallado de este último ha sido, previamente, presentado en la Tesis del Dr. Albores y publicado en conjunto con los resultados obtenidos para los compuestos que se estudian en esta sección.¹⁷

El estudio de la reactividad de este precursor de Ru(II) revela que, en solución acuosa y bajo condiciones aeróbicas, hay una conversión, prácticamente, completa al compuesto $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+}$, cuya química presenta similitudes con la del fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

En las secciones siguientes se describe la síntesis y caracterización de una familia de compuestos mononucleares de fórmula general $[\text{Ru}(\text{DMAPy})_5(\text{L})]^{2+/3+}$. Se estudia el efecto de variables como la identidad del ligando L, la configuración electrónica del rutenio central y la naturaleza del solvente de trabajo, sobre las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de estos sistemas. Al mismo tiempo, se aborda el análisis de los sistemas con el rutenio central oxidado. Los resultados de cálculos con DFT complementan la discusión de estructura, espectroscopía y electroquímica de estos monómeros.

1.II.2. Estrategia Sintética.

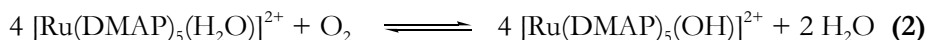
La reacción de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ y un exceso de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), en etanol absoluto, da como resultado el compuesto $[\text{Ru}(\text{DMAP})_6]\text{Cl}_2$, en lugar del producto esperado de fórmula $\text{Ru}(\text{DMAP})_4\text{Cl}_2$. En literatura se informa, como único producto de la reacción entre $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ y alguna piridina (L), el compuesto de fórmula general $\text{Ru}(\text{L})_4\text{Cl}_2$.^{15, 18} No es posible obtener el monómero $[\text{Ru}(\text{py})_6]^{2+}$,¹⁹ por reacción directa entre un precursor de rutenio y el ligando piridina. De hecho, no se conocen reacciones entre el fragmento $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ y ligandos neutros, que den lugar a productos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{L})_6]^{2+}$. Sin embargo, al emplearse un ligando más básico, como la 4-dimetilaminopiridina ($\text{p}K_{\text{a py}} \sim 9.7$), la reacción procede exitosamente, generando el producto simétrico hexasustituído $[\text{Ru}(\text{DMAP})_6]^{2+}$. Este resultado puede deberse a una mayor capacidad donora de densidad electrónica, del ligando en cuestión, convirtiendo al hipotético intermediario $\text{Ru}(\text{DMAP})_4\text{Cl}_2$ en una especie, cuyos ligandos cloruro resulten fácilmente sustituibles. Este complejo puede aislarse fácilmente como sal de cloruro, por agregado de dietil éter. El sólido resultante, de color amarillo, es estable de manera indefinida, manteniéndolo aislado de la humedad ambiente. En el Esquema 1.II.1 se representa la reacción de obtención del complejo en cuestión.



Esquema 1.II.1: Reacción de síntesis del compuesto mononucler $[\text{Ru}(\text{DMAP})_6]\text{Cl}_2$.

Uno de los aspectos más interesantes de este complejo resulta ser su reactividad en solución acuosa, en presencia de oxígeno atmosférico. La reacción se completa al cabo de 3hs. de agitación, calentando a 40°C . Se obtiene una solución color bordó que, tal como se verá más adelante, corresponde a la presencia de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+}$. La evolución hacia los productos se sigue mediante espectroscopía UV - visible. La presencia de isobésticos

indica que la conversión es limpia, sin acumulación de intermediarios (Figura 1.II.1). El siguiente esquema de reacciones consecutivas describe el proceso en estudio:



(1) Sustitución de ligando.

(2) Oxidación aeróbica y deprotonación.

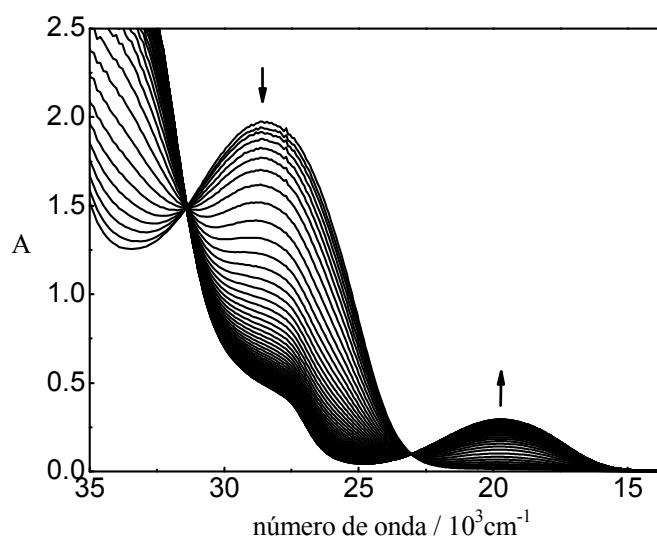
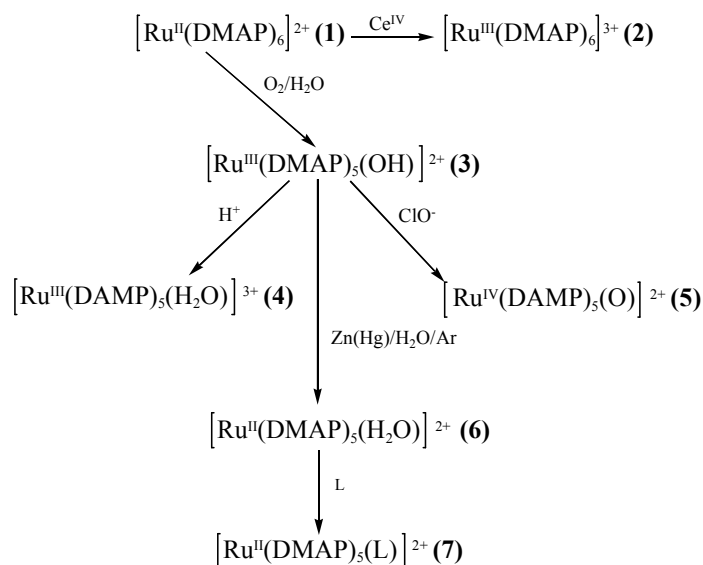


Figura 1.II.1: Monitoreo UV - visible de la reacción de $[\text{Ru}(\text{DMAP})_6]\text{Cl}_2$ en agua, en presencia de oxígeno. La flechas indican la evolución temporal de las bandas asociadas a reactivos y productos.

El hidroxocomplejo de Ru(III) así obtenido es fácilmente aislable como sal de perclorato, hexafluorofosfato o cloruro. Esta reacción procede prácticamente sin generar subproductos, facilitando la obtención de este compuesto, sin necesidad de realizar pasos posteriores de purificación. La misma resulta un paso clave para sintetizar compuestos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{L})]^{n+}$. El Esquema 1.II.2 presenta la gran versatilidad química de este compuesto.



Esquema 1.II.2: Síntesis de los complejos estudiados en esta sección.

El comportamiento de este precursor sintético resulta similar al del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, ampliamente empleado para preparar compuestos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{n+}$. La ruta sintética empleada para la obtención de los compuestos $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{L})]^{n+}$ es similar a la empleada para la síntesis de la familia de compuestos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{n+}$.²⁰ Una diferencia crucial entre estos dos fragmentos consiste en la naturaleza voluminosa del ligando DMAP, lo cual inhibe la formación de dímeros u oligómeros de Ru(III/IV) puenteados por el ligando oxo (compuestos de tipo μ -oxo o, tal como se citan en literatura, "ruthenium red" compounds).²¹ Es por este motivo que las reacciones de sustitución, en solución acuosa, proceden sin la formación de subproductos de mayor nuclearidad.

La reducción del complejo **3**, con Zn(Hg), en condiciones anaeróbicas, genera la especie reducida $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. En este compuesto, el ligando acuo se sustituye rápidamente, lo que permite preparar una familia de compuestos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{L})]^{n+}$ (**7**), empleando un exceso de ligando L (en proporción 1:10). Se trabajó con dos ligandos L, de carácter π -aceptor: piracina (pz, **7_{pz}**) y metil-piracina (Mepz⁺, **7_{Mepz}**).

El monómero **7_{Mepz}** puede aislarse como sal de hexafluorofosfato, conservando la geometría de partida del fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5\}$, tal como se confirma mediante

espectroscopía de RMN-¹H (ver más adelante, en la Sección 1.II.3). Por el contrario, en el complejo **7_{pz}**, la pz se sustituye rápidamente, por lo cual, para preservar la identidad del complejo en solución, se requiere un exceso de ligando libre. Esto inhabilita la posibilidad de aislarlo en estado sólido. Este ejemplo pone de manifiesto la labilidad de ligandos π - aceptores débiles, en el fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMP})_5\}$, en contraposición al análogo $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\}$. El análisis y la comparación de estos resultados serán presentados más adelante.

Por último, el agregado de hipoclorito de sodio a una solución acuosa del complejo **3** genera, cuantitativamente, una especie de Ru(IV), la cual puede aislarse como sal de perclorato. A partir de evidencias espectroscópicas y electroquímicas, las cuales serán discutidas más adelante, esta especie puede formularse como $[\text{Ru}(\text{DMP})_5\text{O}]^{2+}$ (**5**), un oxo compuesto de Ru(IV). Sin embargo, aún bajo atmósfera de argón y a 0°C, al cabo de 2 - 3 hs., el mismo revierte al compuesto **3**.

En las próximas secciones, se analizarán las propiedades de esta familia de compuestos.

1.II.3. Caracterización Estructural.

Si bien el análisis estructural del compuesto **1** ha sido presentado en la tesis del Dr. Albores, a continuación se resumen los resultados principales que se emplearán como base para las propiedades de enlace de la familia de complejos que derivan del mismo. En la Figura 1.II.2 se presenta el diagrama de ORTEP²² de dicho complejo. Los datos cristalográficos se informan en la Tabla 1.II.1, mientras que los ángulos y distancias de enlace alrededor del ion central se resumen en la Tabla 1.II.2.

El ion Ru(II) se encuentra en un eje S_6 , impuesto por el cristal, perteneciente al grupo espacial R-3, enlazado a seis DMAP, a través del N del heterociclo, con una distancia de enlace de 2.131(1) Å. La distancia de enlace Ru-N está en acuerdo con la obtenida en otros complejos conteniendo DMAP.^{23, 24} La estructura cristalina del catión **1** no revela diferencias significativas con respecto a la observada en los compuestos análogos $[\text{Ru}(\text{py})_6]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ¹⁹ (distancia media Ru-N: 2.13 Å vs. 2.12 Å y 2.14 Å, respectivamente), pese a las marcadas diferencias en la estructura electrónica de estos compuestos.

Tabla 1.II.1: Datos cristalográficos del complejo **1**.

Fórmula Empírica	C ₅₄ H ₉₆ Cl ₂ N ₁₂ O ₆ Ru
Peso Molecular	1181.40
Temperatura (K)	100(2)
Simetría de la Celda	trigonal
Grupo Espacial	R-3 (No. 148)
Longitud de Onda (Å)	0.71073
Parámetros de Celda ^a	
a = b (Å)	16.373(1)
c (Å)	20.311(1)
γ (grados)	120.00
Volumen (Å ³)	4715.4(5)
Z	3
Densidad _{calc.} (Mg/m ³)	1.229
Coeficiente de Absorción (mm ⁻¹)	0.385
Índices finales (R1)	0.0352
I>2σ (I) (wR2)	0.1012
Índices (R1)	0.0370
Todos los datos (wR2)	0.1032

Tabla 1.II.2: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) alrededor del ión central Ru(II), en el complejo **1**. 6CH₃CH₂OH.

Distancias de Enlace	
Ru - N(1)	2.131 (1)
Ángulos de Enlace	
N(1) - Ru - N(1')	95.70 (5)
N(1) - Ru - N(1'')	84.30 (5)

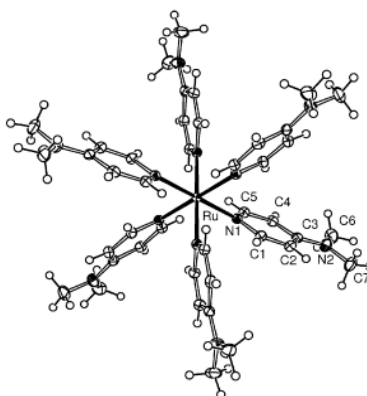


Figura 1.II.2: Representación de la estructura cristalina del ion **1**, mediante un diagrama de ORTEP, con elipsoides de 50% de probabilidad.

Por comparación con la DMAP libre,²⁵ se observa que al coordinarse con un ion Ru(II), el enlace C-N del heterociclo no se ve modificado (1.359(2) vs. 1.361(2) Å, respectivamente).

No fue posible obtener cristales de los demás compuestos pertenecientes a esta familia. No obstante, en el caso del compuesto con Mepz, **7_{Mepz}**, se empleó la técnica de espectroscopía de RMN-¹H, como herramienta de caracterización.

En la Tabla 1.II.3 se detallan los desplazamientos químicos y las asignaciones correspondientes a cada una de las señales observadas. La Figura 1.II.3 muestra el espectro obtenido para el compuesto en cuestión.

Tabla 1.II.3: Desplazamientos químicos y asignaciones de las señales de RMN-¹H, correspondientes al monómero **7_{Mepz}**. Solvente: acetonitrilo-*d*₃.

Complejo	δ / ppm (multiplicidad)	Cantidad de H	Asignación
7_{Mepz}	9.11 (d)	2	H _o ^{Mepz}
	8.29 (d)	2	H _m ^{Mepz}
	7.53 (d)	2	H _p ^{DMAPax.}
	7.43 (d)	8	H _o ^{DMAPeq.}
	6.77 (d)	2	H _m ^{DMPAax.}
	6.68 (d)	8	H _m ^{DMAPeq.}
	6.21 (s)	3	CH ₃ ^{Mepz}
	3.12 (s)	6	CH ₃ ^{DMAPax.}
	3.07 (s)	24	CH ₃ ^{DMAPeq.}

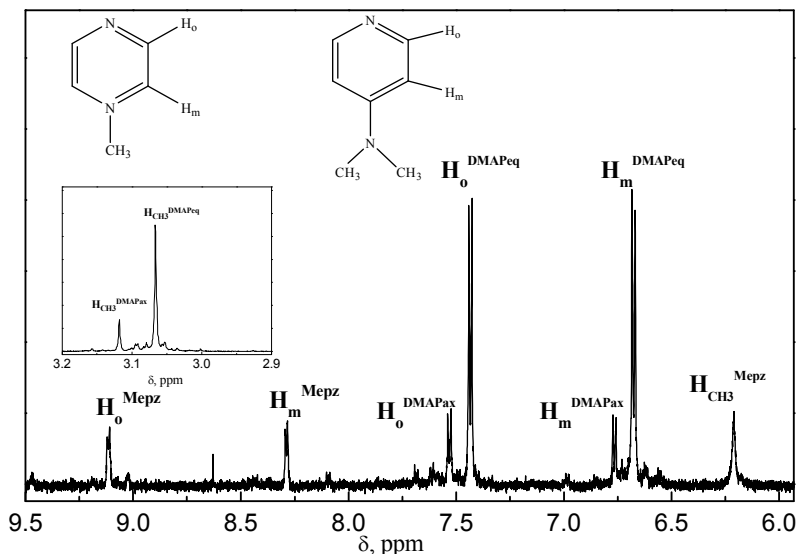


Figura 1.II.3: Espectro de RMN- ^1H del complejo 7_{Mepz} , medido en acetonitrilo- d_3 . Se distinguen las señales correspondientes a las DMAP ecuatoriales, la DMAP axial y el Mepz^+ .

Tomando como base la geometría octaédrica distorsionada, observada en compuestos análogos al monómero analizado, es esperable hallar dos conjuntos de señales, asociados a dos tipos de DMAP, y un grupo de señales, perteneciente al ligando Mepz^+ . Esta suposición resulta consistente con los resultados obtenidos, los cuales confirman la presencia de cuatro DMAP ecuatoriales, una DMAP axial y un Mepz^+ . La integración está en acuerdo con el número de H presente para cada tipo de ligando.

1.II.4. Propiedades electroquímicas.

En la Tabla 1.II.4 se informan las propiedades electroquímicas de los complejos en estudio. La voltametría cíclica del monómero **1**, en acetonitrilo, muestra un proceso redox reversible, correspondiente a la cupla $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$, con un valor de $E_{1/2}$ de 0.48 V (vs. el electrodo de Ag/AgCl). Esto mismo se observa con el compuesto **2** (correspondiente a la forma oxidada de **1**), lo que confirma la presencia de una especie oxidada por un electrón.

Empleando el parámetro de Lever para la DMAP (E_L : 0.11), se observa que el resultado experimental (0.48 V) está en excelente acuerdo con el E_{calcd} de 0.46 V.

Para los compuestos **7_{pz}** y **7_{Mepz}**, también se observa un proceso reversible de un electrón, con $E_{1/2}$ de 0.72 V y 0.97 V, respectivamente. El monómero con Mepz^+ presenta otras dos señales: una de ellas reversible, a -0.42 V, y la otra irreversible, a -1.42V, ambos procesos redox asociados al ligando Mepz^+ . Al mismo tiempo, el $E_{1/2}$ de la cupla Ru(III)/Ru(II) presenta un corrimiento catódico de 290 mV, al variar el solvente de acetonitrilo a agua. Este resultado puede deberse a las diferencias en las constantes dieléctricas de ambos solventes (acetonitrilo: 37; agua: 79). En este sentido, el agua es capaz de solvatar, más eficientemente, un complejo con carga; consecuentemente, el proceso redox analizado ocurre a potenciales más catódicos en el solvente en cuestión.

La electroquímica del monómero **3**, en agua, revela la presencia de dos procesos redox reversibles consecutivos, cuyos valores de $E_{1/2}$ resultan fuertemente dependientes del pH de la solución (Figura 1.II.4, a)). Estos corresponden a las cuplas Ru(III)/Ru(II) y Ru(IV)/Ru(III).

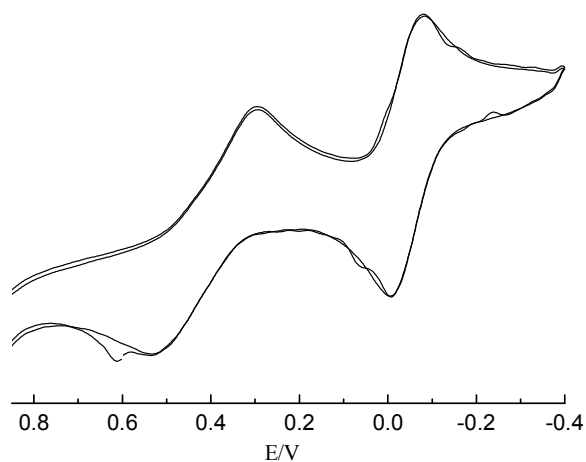
Tabla 1.II.4: Datos electroquímicos de los compuestos analizados.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2}$, V (ΔE_p , mV)
1	Acetonitrilo	0.48 (80)
2	Acetonitrilo	0.48 (80)
3^a	Agua	-0.04 (90)
		0.39 (330)
4^b	Agua	0.10 (80)
		0.78 (150)
7_{pz}	Agua	0.41 (130)
7_{Mepz}	Agua	0.68 (100)
	Acetonitrilo	0.97 (80)
		-0.42 (80)
		-1.42 (irrev.)

^apH: 6.

^bpH: 4.5.

a)



b)

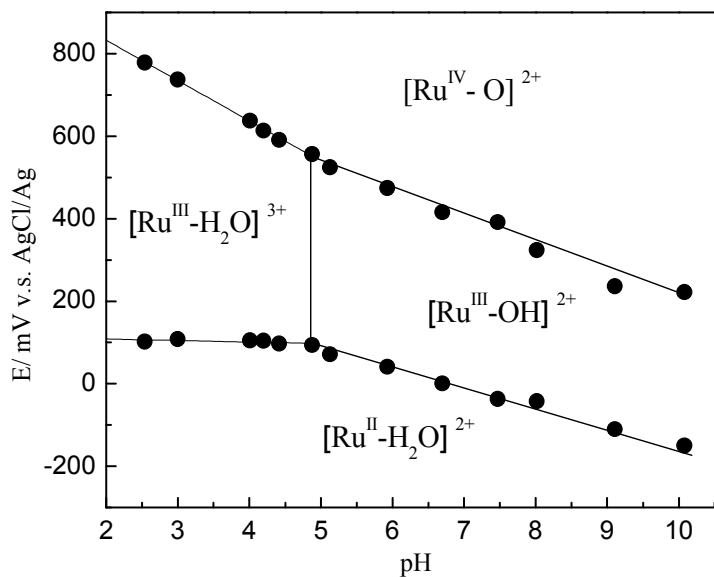
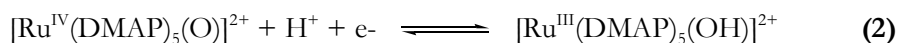
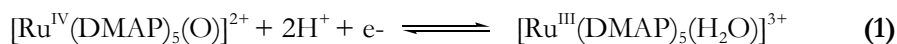


Figure 1.II.4. (a) Voltametría cíclica del complejo **3**, en agua, a pH 8.0. (b) Diagrama de Pourbaix de las especies redox correspondientes al fragmento $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5\text{L}]^{n+}$ (L: H_2O , $\text{HO}^\cdot$, O^{2-}).

El primer proceso redox es completamente reversible; no así el segundo, cuya irreversibilidad aumenta al incrementar el pH. La dependencia de estas cuplas con el pH se muestra en el Diagrama de Pourbaix, presentado en la Figura 1.II.4 b).

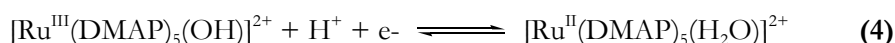
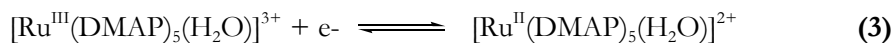
El diagrama de Pourbaix de este conjunto de especies confirma la estructura propuesta para las mismas. Para la cupla Ru(IV)/Ru(III), las pendientes halladas son, aproximadamente, 120 mV/pH y 60 mV/pH, en los rangos de pH 2-5 y 5-10, respectivamente. Estos valores son los esperados para los procesos redox **(1)** y **(2)**, ambos dependientes del pH.



(1) Proceso redox dependiente del pH, con ganancia de dos protones.

(2) Proceso redox dependiente del pH, con ganancia de un protón.

En el caso de la cupla Ru(III)/Ru(II) se dan dos comportamientos distintos, en los rangos de pH 2-5 y 5-10. En la primera región no se observa dependencia con el pH, mientras que en la segunda, la curva presenta una pendiente de 60 mV/pH. Los equilibrios correspondientes se presentan a continuación:



(3) Proceso redox independiente del pH.

(4) Proceso redox dependiente del pH, con ganancia de un protón.

La línea vertical asociada al equilibrio ácido - base acuocomplejo/hidroxocomplejo está en excelente acuerdo con el valor de pK_a obtenido mediante mediciones espectroscópicas (ver más adelante, en Sección 1.II.8.2).

Los valores de $E_{1/2}$ obtenidos para esta serie de complejos pueden analizarse en términos de los parámetros de Lever. El parámetro de Lever E_L (V vs. NHE) para la cupla Ru(III)/Ru(II), con L DMAP, en acetonitrilo, es de 0.11. Este valor resulta inferior al obtenido para el caso de la piridina ($E_L = 0.25$), tal como se espera para un ligando de mayor basicidad. Empleando el valor calculado de E_L para DMAP, es posible predecir un valor de $E_{1/2}$ de 0.69 V y 0.96 V, para los complejos **7_{pz}** y **7_{Mepz}**, respectivamente. Estos

resultados son consistentes con los obtenidos experimentalmente (0.72 V y 0.97 V, respectivamente).

Si bien la electroquímica del compuesto **6** fue medida en agua, el valor predicho para la cupla Ru(III)/(II), en este caso, es de 0.13 V, comparable con el valor de $E_{1/2}$ observado empíricamente (0.10 V).

En el caso de los oxocompuestos de Ru(IV), el valor de $E_{1/2}$ resulta significativamente menor que en aquellos casos con presencia de ligandos menos básicos.²⁶

1.II.5. Cálculos de estructura electrónica.

En este caso, también se realizaron cálculos de optimización de geometría, con el propósito de determinar el arreglo espacial de mínima energía de los distintos monómeros preparados. La metodología aplicada fue equivalente a la empleada para el caso de los complejos de fórmula general $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{L})\text{Cl}]^{2+}$, previamente analizados en la Parte I del presente capítulo. Las geometrías optimizadas mediante DFT se presentan en la Figura 1.II.5 y en la Tabla 1.II.5 se listan las distancias de enlace más relevantes (pág. 42).

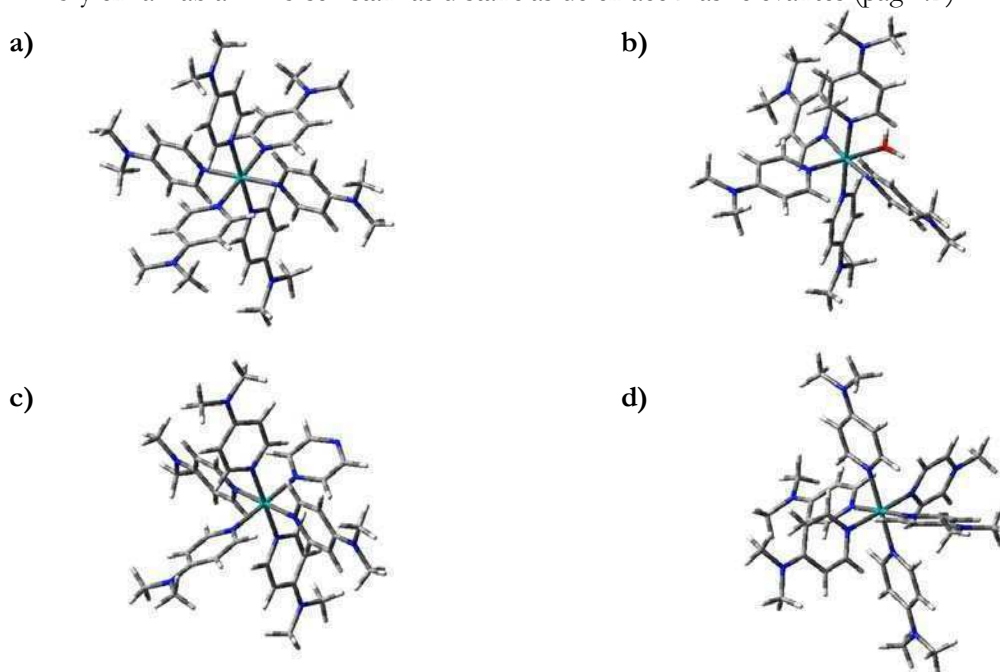


Figura 1.II.5: Geometrías optimizadas de los complejos (a) **1**, (b) **6**, (c) **7_{pz}**, (d) **7_{Mepz}**.

e)



f)

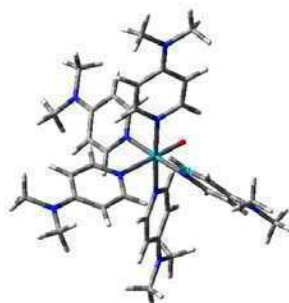


Figura 1.II.5: Geometrías optimizadas de los complejos (e) **3** y (f) **5**.

Los resultados obtenidos mediante cálculos muestran que, en algunos casos (compuestos (a) **1** y (c) **7_{pz}**), los ligandos ecuatoriales se disponen de a pares, en planos perpendiculares entre sí. Esta configuración maximiza la interacción de cada ligando con sólo uno de los orbitales $d\pi$ del ion central. Esto se contrapone a lo observado en la estructura cristalina del complejo **1**, en donde los ligandos DMAP adoptan una configuración a modo de “aspas de ventilador”. Es factible que esta disposición observada suponga un compromiso de máxima interacción entre los orbitales π de las DMAP y ambos orbitales $d\pi$ del ion rutenio.

Si bien sólo se dispone de la estructura cristalina del compuesto **1**, dadas las similitudes presentes con los compuestos restantes (en lo referente a la naturaleza de los ligandos coordinados al ion central), es posible suponer que la configuración adoptada por las DMAP, en el complejo **1**, se repite en toda esta familia de monómeros.

En la Tabla 1.II.5 se listan las distancias de enlace más relevantes.

Tabla 1.II.5: Distancias de enlace obtenidas mediante cálculos de DFT, empleando la base B3LYP.

Compuesto	Distancias Optimizadas/Å		
	Ru-N _{eq}	Ru-N _{ax}	Ru-O
3	2.134	2.167	1.970
	2.138		
	2.147		
	2.171		
4	2.139	2.056	2.167
	2.139		
	2.149		
	2.149		
5	2.139	2.273	1.801
	2.139		
	2.153		
	2.153		
1	Ru-N		
	2.182		
	2.182		
	2.182		
	2.183		
	2.183		
	2.183		
	Ru-N		
2	2.160		
	2.160		
	2.162		
	2.163		
	2.169		
	2.169		
7 _{pz}	Ru-N _{eq}	2.171	2.126
	2.187		
	2.188		
	2.188		
	2.189		
7 _{Mepz}	2.175	2.170	2.022
	2.177		
	2.196		
	2.197		
6	Ru-N _{eq}	2.116	2.223
	2.148		
	2.148		
	2.149		
	2.151		

Tal como se observa, las distancias de enlace obtenidas mediante DFT reflejan las variaciones presentes entre los complejos estudiados, como ser la carga formal del rutenio y la naturaleza π -donora/aceptora de los ligandos.

La serie de complejos **3** - **5** muestra la influencia del carácter π - donador del sexto ligando así como el estado redox del ion rutenio, preponderantemente en las distancias de enlace Ru - N_{ax} y Ru - O. Se observa que la sustitución del ligando acuo por un grupo con mayor carácter π - donador (como ser hidroxilo o bien oxo), el cual presenta una mayor interacción - π con el ion central, provoca una reducción en la distancia de enlace Ru - O, generando, como consecuencia, un aumento en la distancia de enlace Ru - N_{ax}.

En los compuestos **1** y **2**, para los cuales la esfera de coordinación es equivalente, se pone de manifiesto el efecto de la carga formal del rutenio central, observándose distancias de enlace menores en el caso del compuesto oxidado.

Por último, en la serie de compuestos **6**, **7_{pz}** y **7_{Mepz}**, en los que el rutenio se encuentra en estado formal (II), se hace presente el efecto del carácter π - aceptor del sexto ligando, principalmente a través de las longitudes de enlace Ru - N_{ax} y Ru - N_L. El diagrama de OM obtenido para los ligandos pz y Mepz⁺ (ver Apéndice I) confirma el mayor carácter π - aceptor de este último. Ello explica la menor distancia de enlace Ru - N_L obtenida para el compuesto **7_{Mepz}**, con respecto a la hallada para el análogo **7_{pz}**. En el compuesto **6**, para el cual el sexto ligando (acuo) no presenta carácter π - aceptor, la distancia de enlace Ru - O resulta aún mayor que las anteriormente analizadas.

Con la intención de comprender el tipo de interacción existente entre los ligandos y el rutenio central, resulta conveniente analizar la simetría de estas moléculas, así como la de sus OM. Esto implica definir el grupo puntual de simetría al cual pertenecen los complejos y, a continuación, las representaciones irreducibles bajo las cuales transforman los OM de dichos fragmentos.

El análisis del compuesto **1** ha sido presentado en la Tesis del Dr. Albores. De acuerdo a la evidencia experimental del mismo, es posible ubicarlo en el grupo puntual de simetría S₆. Utilizando los mismos argumentos de simetría empleados para el análisis de los compuestos de la Parte I, se llega a que tanto los orbitales de simetría σ así como aquellos de simetría π expanden según las siguientes representaciones irreducibles:

$$\Gamma_{\sigma,\pi} = a_g + e_u + e_g + e_u$$

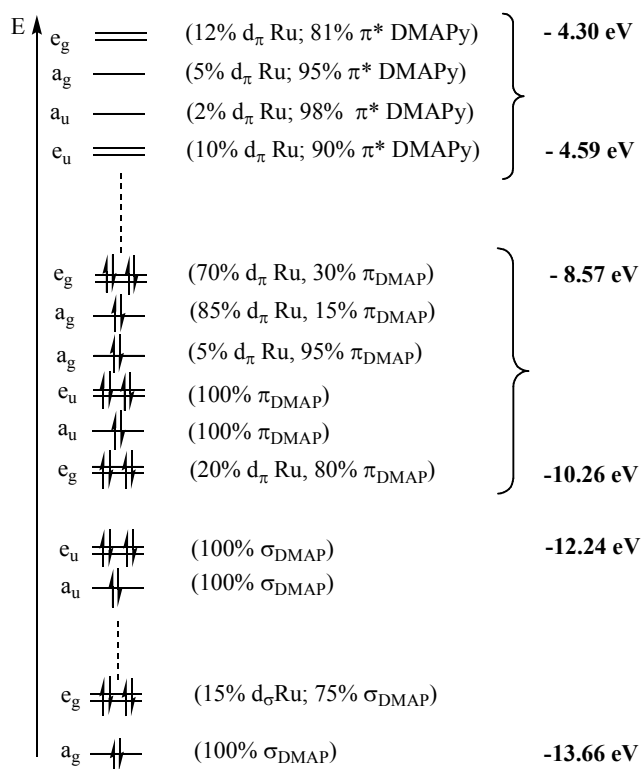
Los orbitales d del rutenio central transforman de acuerdo a las siguientes representaciones irreducibles:

$$d_z^2 (a_g)$$

$$d_{x^2-y^2}, d_{xy} (e_g)$$

$$d_{xz}, d_{yz} (e_g)$$

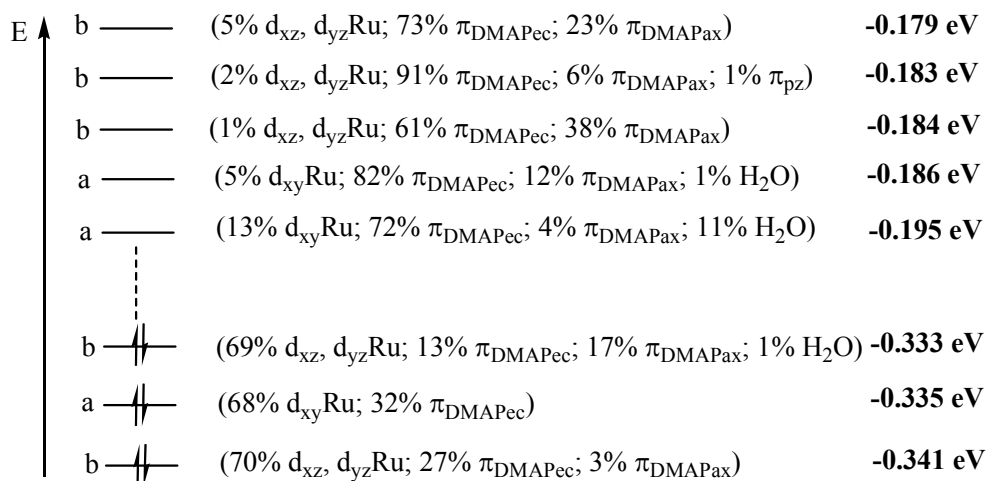
A partir del cálculo de DFT, desarrollado en la tesis del Dr. Albores,⁵ y en base al análisis de simetría se obtiene el correspondiente diagrama de OM. Nuevamente, se empleó la misma metodología, previamente explicada, para la obtención del porcentaje de aporte de cada ligando a cada uno de los OM de la molécula. En el Esquema 1.II.3 se presentan los OM de mayor relevancia espectroscópica:



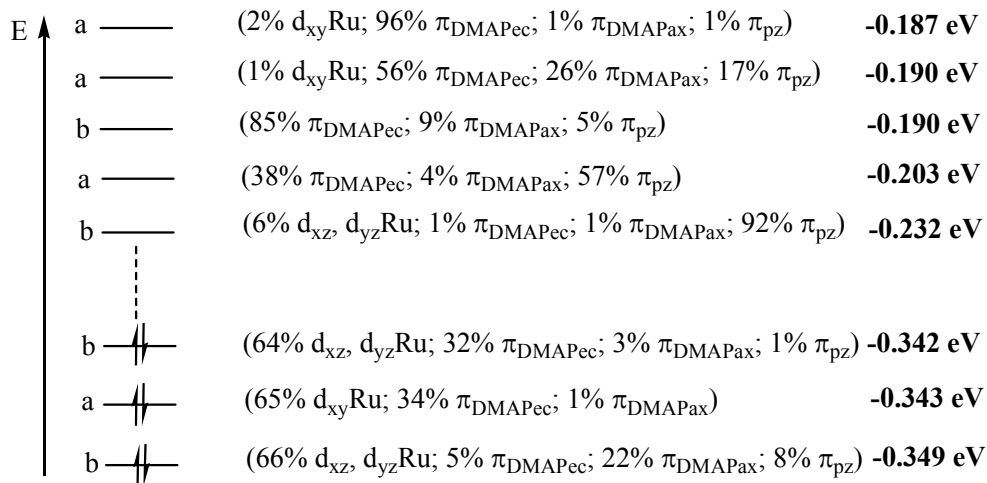
Esquema 1.II.3: Diagrama de OM del complejo 1.

Para los compuestos restantes, la simetría disminuye, motivo por el cual el análisis se encara ubicando a estos complejos bajo el grupo puntual de simetría C_2 . Teniendo en cuenta las suposiciones realizadas para la serie de monómeros $trans-[Ru(py)_5(L)Cl]^{2+}$ (Sección 1.I.5), se consideran las mismas CLAS, a la hora de construir los diagramas de OM. En el Esquema 1.II.4 se presentan los diagramas correspondientes, para algunos de los compuestos pertenecientes a esta familia de monómeros.

a)

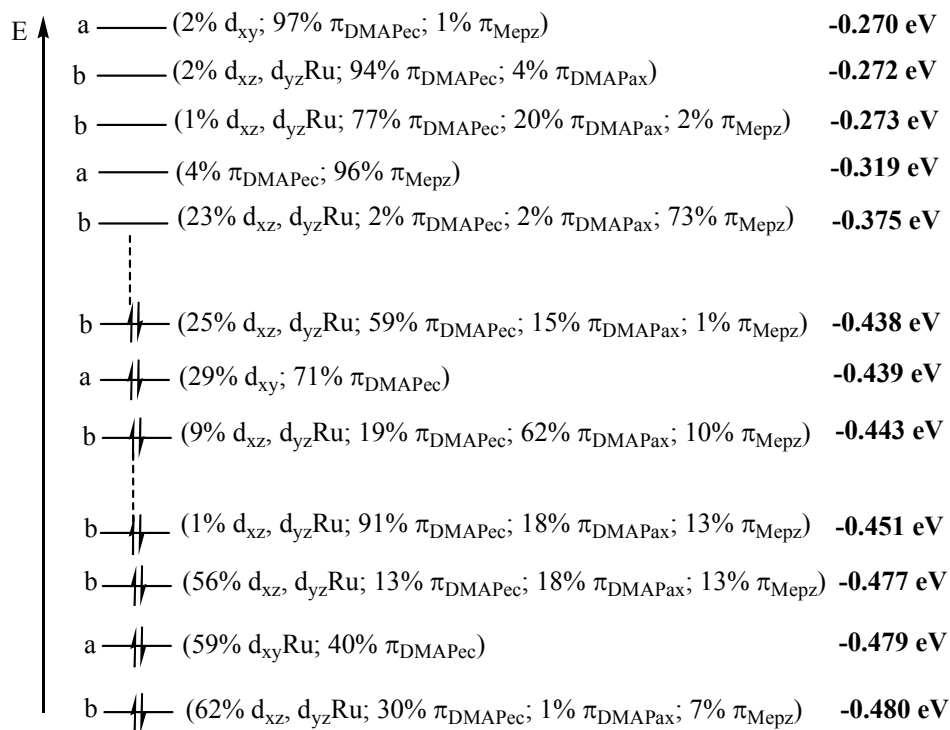


b)



Esquema 1.II.4: Diagrama de OM de los compuestos (a) 6 y (b) 7_{pz}.

c)



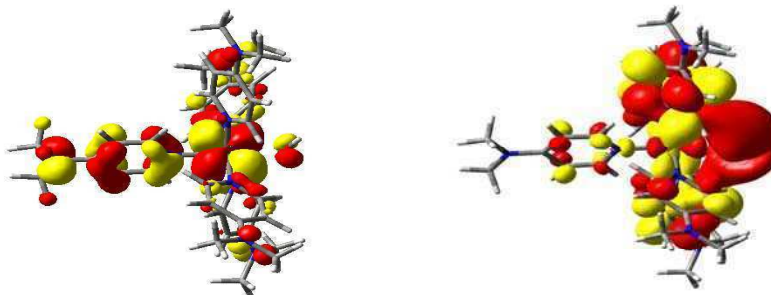
Esquema 1.II.4: Diagrama de OM del compuesto (c) 7_{Mepz} .

La inspección de los diagramas de OM revela poca mezcla entre los ligandos y el ion rutenio central, al igual que lo observado para los compuestos descritos en la Parte I de este capítulo. Se observa que los OM HOMO están mayormente compuestos por los orbitales $d\pi$ del ion rutenio, mientras que los OM LUMO, presentan una mayor contribución por parte de los orbitales π^* de los ligandos (Figura 1.II.6).

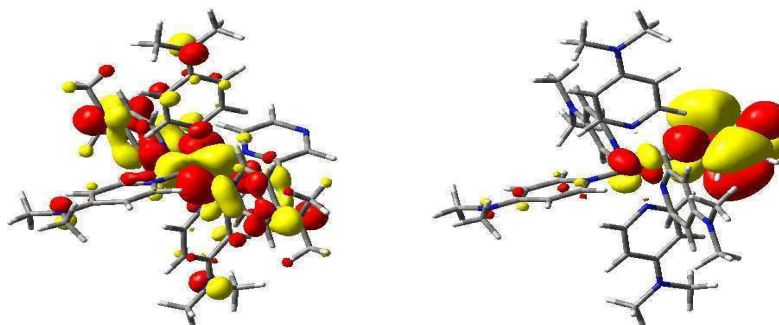
Nuevamente, es posible justificar la pequeña mezcla observada como consecuencia del bajo solapamiento existente entre los orbitales d_π del rutenio central y los orbitales de simetría π de los ligandos.

En el caso del compuesto 7_{Mepz} , la composición de los OM de frontera indica la presencia de una mayor interacción metal - ligando, con respecto a la observada en los demás monómeros. Este compuesto posee carga 3+, lo cual provoca que los orbitales d del rutenio estén más bajos en energía y, consecuentemente, se mezclen más con los orbitales π llenos de las DMAP.

a)



b)



c)

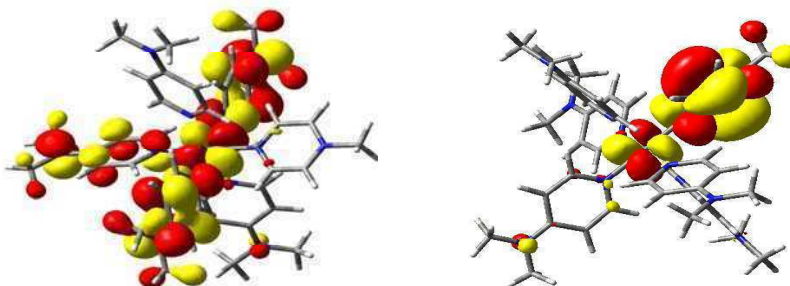


Figura 1.II.6: OM HOMO (izquierda) y LUMO (derecha), de los complejos (a) **6**; (b) **7_{pz}** y (c) **7_{Mepz}**.

Por último, ya se ha señalado, el mayor carácter π - aceptor de la pz y el Mepz^+ con respecto a sus coligandos, a través de las distancias de enlace Ru - N_L, obtenidas mediante las optimizaciones de geometría de estos complejos. Esto vuelve a manifestarse al inspeccionar los diagramas de OM de los compuestos **7_{pz}** y **7_{Mepz}**, en los que se observa una

mayor componente, por parte de estos ligandos, en el OM LUMO. Esto es consistente con la presencia de un ligando de carácter π - aceptor, lo cual se pone de manifiesto en la menor energía en la cual se hallan los orbitales π vacíos, capaces de recibir densidad electrónica por parte del metal central, en comparación a los respectivos orbitales pertenecientes a la DMAP, un ligando π - donador (ver Apéndice 1, Sección A.1.9).

Tal como se verá más adelante, estos resultados impactan en las propiedades espectroscópicas de estos complejos.

1.II.6. Propiedades espectroscópicas.

1.II.6.1. Compuestos de fórmula general $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\text{L})]^{\text{n}+}$.

Se determinaron los espectros electrónicos de estos compuestos en agua y acetonitrilo, solventes en los cuales la solubilidad de estos complejos es apreciable. Los datos espectroscópicos obtenidos se presentan en la Tabla 1.II.6.

Todos ellos presentan una banda intensa, en la región UV lejano - visible, centrada en el rango $27.0 - 34.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. La misma corresponde a una TCML, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$. Para los compuestos **7_{pz}** y **7_{Mepz}** se observa una segunda banda de TCML, a menores energías (21.1 y $16.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente), en estos casos, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{pz/Mepz}}$. En la Figura 1.II.7 se presentan los espectros electrónicos obtenidos.

Tabla 1.II.6: Datos espectroscópicos de los complejos **1**, **6**, **7_{pz}** y **7_{Mepz}**.

Complejo	Solvente	$\nu_{\text{max}} \times 10^3 (\epsilon \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Asignación
1	Agua	28.4 (45.3)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$
	Acetonitrilo	27.9 (38.8)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$
6	Agua	28.7 (19.1)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$
7_{pz}	Agua	30.4 (33.6)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$
		21.1 (8.0)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{pz}}$
7_{Mepz}	Agua	34.0 (57.9)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$
		16.7 (10.8)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{Mepz}}$

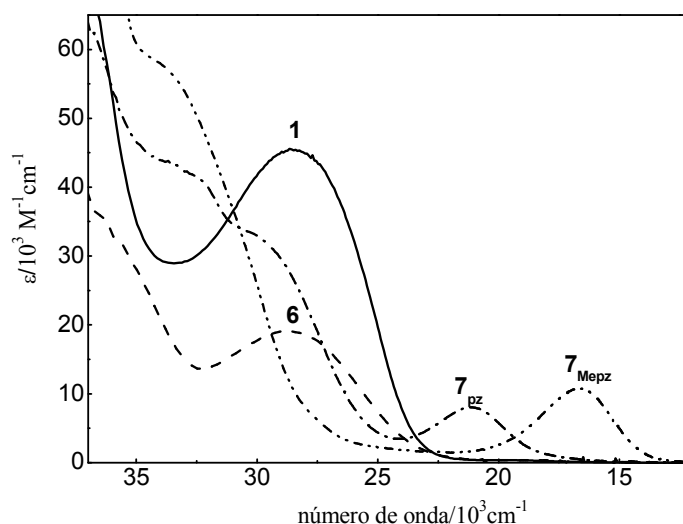
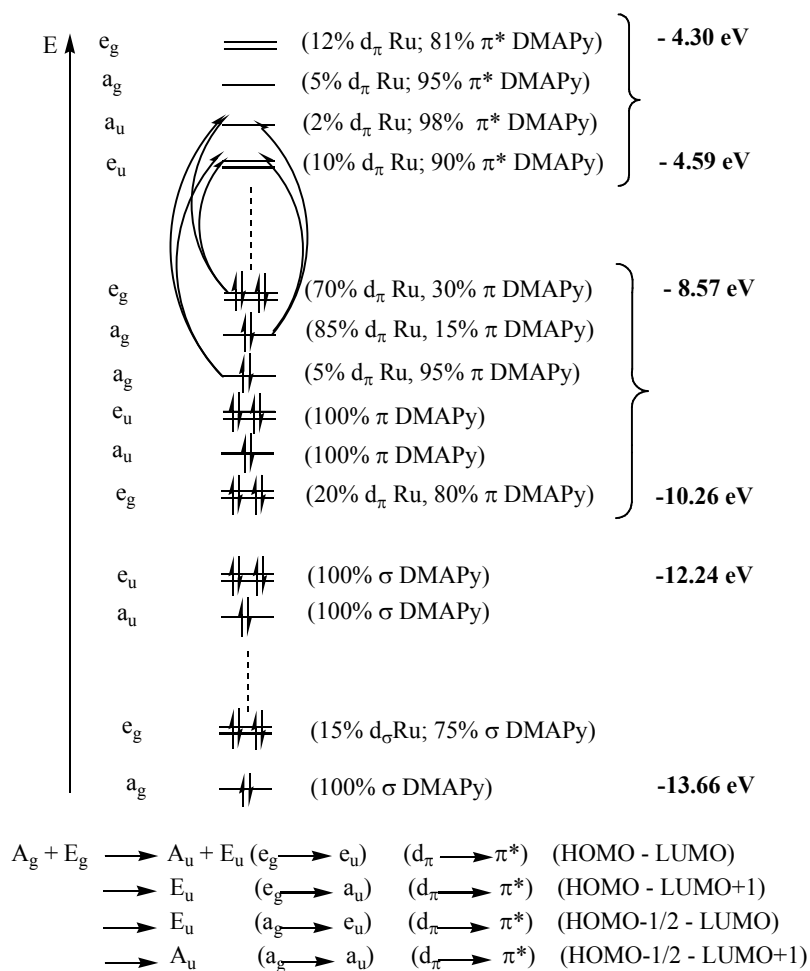


Figura 1.II.7: Espectros electrónicos de los complejos **1**, **6**, **7_{pz}** y **7_{Mepz}**, medidos en agua.

El espectro electrónico del monómero **1**, en acetonitrilo, muestra una banda de TCML desplazada hacia menores energías, en relación a lo observado para la especie $[\text{Ru}(\text{py})_6]^{2+}$ ($27.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ vs. $29.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), al tiempo que su intensidad resulta considerablemente superior ($38.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs. $22.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Para explicar estas diferencias, es necesario analizar la composición de los OM involucrados en la transición.

En la Parte I de este capítulo (Sección 1.I.5, Figura 1.I.4) se presentó un diagrama de niveles de energía de los distintos tipos de piridinas, obtenido luego de optimizar las geometrías de las mismas. En él se manifiesta el mayor carácter π - donador de la DMAP, a través del aumento marcado, en energía, del orbital π - lleno, con respecto a las otras piridinas. Esto provoca un aumento, en energía, de los orbitales d_π del ion rutenio, justificando el desplazamiento de la banda de TCML hacia menores energías, tal como se observa experimentalmente. Por otro lado, teniendo en cuenta el diagrama de OM del monómero **1**, presentado en la sección anterior, se observa que el ligando DMAP contribuye con un 30% a la composición del OM donador, involucrado en la transición de TCML. El OM aceptor también está mayormente localizado sobre dicho ligando. Siendo que ambos OM poseen contribuciones de la DMAP, la intensidad de la transición resulta elevada, hecho que se evidencia en el espectro determinado.

A la hora de evaluar y asignar los OM involucrados en las transiciones electrónicas permitidas, es menester emplear argumentos de simetría. Para ello, tal como se explicó anteriormente, resulta necesario buscar aquellas transiciones que no anulen la integral $\langle \psi^* | \hat{\mu} | \psi^0 \rangle$, para lo cual es requisito conocer las representaciones irreducibles bajo las cuales transforma el operador momento de transición. En este caso, dicho operador transforma como A_u y E_u . Teniendo en cuenta esto último, así como los OM de frontera, en el Esquema 1.II.5 se sintetizan las transiciones electrónicas esperadas para el complejo **1**:

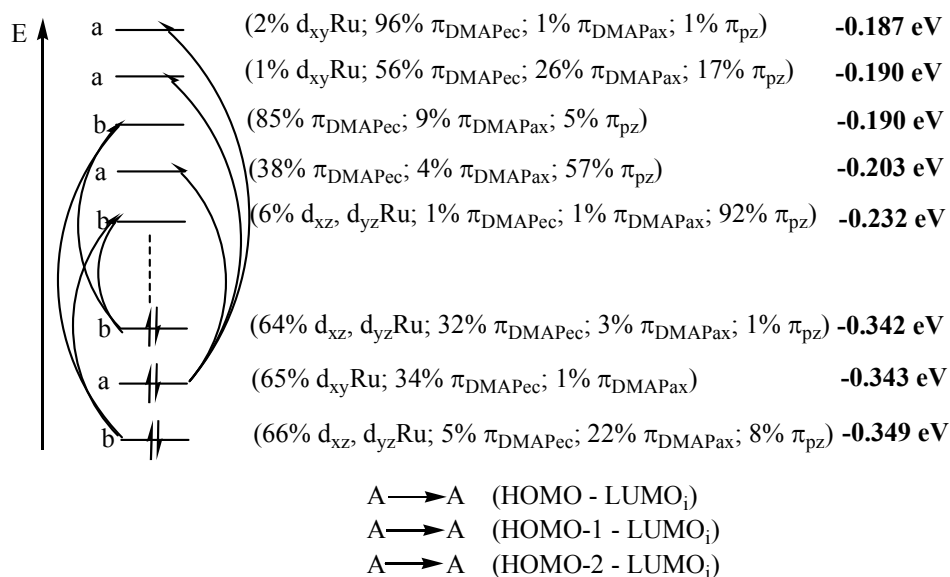


Esquema 1.II.5: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para el complejo **1**.

Los espectros electrónicos de los complejos de Ru(II) restantes, también, presentan una TCML, de carácter $d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{DMAP}^*$. En el caso de los compuestos **7_{pz}** y **7_{Mepz}**, la banda se desplaza hacia mayores energías. Este fenómeno resulta razonable, teniendo en cuenta el mayor carácter π - aceptor de la pz y el Mepz⁺, lo cual resulta en una menor densidad electrónica sobre el ion Ru(II). Al mismo tiempo, en solución acuosa, se observa la presencia de otra banda, centrada en 21.1 y 16.7 x 10³ cm⁻¹, respectivamente. Estas bandas corresponden, también, a TCML, de tipo $d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{pz}^*$ (L: pz y Mepz), y aparecen a menores energías, debido a la naturaleza aceptor de estos fragmentos. La protonación del complejo **7_{pz}** da lugar a un desplazamiento de esta banda hacia menores energías, confirmando la asignación propuesta para la misma.

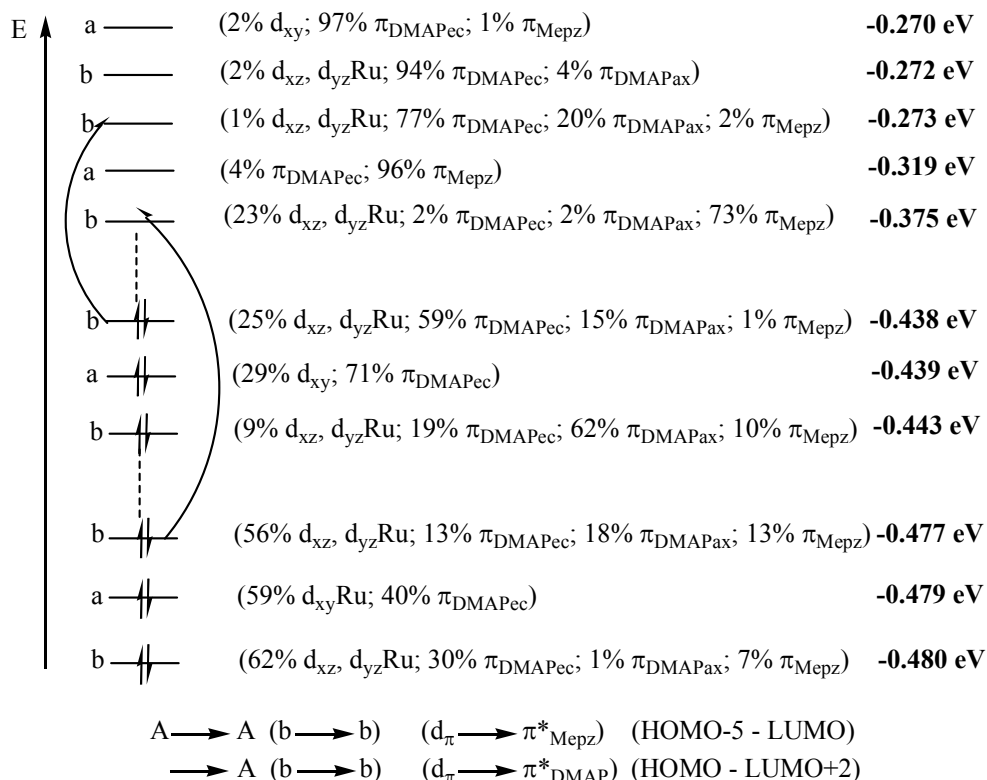
Para estos compuestos, también, es posible asignar los OM involucrados en las transiciones electrónicas permitidas por simetría, recordando que pertenecen al grupo puntual de simetría C₂. Este análisis ya fue encarado en la Sección 1.I.6, en donde se señaló que el operador momento de transición transforma según las representaciones irreducibles A y B. En base a esto último, en el Esquema 1.II.6 se representan las distintas transiciones electrónicas permitidas por simetría para los complejos **7_{pz}** y **7_{Mepz}**.

a)



Esquema 1.II.6: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para el complejo (a) **7_{pz}**.

b)



Esquema 1.II.6: Representación de las transiciones electrónicas permitidas por simetría, para el complejo 7_{Mepz} . En este último caso, por simplicidad, se esquematizan sólo algunas de las posibles transiciones electrónicas permitidas.

La inspección de los OM de frontera involucrados en las transiciones electrónicas permitidas confirma la naturaleza de las mismas. En el caso de los compuestos 7_{pz} y 7_{Mepz} se observa que pueden darse dos tipos de transiciones de TCML: la de menor energía, para la cual el OM aceptor presenta una mayor componente por parte de la pz y el $Mepz^+$, respectivamente, y la de mayor energía, en cuyo caso el OM aceptor está mayoritariamente compuesto por las DMA P.

En el caso del compuesto 7_{Mepz} , el espectro en acetonitrilo y agua muestra una segunda banda, de baja intensidad ($\epsilon \sim 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a menores energías ($12.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Esta banda, también, se observa en el espectro del compuesto análogo $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\}$ y la misma ha sido asignada por Slep *et. al.* como una banda debida al acoplamiento spin - órbita en el estado excitado.^{27, 28}

1.II.6.2. Compuestos de fórmula general $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMAP})_5(\text{L})]^{n+}$.

La oxidación del compuesto **1**, en acetonitrilo, por agregado de una sal de Ce^{IV} , da lugar al compuesto **2**, el cual puede aislarse como sal de perclorato o hexafluorofosfato. El sólido resultante es de color azul. El análisis elemental, así como la respuesta electroquímica equivalente a la de la especie reducida **1**, confirman la identidad de este compuesto.

La espectroscopía electrónica de esta especie resulta radicalmente diferente (Figura 1.II.8), estando dominada por una serie de bandas superpuestas en la región del visible, en el rango $14.0 - 16.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, responsables de la intensa coloración azul, propia de este compuesto. En literatura ya han sido descritos sistemas que presentan transiciones similares, involucrando al ligando DMAP, como donador. Tal es el caso de los compuestos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{DMAP})]^{2+}$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{DMAP})]^{3+}$ ²⁹. A este tipo de transiciones se las conoce como transferencias de carga ligando - metal (TCLM) y, en este caso, son de carácter $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\text{Ru}^{\text{III}}}$.

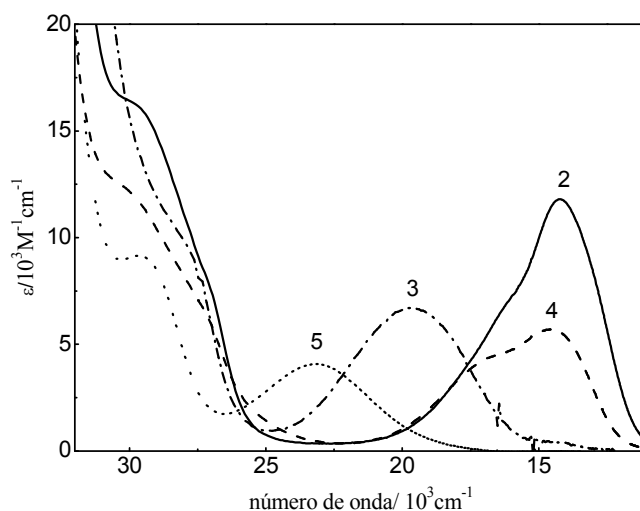
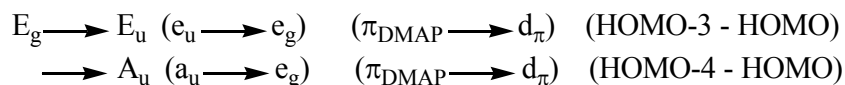


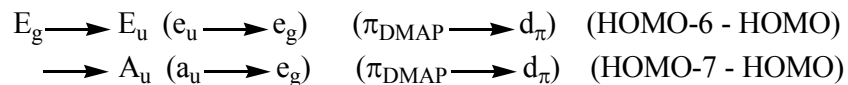
Figura 1.II.8: Espectros electrónicos de los complejos **2**, **3**, **4** y **5**, medidos en agua.

Para la asignación de las bandas observadas en el caso del complejo **2** se hará uso del diagrama de OM de la especie reducida **1** (Esquema 1.II.5), admitiendo que se genera un orbital semilleno en el HOMO, a causa de la oxidación por un electrón, y despreciando cualquier efecto de relajación. Esto supone que no se da un cambio dramático en la

estructura molecular y que, por ende, se preserva el grupo puntual de simetría, correspondiente al compuesto **1**. Atendiendo a estas consideraciones, las transiciones electrónicas permitidas por simetría, desde orbitales π de las DMAP (OM donores) al par degenerado e_g , con una mayor componente por parte del rutenio (OM aceptores), son las siguientes:



Estas transiciones corresponden al conjunto de bandas de menor energía. Se distingue otro set de bandas, posiblemente de carácter de TCLM, próximos a la región UV ($27.0 - 29.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$); en este caso, las mismas resultan enmascaradas por las bandas intraligando, propias de las DMAP, considerablemente más intensas. Este conjunto de bandas está asociado a transiciones electrónicas desde orbitales σ de las DMAP (OM donores) al hueco del OM e_g (OM aceptor), centrado mayormente en el rutenio central. Lo antedicho se observa en el siguiente esquema:



La espectroscopía electrónica de los compuestos restantes de Ru(III), **3** y **4**, también muestra bandas de TCLM ($\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi \text{Ru}^{\text{III}}$), con intensidades inferiores. En el caso del complejo **4** se observan dos bandas resueltas. Los cálculos de DFT muestran que las mismas consisten en TCLM. La banda de mayor energía corresponde a la TC originada en el OM con mayor composición por parte de la DMAP axial, mientras que la banda de menor energía, corresponde a una TC de las DMAP ecuatoriales el ion central (Figura 1.II.8). El OM aceptor, de carácter $d_\pi \text{Ru}^{\text{III}}$, resulta el mismo para ambos tipos de TC (Figura 1.II.9).

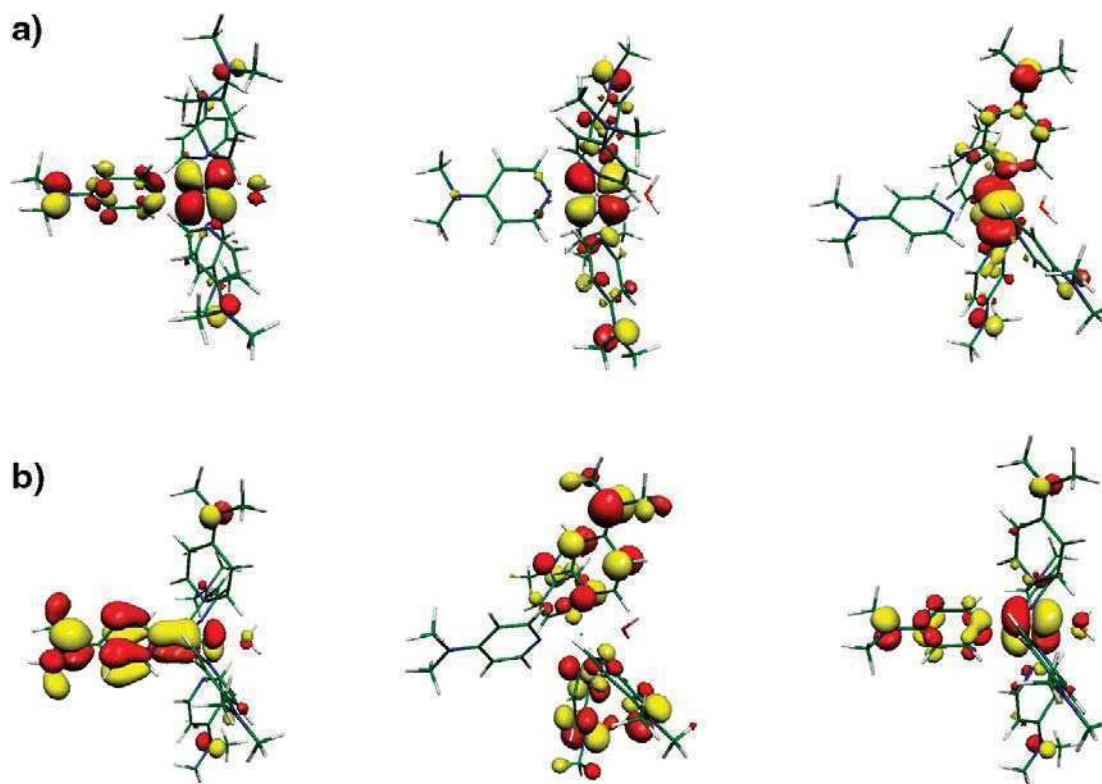


Figura 1.II.9: OM involucrados en los procesos de TCLM ($\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$), de los compuestos (a) **3** y (b) **4**. Izquierda/Centro: OM de carácter π - donador. Derecha: OM de carácter aceptor.

En el complejo **3** se observa sólo una TCLM, a mayores energías. Lo mismo sucede para el compuesto **5**, cuyo espectro presenta una sola banda de TCLM, incluso a mayores energías que la correspondiente a la especie **3**. En estos casos, la mezcla Ru-OH/O resulta mayor en relación a la encontrada entre el ion rutenio y las DMAP, debido a la naturaleza más donora del grupo hidroxilo y oxo. Consecuentemente, la banda de TCLM (de carácter $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$) se desplaza hacia mayores energías y no se resuelven las dos posibles TCLM.

En la Tabla 1.II.7 se listan las energías junto con las asignaciones correspondientes a las transiciones electrónicas observadas.

Tabla 1.II.7: Datos espectroscópicos de los complejos **2**, **3**, **4** y **5**.

Complejo	Solvente	$\nu_{\max} \times 10^3$ ($\epsilon \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Asignación
2	Agua	14.2 (11.8)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
		15.9 (7.3)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
	Acetonitrilo	14.2 (13.6)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
		16.1 (7.6)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
3	Agua	19.7 (6.7)	TCLM, $\pi_{\text{DMAPeq.}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}/$
	Acetonitrilo	21.1 (3.6)	TCLM, $\pi_{\text{DMAPax.}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
4	Agua	14.5 (5.7)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
		16.5 (4.5)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
	Acetonitrilo	15.8 (4.6)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
		17.7 (4.4)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
5	Agua	23.1 (6.2)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$

Mediante cálculos de 'TD - DFT' se obtuvieron las energías correspondientes a las transiciones electrónicas más probables, para toda la serie de compuestos estudiados. De esta manera, se asignó el origen de las mismas, analizando la contribución de los orbitales moleculares (OM) a cada estado excitado, obtenido por interacción de configuraciones (IC). Estos resultados se presentan en la Tabla 1.II.8.

Tabla 1.II.8: Cálculos de TD - DFT de las transiciones electrónicas correspondientes a los complejos analizados.

Complejo	Energía de transición/ 10 ³ cm ⁻¹ (fuerza del osc.)	Asignación	
1	27.4 (0.39)	HOMO, HOMO -1,2 → LUMO +1,2,3	d _π Ru ^{II} → π* _{DMAP}
6	28.9 (0.26) 28.5 (0.18)	HOMO, HOMO -1,2 → LUMO +1-7	d _π Ru ^{II} → π* _{DMAP}
7 _{pz}	22.2 (0.19) 28.6 (0.27) 29.0 (0.23)	HOMO -2 → LUMO HOMO, HOMO -1 → LUMO +2,3,5 HOMO, HOMO -1,2 → LUMO +2,4	d _π Ru ^{II} → π* _{pz} d _π Ru ^{II} → π* _{DMAP}
7 _{Mepz}	22.4 (0.29) 32.7 (0.11) 32.9 (0.14) 34.1 (0.10) 34.3 (0.28)	HOMO -6 → LUMO HOMO, HOMO-1 → LUMO+3,4,5,7 HOMO, HOMO-1,2 → LUMO+2,3,4,6 HOMO, HOMO-1 → LUMO+6,7 HOMO, HOMO-2 → LUMO+4,6	d _π Ru ^{II} → π* _{Mepz} d _π Ru ^{II} → π* _{DMAP}
2	11.5 (0.08) 11.6 (0.10) 11.7 (0.10)	HOMO-5 → LUMO HOMO-7 → LUMO HOMO -9 → LUMO	π _{DMAP} → d _π Ru ^{III}
3	20.0 (0.02) 20.6 (0.08)	HOMO-13 → LUMO HOMO -9,11 → LUMO	π _{DMAP} → d _π Ru ^{III}
4	9.4 (0.06) 9.8 (0.04) 12.2 (0.06) 13.4 (0.10)	HOMO-5 → LUMO HOMO-7 → LUMO HOMO -1,11 → LUMO HOMO -7,9 → LUMO	π _{DMAP} → d _π Ru ^{III}
5	21.1 (0.02) 22.7 (0.03)	HOMO -5 → LUMO HOMO -3,9 → LUMO	π _{DMAP} → d _π Ru ^{III}

Nuevamente, al igual que en el caso de los compuestos de la Parte I, cabe mencionar que las diferencias observadas entre los resultados empíricos y los obtenidos mediante cálculos son debidas a entornos diferentes para el mismo sistema (los espectros experimentales se midieron en acetonitrilo, mientras que los cálculos se realizaron en vacío).

1.II.7. Espectroelectroquímica UV - visible del complejo $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+}$ y compuestos relacionados.

Los resultados de la espectroelectroquímica correspondiente al proceso de oxidación del complejo **3**, a pH 7.5, muestran una conversión limpia, obteniéndose la especie **5**, cuyo espectro se caracteriza por la pérdida de una banda a $19.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (507 nm) y el crecimiento de otra, a $23.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (430 nm) (Figura 1.II.10, a)). El proceso de reducción permite recuperar completamente el espectro de partida, correspondiente a la especie de Ru(III).

La reducción del complejo **4**, en una solución regulada a pH 2.5, muestra la conversión hacia el acuocomplejo de Ru(II), señalada por la desaparición de las bandas en la región del visible y la aparición de una banda intensa en la región del UV (Figura 1.II.10, b)). La oxidación exhaustiva recupera, de manera completa, el espectro inicial.

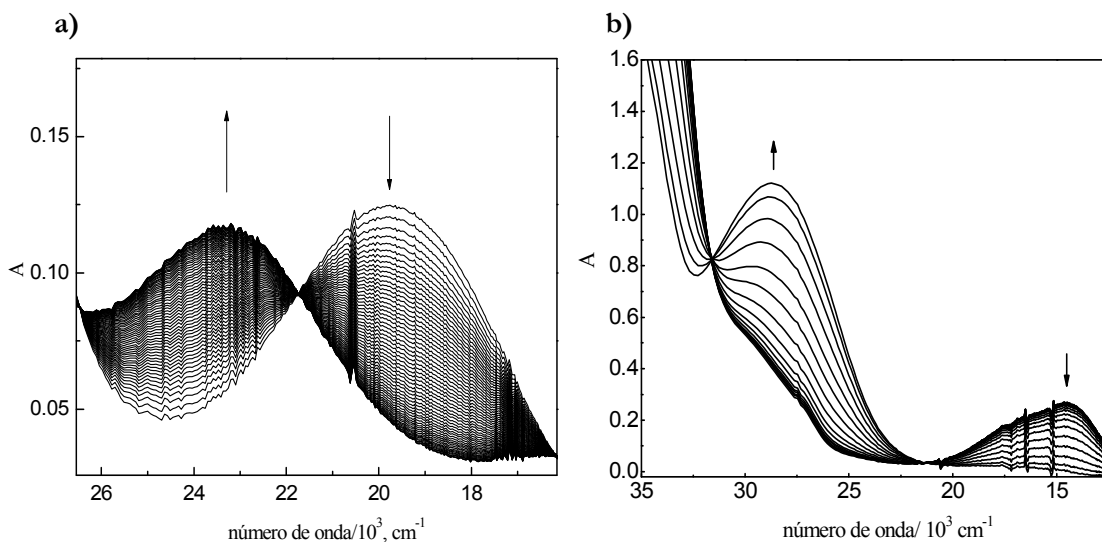


Figura 1.II.10: (a) Espectroelectroquímica correspondiente al proceso de oxidación del complejo **3**, en agua, a pH 7.5. (b) Espectroelectroquímica correspondiente al proceso de reducción del mismo compuesto, en agua, a pH 2.5. En ambos casos, las flechas indican la aparición y desaparición de productos y reactivos, respectivamente.

1.II.8. Propiedades ácido - base de los monómeros estudiados.

1.II.8.1. Determinación del pK_a del compuesto $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pz})]^{2+}$.

Con el propósito de evaluar el comportamiento donador de las DMAP, en el fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5\}$, se determinaron las propiedades ácido - base en el compuesto 7_{pz} , teniendo en cuenta que los ligandos DMAP no se protonan por agregado de equivalentes ácidos. Para ello, se midieron los espectros UV - visible en soluciones buffer de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 0.1 M, en el rango de pH 0.5 a 4.

Los cambios espectrales debidos al equilibrio ácido - base estudiado se presentan en la Figura 1.II.11. En ella se advierte la desaparición de una banda a 474 nm y la aparición de una nueva banda, a 774 nm. Tal como han sido descriptas en la Sección 1.II.6.1, estas bandas están asociadas a TCML, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{pz}}$ y $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{pzH}^+}$, respectivamente. Estos hechos resultan consistentes con lo esperado, teniendo en cuenta que la pz protonada es un ligando más aceptor que la pz sin protonar, motivo por el cual sus orbitales π^* aceptores están más cercanos, en energía, con respecto a los orbitales d_{π} del metal.

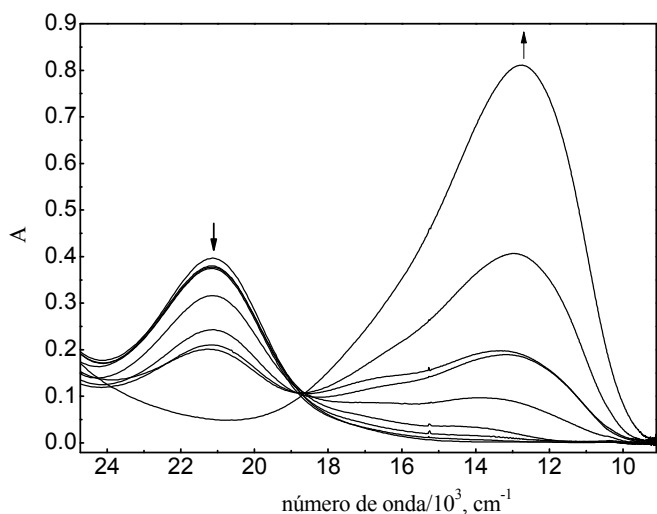
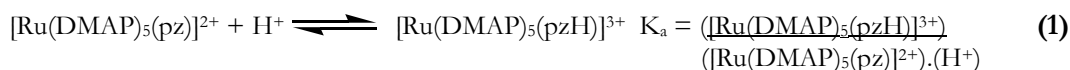


Figura 1.II.11: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pz})]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pzH})]^{3+}$, a distintos pH. Las flechas indican la evolución de las bandas con la disminución del pH.

De acuerdo a los cambios observados en el espectro UV - visible, se concluye que la pz coordinada se protona en el rango de pH 0.0-3.0. Con la intención de determinar la constante de acidez (K_a) del ligando en cuestión resulta necesario fitear los resultados experimentales, mediante una expresión matemática que se ajuste, lo más satisfactoriamente posible, a los valores registrados. A partir del desarrollo de las expresiones (1) a (3), se obtiene la dependencia de la absorbancia total (A_T , a 474 nm) con las concentraciones de las especies involucradas, dejando como incógnita a la constante de acidez ((4)).



$$(\text{Ru})_T = ([\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pz})]^{2+}) + ([\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pzH})]^{3+}) \quad (2)$$

$$A_T = A_{\text{pz}} + A_{\text{pzH}^+} = \epsilon_{\text{pz}} \cdot b \cdot C_{\text{pz}} + \epsilon_{\text{pzH}^+} \cdot b \cdot C_{\text{pzH}^+} \quad (3)$$

$$A_T = \frac{\epsilon_{\text{Ru}(\text{pzH}^+)} (\text{Ru})_T}{1 + \frac{K_a}{(\text{H}^+)}} + \frac{\epsilon_{\text{Ru}(\text{pz})} (\text{Ru})_T}{1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_a}} \quad (4)$$

Aclaración:

$A_{\text{pz}}/\epsilon_{\text{pz}}$: absorbancia y coeficiente de absortividad molar correspondientes al complejo $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pz})]^{2+}$.

$A_{\text{pzH}^+}/\epsilon_{\text{pzH}^+}$: absorbancia y coeficiente de absortividad molar correspondientes al complejo $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pzH})]^{3+}$.

De esta manera, del fiteo por cuadrados mínimos, empleando la expresión (4), se obtiene la constante de acidez para el equilibrio analizado, siendo K_a equivalente a 1.3×10^{-1} y su $\text{p}K_a$ de 0.9. En la Figura 1.II.12 se presentan los datos experimentales, en conjunto con el ajuste realizado.

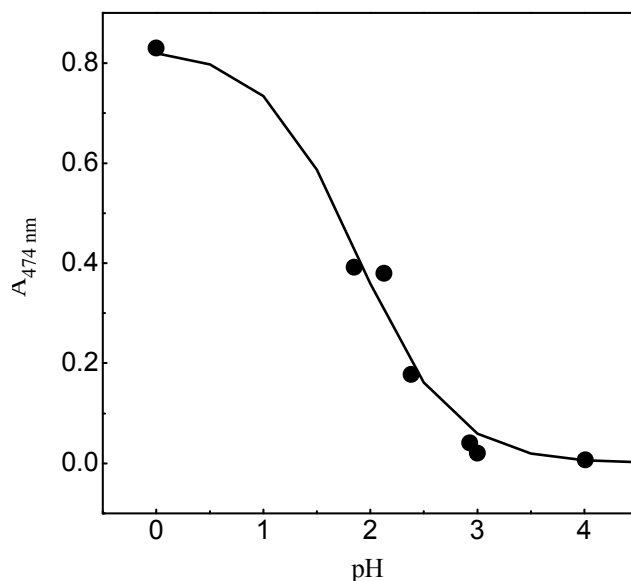


Figura 1.II.12: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5\text{pz}]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{pzH})]^{3+}$, a distintos pH. La línea llena corresponde al ajuste de los valores experimentales descritos en el texto.

El pK_a de la pz coordinada al fragmento $\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}$ ha sido empleado como evidencia de la capacidad del metal central para transferir densidad electrónica a dicho ligando. Tal como se comentó anteriormente, esta característica está fuertemente influenciada por la identidad de los coligandos. El pK_a hallado para el compuesto **7_{pz}** es significativamente menor al observado para el análogo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ (2.5¹⁹) e, incluso, similar al del ligando libre (0.6). Estos resultados muestran que el fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMAP})_5\}$ y la pz presentan una interacción más pobre, en contraposición a lo observado para el análogo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$, como consecuencia del menor carácter básico de la DMAP, en relación al ligando NH_3 .

Ahora bien, ¿por qué el fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMAP})_5\}$ presenta un comportamiento donador más débil? En este último, los orbitales d_π del ion rutenio están mezclados con los orbitales π de los ligandos DMAP. Esto da lugar a una menor densidad electrónica sobre el ion rutenio y un solapamiento más pobre con el sexto ligando (interacción - π más débil), lo cual explica la labilidad presente en esta posición de coordinación, para esta familia de compuestos.

1.II.8.2. Titulación ácido - base y determinación de pK_a del compuesto $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+}$.

En este caso, se analizó la interacción entre el fragmento $\{\text{Ru}(\text{DMAP})_5\}$ y el ligando hidroxilo, mediante propiedades ácido - base. Para ello, se realizó una titulación ácido - base del complejo **3**, por agregados consecutivos de una solución de HCl, previamente valorada. Se siguió el progreso de la reacción mediante espectroscopía UV - visible y se determinó la cantidad de equivalentes ácidos agregados hasta no observar más cambios espectrales.

La Figura 1.II.13 muestra los cambios espectrales observados a lo largo de la titulación.

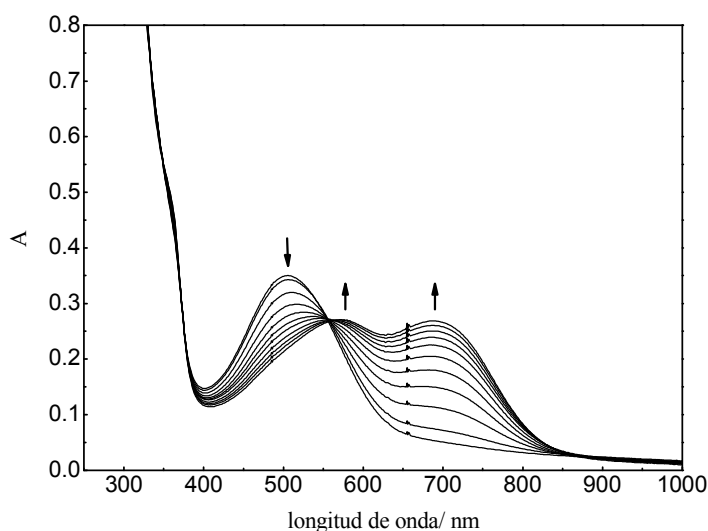


Figura 1.II.13: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, a distintos pH. Las flechas indican la progresión de las bandas con la disminución del pH.

El monitoreo espectrofotométrico muestra que la banda a 507 nm disminuye en intensidad, al tiempo que aparece una nueva banda, a 691 nm, con un hombro, a 624 nm. Los resultados obtenidos son consistentes con la desaparición del compuesto **3** y la

generación del compuesto **4**, en acuerdo con los datos espectroscópicos de estos complejos, aislados químicamente (ver Sección 1.II.6.2).

De esta manera, la titulación de los equivalentes ácido - base del compuesto **3** confirma la naturaleza monoprótica del mismo, siendo el oxhidrilo, el único grupo protonable. De hecho, esta es la vía de síntesis del compuesto **4**, el cual puede aislarse como sal de perclorato o hexafluorofosfato y permanecer estable como tal.

El espectro electrónico de soluciones del complejo **3**, preparadas a distintos pH, (con soluciones buffer de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ y $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.1 M, en el rango 2.5 - 7.7) provee evidencia acerca del equilibrio ácido - base entre ambas especies (hidroxocomplejo y acuocomplejo), permitiendo así la determinación de la constante de acidez, K_a . La metodología de trabajo y el análisis de resultados son equivalentes a los aplicados para el caso del compuesto con pz, anteriormente analizado. De esta forma, se obtiene un valor de K_a correspondiente a 1.3×10^{-5} ($\text{p}K_a$ de 4.9). En la Figura 1.II.14 se presenta el ajuste de los valores experimentales, obtenidos a 691 nm.

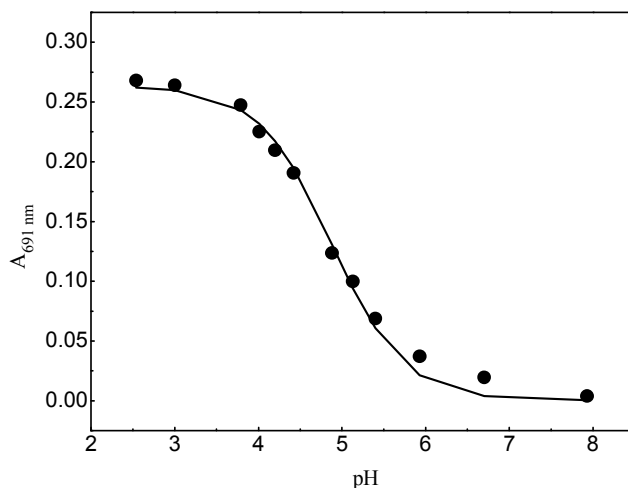


Figura 1.II.14: Monitoreo espectrofotométrico del equilibrio ácido - base $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+} / [\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, a distintos pH. La línea llena corresponde al ajuste de los valores experimentales descritos en el texto.

Las propiedades ácido - base proveen información relevante acerca de la densidad electrónica sobre el fragmento metálico de este compuesto. El valor de $\text{p}K_a$ obtenido (4.9) es algo mayor que el determinado para la especie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (4.1),³⁰ pero significativamente mayor que el encontrado para el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH})]^{2+}$ (~1).³¹

La disminución en la acidez del monómero estudiado, en relación a este último caso, refleja la naturaleza más básica de la DMAP, en comparación a las piridinas convencionales, como piridina y 2, 2'-bipiridina.

1.II.9. Evidencias de la presencia del grupo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Propiedades magnéticas. Reactividad química.

La presencia del motivo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, en el compuesto **5**, fue confirmada mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), en pastilla de KBr. El espectro obtenido presenta una señal centrada en 812 cm^{-1} , la cual se asigna a un estiramiento de tipo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Esta señal ya ha sido observada y asignada, previamente, en compuestos conteniendo el motivo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, como es el caso de los monómeros $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{py})_4\text{Cl}]^+$ y $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})_2(\text{py})]^{2+}$ (805 y 798 cm^{-1} , respectivamente).^{32, 33} Con el propósito de confirmar esta asignación, se realizaron cálculos de DFT, a partir de los cuales se determinaron los modos normales activos en la región de infrarrojo. Se obtuvo una correlación prácticamente lineal entre los resultados experimentales y los teóricos (Figura 1.II.15).

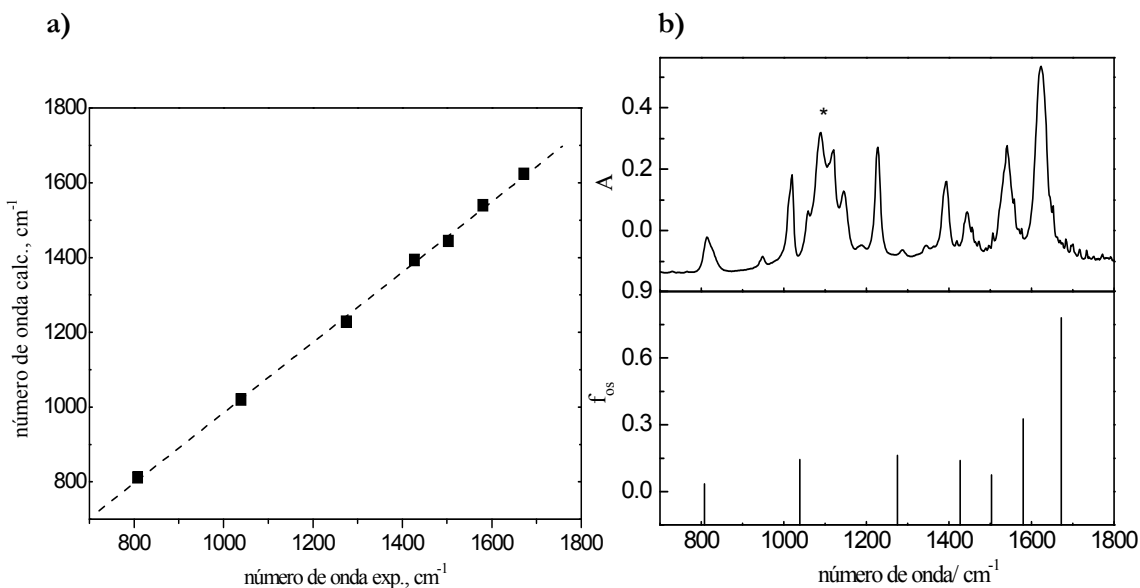
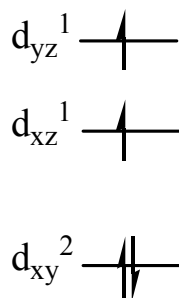


Figura 1.II.15: Frecuencias de IR del complejo $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5\text{O}]^{2+}$, calculadas mediante DFT. (a) Correlación lineal entre las frecuencias determinadas experimentalmente y las calculadas. (b) Espectro IR experimental (arriba) y frecuencias calculadas (abajo). La señal marcada con * corresponde a uno de los modos normales del anión ClO_4^- .

La caracterización de esta especie se amplió por determinación de dos características claves para este tipo de sistemas: por un lado, las propiedades magnéticas, a partir de las cuales es posible conocer la configuración electrónica del estado fundamental; por otro lado, su comportamiento fuertemente oxidante frente a compuestos orgánicos, lo que se manifiesta a partir de cambios espectrales.

Mediante una balanza de Mohr se determinó el momento magnético de esta especie, correspondiente a $3.09 \mu\text{B}$, a temperatura ambiente. Este valor resulta compatible con un spin $S=1$, tal como se espera para un metal con configuración electrónica d^4 , en presencia de un ligando oxo π -donor. De hecho, el resultado experimental está, razonablemente, en acuerdo con el calculado teóricamente, de $2.83 \mu\text{B}$, para $S=1$. En el Esquema 1.II.7 se describe una posible configuración electrónica, para el estado fundamental del sistema (el eje z está ubicado a lo largo del enlace Ru-O).



Esquema 1.II.7: Posible distribución electrónica en el complejo **5**.

La reactividad química de este compuesto está marcada por el fuerte carácter oxidante, propio de una especie de Ru(IV). La evolución espectroscópica de una solución del complejo **5** en diclorometano, luego del agregado de unas gotas de alcohol bencílico, muestra la reducción de Ru(IV) a Ru(II) y la posterior comproporción de estas especies, para dar lugar al compuesto **3**. Esta suposición está en acuerdo con el espectro final obtenido (Figura 1.II.16).

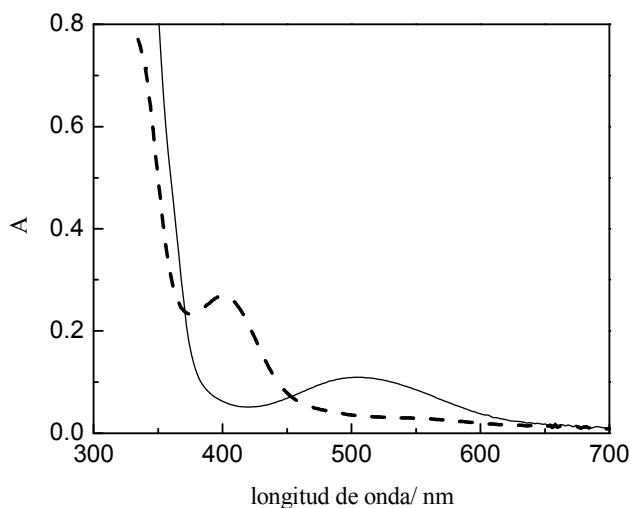


Figura 1.II.16: Cambios espectrales de una solución del compuesto **5** (trazo punteado), en diclorometano, luego del agregado de alcohol bencílico. El producto resultado corresponde al compuesto **3** (trazo continuo).

Estos resultados dan evidencias de la naturaleza oxidante de este tipo de compuestos. La estabilidad del mismo en presencia de un exceso de oxidante, su amplia solubilidad en diferentes solventes y la labilidad de las especies acuo de Ru(II) lo convierten en un buen candidato para funcionar como catalizador de transferencia de grupos oxo.

- **Conclusiones.**

En este capítulo se estudiaron las propiedades electroquímicas, espectroscópicas y ácido - base, así como la reactividad química de un conjunto de compuestos mononucleares, de la familia de las tetrapiridinas de rutenio.

La estructura electrónica de estos compuestos está modulada por la capacidad donora/aceptora de las piridinas coordinadas al ion rutenio. Los resultados electroquímicos así lo confirman, mediante los cuales se observa un corrimiento catódico de la cupla Ru(III)/(II), al incrementar la basicidad de los ligandos; por el contrario, el empleo de ligandos como la piracina o el metilpiracinio, provoca un corrimiento anódico de dicha cupla, dada la naturaleza ácida de estas diacinas, en relación a los ligandos piridínicos.

Las propiedades donoras/aceptoras de estos ligandos también se manifiestan en la espectroscopía electrónica de estos compuestos. El origen de las bandas obtenidas puede interpretarse mediante cálculos de DFT, los cuales revelan la influencia de la naturaleza ácida/básica de estos ligandos, en el comportamiento observado para cada especie.

El conocimiento de las propiedades de los distintos compuestos estudiados en este capítulo será empleado para idear la síntesis y modular las propiedades electrónicas de los sistemas de mayor nuclearidad, los cuales serán descritos y analizados en los próximos capítulos.

. Referencias:

1. Bottomley F., M. M., *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, **1982**, 1933
2. Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 593.
3. Perrin, D. D., *Butterworths, London*, **1965**.
4. Lever, A. B. P., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1271
5. Albores, P., Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
6. Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision A1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA.*, **2003**.
7. Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10595.
8. Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, New York, **1990**.
9. Taube, H., *Pure Appl. Chem.*, **1979**, *51*, 901.
10. Watzky, M. A.; Endicott, J. F.; Song, X. Q.; Lei, Y. B.; Macatangay, A. V., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3463.
11. Watzky, M. A.; Macatangay, A. V.; VanCamp, R. A.; Mazzetto, S. E.; Song, X. Q.; Endicott, J. F.; Buranda, T., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 8441.
12. Sommovigo, M.; Ferretti, A. V., M.; Ceroni, P.; Giardi, C.; Denti, G., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1263.
13. Creutz, C. T., H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3988.
14. Allen, A., Bottomley, E., *Acc. Chem. Res.*, **1968**, *1*, 360
15. Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6762.
16. Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 204.
17. Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Albores, P.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2416.
18. Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G. J., *J. Am. Chem. Soc., Dalton Transactions*, **1973**, 204.
19. Templeton, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4906.
20. Ford, P. R., D. F. P.; Gaunder, R.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1187.
21. Baumann, J. A.; Meyer, T., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 345.
22. Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.*, **1997**, *30*, 565.
23. Chen, J. L.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N.; Gao, L. B.; Abe, M.; Sasaki, Y., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1481.

24. Liu, X. X.; Wong, W. T., *Polyhedron*, **2000**, 19, 7.
25. Ohms, U.; Guth, H. Z., *Kristallogr.*, **1984**, 166, 213.
26. Llobet, A. D., P.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 514.
27. Creutz, C.; Chou, M. H., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2995.
28. Slep, L. D.; Olabe, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7186.
29. Shepherd, R. E.; Hoq, M. F.; Hoblack, N.; Johnson, C. R., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3249.
30. Kuehn, C. G.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 689.
31. Binstead, R. A.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3287.
32. Aoyagi, K.; Yukawa, Y.; Shimizu, K.; Mukaida, M.; Takeuchi, T.; Kakihana, H., *Bull. Chem. Soc. J.*, **1986**, 59, 1943.
33. Thompson, M. S. M., T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4106.

Apéndice 1.

A.1. Parte Experimental.

A continuación se describen las síntesis de los compuestos estudiados en este capítulo, así como los experimentos desarrollados para caracterizar a los mismos.

A.1.1. Reactivos y Equipamiento.

Los compuestos comerciales $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4PF_6 , hexafluorofosfato de N-tetrabutilamonio ($(\text{TBA})\text{PF}_6$), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $(\text{Mepz})\text{I}$, AgNO_3 , piridina, 4-metoxipiridina, 4-dimetilaminopiridina, piracina, H_3PO_4 , NaH_2PO_4 fueron empleados sin previa purificación. El compuesto *trans* - $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ fue preparado siguiendo los pasos informados en literatura.

La alúmina neutra empleada para purificar los monómero de fórmula *trans*- $[(\text{L})\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)$ fue adquirida en Merck S.A.

Para las mediciones espectroscópicas y electroquímicas se emplearon solventes orgánicos anhidros, adquiridos en Sigma - Aldrich. Los mismos fueron guardados en atmósfera inerte. Los solventes empleados para síntesis y purificaciones fueron de calidad p.a.

Las aguas de hidratación fueron determinadas mediante termogravimetría, empleando un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu. Los análisis elementales fueron determinados empleando un equipo Carlo Erba 1108. Ambas determinaciones resultaron consistentes entre sí.

Los espectros de RMN- ^1H fueron determinados mediante un equipo de 500 MHz, modelo Bruker AM 500. Se utilizaron solventes deuterados de origen Sigma - Aldrich.

Los espectros UV - vis fueron medidos con un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453, en el rango 190 - 1100 nm. Los espectros IR fueron medidos en pastilla de KBr, utilizando un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las determinaciones electroquímicas se realizaron sobre soluciones milimolares de los complejos, empleando un potenciostato TEQ3.

Las medidas de momento magnético, a temperatura ambiente, se realizaron mediante una balanza de susceptibilidad magnética Johnson - Matthey (MSB), con una solución acuosa de MnSO_4 , como referencia. La contribución diamagnética fue eliminada, empleando la fórmula de Pascal.

A.1.2. Síntesis.

***trans*-[Ru^{II}(py)₄Cl₂].** Este compuesto se prepara mediante una vía alternativa a la reportada en literatura¹: se suspende 1 g de Ru^{II}(DMSO)₄Cl₂ en 25 ml de etanol absoluto. A esta suspensión se le agrega 6.6 ml de piridina. La mezcla resultante se calienta a reflujo, con agitación, durante 3 hs. Durante el transcurso de la reacción, la suspensión se transforma en una solución de color naranja. Con el tiempo, se obtiene un sólido cristalino anaranjado. Al concluir el calentamiento, se deja enfriar y, posteriormente, se filtra el sólido y se lava con 25 ml de etanol absoluto y, finalmente, 10 ml de éter etílico. Se seca al vacío en desecador con Silicagel. Se obtienen 0.88 g de producto, correspondientes a un rendimiento del 88%.

***trans*-[Ru^{II}(py)₄(NO₂)₂].** se disuelve 1 g de *trans*-[Ru^{II}(py)₄Cl₂] en 100 ml de piridina, obteniéndose una solución de color naranja. Sobre ella se añade una solución de 0.58 g de NaNO₂ en 30 ml de agua. Dicha mezcla se calienta a reflujo, con agitación, hasta obtener una solución amarilla (aproximadamente, 15 min de reflujo). Terminado el calentamiento, se deja enfriar. La solución amarilla es concentrada en un rotavap, hasta que quedan sólo unos ml de piridina. A continuación, se añaden 100 ml de agua hasta obtener un precipitado amarillo. El sólido se filtra por succión y se lava con 15 ml de agua, luego de lo cual se seca al vacío, en desecador con Silicagel. Se obtienen 0.84 g de producto, correspondientes a un rendimiento del 77%.

***trans*-[Ru^{II}(py)₄(NO)Cl](PF₆)₂.** Este compuesto, también, se prepara mediante una vía alternativa a la reportada en literatura¹: se suspende 1 g de *trans*-[Ru^{II}(py)₄(NO₂)₂] en 15 ml de etanol absoluto, obteniéndose una suspensión de color amarilla. Sobre ella se añaden 15 ml de ácido clorhídrico concentrado, dando lugar a una solución anaranjada, la cual se calienta a reflujo, con agitación, durante 2 hs. Durante la reacción, la solución adquiere una coloración rojiza. Transcurrido el tiempo de reflujo, se deja enfriar la solución y, posteriormente, se evapora el etanol en rotavap. Por agregado de una solución acuosa de NH₄PF₆ se obtiene un precipitado naranja, el cual se filtra y lava con 20 ml de agua. Finalmente, se seca al vacío, en desecador con Silicagel. Se obtienen 1.59 g de producto, correspondientes a un rendimiento del 80%.

Hasta aquí se han descrito los distintos pasos de síntesis, que dan lugar al compuesto *trans*-[Ru^{II}(py)₄(NO)Cl](PF₆)₂, precursor inmediato de la serie de monómeros *trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆). Todos estos precursores fueron caracterizados mediante RMN-¹H y electroquímica y los resultados son compatibles con los informados en literatura.

***trans*-[Ru^{II}(py)₄(L)Cl](PF₆) (L: piridina (1); 4-metoxipiridina (2); 4-dimetilaminopiridina (3)).** Este compuesto se prepara mediante una vía alternativa a la reportada en literatura. Para ello, se trabaja con la técnica de Schlenk. Se suspenden 0.1 g de NaN₃ en 12 ml de acetona, en balón de Schlenk. Se realizan 5 ciclos de vacío-argon (enfriando con N₂(l)), luego de los cuales se añade 1 g de *trans*-[Ru^{II}(py)₄(NO)Cl](PF₆)₂, obteniéndose una solución anaranjada. Esta última se deja agitando, en frío, durante 1h. Transcurrido este tiempo, se agregan 0.025 moles de ligando L. La mezcla se deja agitando durante 1h más. Con el tiempo se va formando un precipitado de color naranja. Se reduce volumen en un rotaevaporador. Posteriormente, se precipita un sólido amarillo, por agregado de una solución acuosa de NH₄PF₆, el cual se filtra por succión y se lava con 20 ml de agua. Se seca al vacío en desecador, con Silicagel.

El sólido es purificado por cromatografía en columna (3 x 30 cm), empleando alúmina neutra como fase estacionaria y acetona, como eluyente. La segunda fracción colectada (la mayoritaria) corresponde al producto de interés. El rendimiento obtenido corresponde a un 45 - 50%. **(1)** Análisis elemental para C₂₅H₂₅N₅ClPF₆Ru. Calculado: C: 44.4%, H: 3.7%, N: 10.3%. Experimental: C: 44.1%, H: 3.8%, N: 10.1%. δ_H (CD₃CN) 8.30 (2H, d, H_o^{pyax}); 8.27 (8H, d, H_o^{pyeq}); 7.86 (4H, t, H_p^{pyeq}); 7.79 (1H, t, H_p^{pyax}); 7.32 (2H, t, H_m^{pyax}); 7.27 (8H, t, H_m^{pyeq}).

(2) Análisis elemental para C₂₆H₂₇N₅ClPOF₆Ru. Calculado: C: 44.2%, H: 3.8%, N: 9.9%. Experimental: C: 44.0%, H: 4.0%, N: 9.7%. δ_H (CD₃CN) 8.27 (8H, d, H_o^{pyeq}); 8.05 (2H, d, H_o^{pyax}); 7.85 (4H, t, H_p^{pyeq}); 7.26 (8H, t, H_p^{pyeq}); 6.90 (2H, d, H_m^{pyax}); 3.85 (3H, s, H_{CH3}^{pyax}).

(3) Análisis elemental para C₂₇H₃₀N₆ClPF₆Ru. Calculado: C: 45.0%, H: 4.2%, N: 11.7%. Experimental: C: 44.8%, H: 4.3%, N: 11.4%. δ_H (CD₃CN) 8.29 (8H, d, H_o^{pyeq}); 7.83 (4H, t, H_p^{pyeq}); 7.68 (2H, d, H_o^{pyax}); 7.24 (8H, t, H_m^{pyeq}); 6.53 (2H, d, H_m^{pyax}); 2.98 (6H, s, H_{CH3}^{pyax}).

[Ru^{II}(DMAP)₆]Cl₂·9H₂O. Se siguen los pasos descritos en la tesis del Dr. Albores.

Se suspenden 23 g de 4-dimetilaminopiridina en 100 ml de etanol absoluto (disolución parcial) y se añaden 2.3 g de *trans* - Ru^{II}(DMSO)₄Cl₂. El sistema se purga mediante burbujeo

de argón, durante 15 min. La mezcla de reacción se calienta a reflujo, con agitación y bajo corriente de argón, durante 4 hs. Con el transcurso del tiempo, el monómero de partida se disuelve y se obtiene una solución rojiza. Al término de la reacción, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente. Luego, se añaden 500 ml de éter etílico, bajo corriente de argón, obteniéndose un precipitado amarillo claro, el cual se filtra por succión y se lava con porciones de éter etílico. El sólido se seca al vacío, en desecador con Silicagel y se resguarda de la humedad. Se obtienen 3.78 g, correspondientes a un 85% de rendimiento.

Análisis elemental para $C_{42}H_{78}N_{12}O_9Cl_2Ru$. Calculado: C: 47.3%; H: 7.3%; N: 15.7%. Experimental: C: 48.0%; H: 7.0%; N: 15.7%. IR en pastilla de KBr: 1620 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N(CH₃)₂ del ligando 4-dimetilaminopiridina. δ_H (CCl₃D) 7.46 (12H, d, H_o); 6.51 (12H, d, H_m); 3.07 (36H, s, CH₃).

[Ru^{III}(DMAP)₆](PF₆)₃·9H₂O: se disuelven 0.1 g de [Ru^{II}(DMAPy)₆]Cl₂·9H₂O en 10 ml de acetonitrilo y se añaden 0.056 g de (NH₄)₂[Ce^{III}(NO₃)₆]. La solución adquiere una coloración azul y se forma un precipitado, el cual se redisuelve por agregado de 10 ml de agua. Se reduce el volumen en un rotaevaporador y se agregan 0.07 g de KPF₆ (s), obteniéndose un precipitado de color azul, el cual se filtra y lava con porciones de agua. El sólido se seca al vacío, en desecador con Silicagel. Se obtienen 0.106 g, correspondientes a un rendimiento del 90%.

Análisis elemental para $C_{42}H_{60}N_{12}O_9P_3F_{18}Ru$. Calculado: C: 39.8%; H: 4.7%; N: 13.2%. Experimental: C: 40.3%; H: 4.9%; N: 12.9%. IR en pastilla de KBr: 1621 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N(CH₃)₂ del ligando 4-dimetilaminopiridina.

***trans*-[Ru^{III}(DMAP)₅(OH)](ClO₄)₂·1.5H₂O:** se disuelve 1 g de [Ru^{II}(DMAPy)₆]Cl₂·9H₂O en 50 ml de agua, obteniéndose una solución de color bordó. Esta última se calienta, en baño de agua y con agitación, a 40°C. Transcurridas 3 hs de reacción, la mezcla se deja enfriar y, a continuación, se agrega NaClO₄ (s) hasta precipitar cuantitativamente un sólido color bordó, el cual se filtra y lava con porciones de éter etílico. Se seca al vacío en desecador con Silicagel. Se obtienen 0.76 g de producto, correspondientes a un rendimiento del 86%.

Análisis elemental para $C_{35}H_{51}N_{10}O_9Cl_2Ru \cdot 1.5H_2O$. Calculado: C: 44.0%; H: 5.7%; N: 14.7%. Experimental: C: 44.4%; H: 5.5%; N: 14.8%. IR en pastilla de KBr: 1622 cm^{-1} , señal

correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina. Para obtener la sal de cloruro, en lugar de añadir NaClO_4 (s) para precipitar, se evapora la solución bordó, hasta sequedad. Al sólido resultante se le agregan porciones de éter etílico, para remover la DMAP sustituida. Se seca al vacío, en desecador con silicagel.

***trans*-[Ru^{III}(DMAP)₅(OH₂)](PF₆)₃ · 1.5H₂O:** se disuelven 0.1 g de *trans*-[Ru^{III}(DMAPy)₅(OH)]Cl₂·H₂O en 10 ml de agua y se acidifica con HCl 1 M hasta llegar a pH 3, aproximadamente, obteniéndose una solución azul intenso. Se agrega una solución saturada de NH₄PF₆ (s.s.) y se precipita un sólido azulado, el cual se filtra por succión y lava con porciones de agua. Se seca al vacío. Se obtienen 0.1 g, que corresponden a un 70% de rendimiento.

***trans*-[Ru^{IV}(DMAP)₅(O)](ClO₄)₂ · 1.5H₂O:** se disuelven 0.1 g de *trans*-[Ru^{III}(DMAPy)₅(OH)]Cl₂·H₂O en 10 ml de agua y se añade, gota a gota, una solución de NaClO (aq.), hasta obtener una solución amarilla-amarronada. Por agregado de NaClO₄ se precipita el producto deseado, el cual se filtra por succión y lava con porciones de agua. Se seca al vacío y se guarda en atmósfera de argón, a 0°C. Este compuesto descompone en el plazo de 2-3 hs, dando lugar al complejo de partida *trans*-[Ru^{III}(DMAPy)₅(OH)](ClO₄)₂ · 1.5H₂O. Se obtienen 0.07 g, que corresponden a un 65% de rendimiento. Análisis elemental de C, H y N para C₃₅H₅₀O₉N₁₀Cl₂Ru · 1.5H₂O. Calculado: C: 44.1%; H: 5.6%; N: 14.7%. Experimental: C: 44.3%; H: 5.0%; N: 13.6%. IR en pastilla de KBr: 1624 cm⁻¹, señal correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina; 812 cm⁻¹, señal correspondiente al estiramiento Ru-O. μ_{eff} (μ_B), 298K: 3.09.

***trans*-[Ru^{II}(DMAP)₅(Mepz)](PF₃)₃·4H₂O:** se prepara una solución de nitrato de metilpiracinio ((Mepz)NO₃), disolviendo 8g de (Mepz)I en un mínimo volumen de agua, seguido de la adición de 0.2 g de AgNO₃. El AgI formado es removido por filtración y descartado. Las aguas del filtrado, correspondientes a (Mepz)NO₃, son desgasadas mediante corriente de argón. Se disuelven 0.1 g de *trans*-[Ru^{III}(DMAPy)₅(OH)]Cl₂·H₂O en 25 ml de agua, previamente desgasada, y se añaden granallas de Zn(Hg). Se deja agitando, a temperatura ambiente, bajo atmósfera inerte, hasta que la solución pasa de una tonalidad bordó a una amarillenta. Esta última es transferida, en condiciones anaeróbicas, a la

solución de (Mepz)(NO₃). La mezcla resultante se deja agitando durante 20 h. Se obtiene una solución de color azul, la cual se filtra para remover sólidos indeseables, y, posteriormente, se añade NH₄PF₆ (s.s.) hasta completar la precipitación del producto de interés. El sólido se filtra por succión, se lava con porciones de agua y se seca al vacío, en desecador con Silicagel. Se obtienen 0.053 g de producto, los cuales corresponden a un 32% de rendimiento.

Análisis elemental para C₄₈H₅₇O₄N₁₂P₃F₁₈Ru. Calculado: C: 36.5%; H: 4.9%; N: 12.8%. Experimental: C: 36.8%; H: 4.2%; N: 13.1%. IR en pastilla de KBr: 1624 cm⁻¹, señal correspondiente al estiramiento C-N(CH₃)₂ del ligando 4-dimetilaminopiridina. δ_H (CD₃OD) 9.12 (2H, d, H_o^{Mepz}); 8.29 (2H, d, H_m^{Mepz}); 7.53 (2H, d, H_o^{DMApax}); 7.43 (8H, d, H_o^{DMApeq}); 6.21 (3H, s, CH₃^{Mepz}); 3.12 (6H, s, CH₃^{DMApax}); 3.07 (24H, s, CH₃^{DMApeq}).

***trans*-[Ru^{II}(DMApy)₅(pz)]²⁺ (in situ):** se prepara una solución acuosa de *trans*-[Ru^{II}(DMApy)₅(pz)]²⁺ aplicando el mismo procedimiento empleado para la síntesis de *trans*-[Ru^{II}(DMApy)₅(Mepz)](PF₃)₃·4H₂O. Se trabaja con una relación estequiométrica 10:1 de pz: *trans*-[Ru^{III}(DMApy)₅(OH)]Cl₂·H₂O y la mezcla de reacción se deja agitando durante 4h. No es posible aislar el sólido como sal de perclorato o hexafluorofosfato, pues el mismo descompone.

A.1.3. Determinaciones electroquímicas.

Se realizaron voltametrías cíclicas y de onda cuadrada haciendo uso de un potencióstato TEQ3. Se empleó un arreglo de tres electrodos: un electrodo de carbono vítreo, de área 9.4 mm², como electrodo de trabajo; un alambre de platino, como contraelectrodo y un electrodo de referencia. Para solventes orgánicos se empleó un alambre de plata, con una referencia interna (ferroceno o decametilferroceno), mientras que en agua se utilizó un electrodo de AgCl/Ag. Como electrolito soporte se emplearon (TBA)PF₆ y KNO₃, en concentraciones del orden de 0.1 M, en solventes orgánicos y agua, respectivamente. Al mismo tiempo, se prepararon soluciones de los compuestos del orden de 1 mM, dentro de una celda de Schlenk, la cual se cargó dentro de la caja de atmósfera inerte. La referencia interna se agregó abriendo la celda en una línea de vacío, bajo corriente de argón.

Las determinaciones de voltametría cíclica se realizaron con una velocidad de barrido de 100 mV/s; mientras que las voltametrías de onda cuadrada se realizaron con una altura de pulso de 25 mV y una frecuencia de 50 Hz.

Todos los potenciales redox informados están referenciados contra el electrodo de AgCl/Ag, en KCl saturado.

A.1.4. Determinaciones de espectroscopía electrónica.

Las determinaciones espectrofotométricas fueron realizadas con un espectrofotómetro de arreglo de diodos, modelo Hewlett - Packard 8453. El rango de medición es de 190 - 1110 nm.

Las soluciones fueron preparadas dentro de una cubeta de cuarzo, de paso óptico de 1 cm, con tapa a rosca, dentro de una caja de atmósfera inerte, llena con nitrógeno. Se emplearon solventes anhidros, para medidas espectrofotométricas. Estos fueron colocados dentro de la caja de atmósfera inerte, para preservarlos de la humedad ambiente.

A.1.5. Cálculos de estructura electrónica.

Los cálculos de estructura electrónica se desarrollaron mediante la teoría de DFT, empleando el programa Gaussian 03.² Para ello, se utilizó el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ, la cual resulta adecuada para átomos pesados.

En lo referente a los compuestos de fórmula *trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆), se utilizó la geometría que surge de las medidas de difracción de Rayos X del compuesto *trans*-[(pz)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆),¹ el cual presenta similitudes estructurales en relación a los monómeros analizados. La misma se adaptó a los monómeros descriptos en este capítulo. Para la serie de monómeros que deriva del fragmento {Ru(DMAP)₅} se dispuso de la estructura cristalina del catión [Ru^{II}(DMAP)₆]²⁺.

En todos los casos, se utilizó un criterio de convergencia de 10⁻⁶ en unidades atómicas, tanto para la energía así como para la matriz densidad. Los orbitales moleculares fueron visualizados mediante el programa GaussView 3.0 o bien Molekel 4.3.

Por último, el cálculo de los espectros electrónicos se realizó mediante el método de TD - DFT, el cual permite determinar la identidad de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas esperadas, teniendo en cuenta la geometría

previamente optimizada, de cada compuesto. En estos casos, los cálculos se realizaron en vacío, empleando como máximo 100 estados y multiplicidad $s = 1$. La lectura de los espectros calculados se realizó haciendo uso del programa Gausssum 2.2.

A.1.6. Determinación del diagrama de Pourbaix de las especies redox correspondientes al fragmento $[\text{Ru}(\text{DMP})_5\text{L}]^{n+}$.

El diagrama de Pourbaix se obtuvo preparando soluciones del complejo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$ en buffers 0.1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Se midieron voltametrías cíclicas de cada una de estas soluciones, empleando un potenciostato TEQ3, con un arreglo de tres electrodos: un electrodo de carbono vítreo, como electrodo de trabajo; un electrodo de platino, como contraelectrodo y un electrodo de AgCl/Ag , en KCl 3 M, como electrodo de referencia. Los pH de las soluciones buffer fueron medidos mediante un pH - metro Metrohm 744. Habiendo determinado los potenciales redox de las cuplas $\text{Ru}(\text{III})/(\text{II})$ y $\text{Ru}(\text{IV})/(\text{III})$ y conociendo los pH de cada solución, se construyó la gráfica de E vs. pH .

A.1.7. Determinación de los pK_a de los compuestos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMP})_5(\text{pz})]^{2+}$ y $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$.

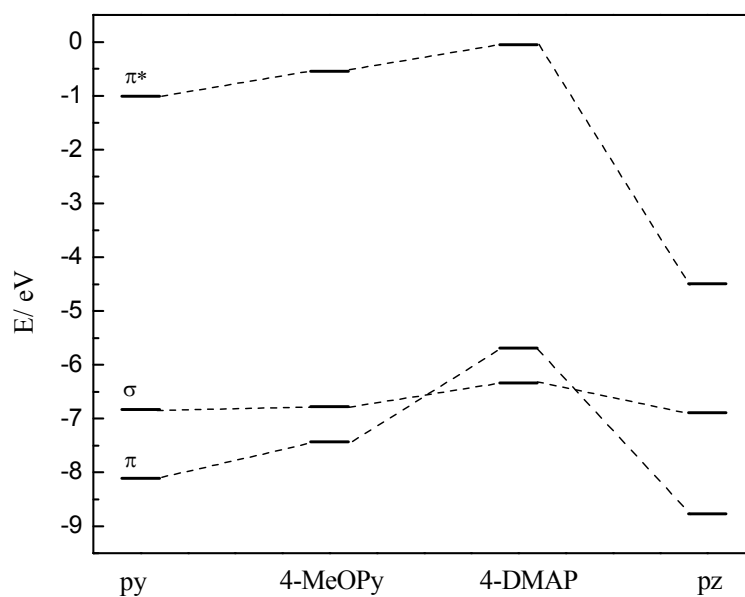
Los valores de pK_a correspondientes a la protonación del ligando pz, en el compuesto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMP})_5(\text{pz})]^{2+}$, y el ligando HO^- , en el compuesto $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMP})_5(\text{OH})]^{2+}$, fueron obtenidos midiendo los espectros UV - vis en soluciones buffers 0.1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ y $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (cubriendo un rango de 0.0 - 2.5 y 4.0 - 7.7 unidades de pH, respectivamente). El procedimiento matemático para determinar los valores de pK_a fue descrito en las Secciones 1.II.8.1 y 1.II.8.2.

A.1.8. Titulación ácido - base del complejo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+}$.

La titulación del equivalente básico HO^- , del compuesto $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMAP})_5(\text{OH})]^{2+}$, fue realizada a partir de agregados de una solución de HCl, previamente valorada. El progreso de la reacción fue monitoreado mediante medidas espectrofotométricas, en la región UV - vis. El punto final de la titulación es aquel para el que no se observan más cambios en el espectro electrónico. De esta manera, conociendo la cantidad de equivalentes ácidos agregados y la concentración del complejo valorado, es posible determinar el número de equivalente básicos presentes en el compuesto.

A.1.9. Niveles de energía de los orbitales de frontera de algunos de los ligandos orgánicos presentados en este capítulo.

Estos resultados han sido obtenidos a partir de la optimización de la geometría de cada uno de estos compuestos orgánicos. El gráfico obtenido indica el carácter donador de los ligandos piridina (py), 4-metoxipiridina (4-MeOpy) y 4-dimetilaminopiridina (4-DMAP), en contraposición al carácter π - aceptor de la piracina (pz).



. **Referencias.**

1. Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 593.
2. Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; 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.; Pettersson, 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, E. J.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; 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. J.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. B.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowsky, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Y., P. C.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision A1*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA., **2003**.

Capítulo 2.

2.1. Introducción.

En literatura se describen numerosos ejemplos de compuestos dinucleares de valencia mixta.¹⁻⁴ Tal es el caso del conocido dímero de Creutz-Taube, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-pz})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, ampliamente estudiado.⁵ El estado de valencia mixta de estos compuestos se caracteriza por la presencia de una banda de transferencia de carga metal - metal (TCMM), la cual aporta información acerca de los estados involucrados en la transferencia de electrones. Por ejemplo, empleando el modelo de dos estados de Mulliken - Hush⁶ es posible obtener el perfil de esta transición a partir de las superficies de energía potencial para el estado fundamental y el excitado. La variación de las propiedades de ambas superficies y del acoplamiento entre ellas (H_{ab}), para ajustar el perfil de la banda a la observada experimentalmente, permite evaluar la energía de activación para el proceso de transferencia electrónica por vía térmica.

En este capítulo se presentan las síntesis y propiedades de compuestos dinucleares de valencia mixta ($[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}]$), puenteados por cianuro, que resultan de la combinación entre los precursores mononucleares de rutenio, descritos en el Capítulo 1, y hexacianometalatos de la primera serie de transición, principalmente hierro, aunque también se presentarán resultados para el cobalto. Existen distintos ejemplos de sistemas de valencia mixta, puenteados por cianuro, los cuales evidencian comunicación electrónica entre los centros metálicos, mediada por este ligando asimétrico.^{4, 7} El objetivo de este capítulo es variar en forma independiente la energía de los fragmentos unidos por el puente cianuro y evaluar el impacto de esta variación en el acoplamiento electrónico entre los mismos. Para modificar la energía de los fragmentos se usarán piridinas de distinta basicidad, las cuales impactan sobre la energía de los orbitales d_π del ion rutenio, y solventes de distinta capacidad aceptor, que modifican la propiedades donoras de los hexacianometalatos.

Al nivelar las energías de los fragmentos, unidos por el cianuro puente, es posible encontrar situaciones donde el electrón, que da lugar a la valencia mixta, se encuentre en uno u otro centro metálico, dando lugar a la presencia de isómeros electrónicos. Este comportamiento es característico de algunos de estos sistemas conteniendo fragmentos cianurados, los cuales presentan fuertes interacciones específicas con el solvente. Las espectroscopías electrónica y vibracional son herramientas importantes para asignar la

naturaleza del isómero electrónico presente. Las determinaciones electroquímicas, también, aportan información acerca del grado de mezcla metal - metal y confirman la marcada influencia del solvente de trabajo, como consecuencia de las interacciones específicas que mantiene con los cianuros terminales.

Los resultados que derivan de cálculos de DFT aportan información acerca de la estructura espacial de estos sistemas. En lo referente a los cálculos de TD - DFT, a partir de los cuales es posible predecir las transiciones electrónicas esperadas, vale destacar que los mismos deben ser analizados cuidadosamente, a la hora de interpretar el comportamiento espectroscópico de sistemas de valencia mixta (esto se desarrollará más adelante).

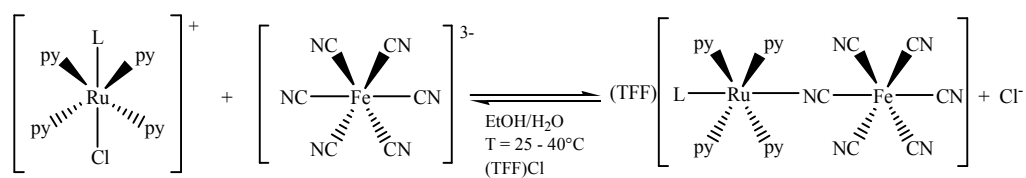
Por otro lado, el ajuste de la banda de TCMM experimental,⁸ haciendo uso del modelo de dos estados de Mulliken - Hush, permite conocer la magnitud del parámetro de acoplamiento electrónico metal - metal y ubicar a estos sistemas dentro de la clasificación de Robin - Day.⁹

Estos compuestos dinucleares presentan una gran versatilidad a la hora de diseñar la síntesis de arreglos de mayor nuclearidad. Por sustitución de la piridina en posición *trans*-, con algún hexacianometalato, es posible obtener compuestos trinucleares simétricos o asimétricos, dependiendo de la identidad del fragmento cianurado. La descripción y el análisis de las propiedades de estos complejos serán desarrollados más adelante.

2.2. Estrategia sintética.

La reacción entre un precursor de rutenio *trans*-[Ru^{II}(py)₄(L)Cl](PF₆) (con L: py, MeOpy, DMAP) y hexacianoferrato de potasio (III) (K₃[Fe(CN)₆]), en cantidades equimolares, da lugar a una familia de compuestos dinucleares de valencia mixta ([Ru^{II}-Fe^{III}]), de fórmula general (TFF)[(L)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅] (TFF: tetrafenilfosfonio). Esta reacción consiste en una sustitución del ligando cloruro. Teniendo en cuenta que este último es un buen grupo saliente y los hexacianometalatos resultan buenos grupos entrantes, la reacción de sustitución procede hacia la formación del producto, sin necesidad de emplear condiciones de reacción vigorosas.

La síntesis de estos complejos depende, entre otras variables, de la identidad del ligando L. Controlando la temperatura de trabajo es posible sustituir, selectivamente, el ligando cloruro, dando lugar al producto dinuclear, tal como se observa en el Esquema 1.



Esquema 1: Síntesis de los dímeros de fórmula (TFF)[(L)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]. La temperatura de reacción (T) varía de acuerdo a la identidad de L.

La versatilidad de esta técnica de síntesis consiste en que, regulando la temperatura de trabajo, es posible obtener sistemas dinucleares de distinta naturaleza. A medida que aumenta el carácter donador del ligando L axial, resulta necesario reducir la temperatura de reacción, a fin de evitar posibles subproductos de mayor nuclearidad, como por ejemplo el trímero simétrico (TFF)₄[(py)₄Ru^{II}-{(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅}₂]. Dado que el producto obtenido puede presentar este tipo de impurezas, como subproductos de la reacción, es necesario purificarlo. Para ello, se recurre a la técnica de cromatografía por exclusión de tamaño.

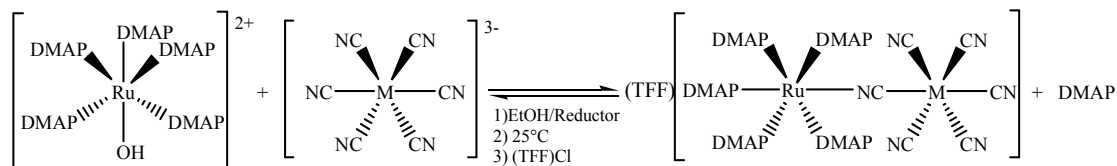
Los dímeros así obtenidos se aíslan en la configuración electrónica [Ru^{II}-M^{III}], conocida como valencia mixta. Esta especie resulta ser la más estable. En estos casos, no se buscó aislar, químicamente, las especies reducida ([Ru^{II}-M^{II}]) y oxidada ([Ru^{III}-M^{III}]). Sin embargo, por vía electroquímica fue posible obtener el estado reducido, en solución; no así en el caso del estado oxidado, para el cual se verificó descomposición (esto se verá más adelante en la Sección 2.6).

Haciendo uso del precursor sintético [Ru^{III}(DMP)₅(OH)]Cl₂ fue posible preparar otra serie de compuestos dinucleares, de fórmula (TFF)[Ru^{II}(DMP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅], por reacción directa con hexacianometalatos de tetrafenilfosfonio (III) (M: Fe, Co). La presencia de una piridina más básica en las cinco posiciones de la esfera de coordinación del ion rutenio impacta en las propiedades electrónicas de estos complejos. En todos estos casos, las síntesis se realizan a temperatura ambiente, en etanol, solvente en el cual ambos reactivos resultan completamente solubles. Previo al agregado del hexacianometalato (III) es necesario reducir el hidroxocomplejo (con ácido ascórbico), de modo tal de obtener una especie lábil frente a la sustitución. De esta manera, el producto de reducción de la especie [Ru^{III}(DMP)₅(OH)]Cl₂ consiste en el acuocomplejo de fórmula [Ru^{II}(DMP)₅(H₂O)]Cl₂,

Capítulo 2 - Compuestos dinucleares conteniendo el motivo {Ru-Fe}. Estudio del acoplamiento electrónico donador - aceptor.

cuyo sexto ligando (en este caso, H₂O) resulta fácilmente removible en presencia de un buen grupo entrante, como ser los hexacianometalatos empleados en este trabajo.

El producto resultante precipita con una pureza óptima, de modo tal que no resulta necesario aplicar ninguna técnica de purificación para aislarlo de posibles subproductos. El Esquema 2 resume lo anteriormente mencionado.



Esquema 2: Síntesis de los dímeros de fórmula (TFF)[Ru^{II}(DMAP)₅(μ-CN)M^{III}(CN)₅] (M: Fe(III), Co(III)).

La serie de complejos sintetizados y estudiados se resume en la siguiente tabla:

Compuesto	L _{ax}	L _{ec}	M
1	Py	Py	Fe
2	MeOpy	Py	Fe
3	DMAP	Py	Fe
4	DMAP	DMAP	Fe
5	DMAP	DMAP	Co

2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H).

Pese a numerosos intentos por cristalizar estos compuestos dinucleares no fue posible obtener monocristales de los mismos. Si bien la información aportada por la estructura cristalina resultaría categórica acerca de la geometría espacial de estos dímeros, también es posible emplear la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, RMN-¹H, como herramienta de caracterización estructural. En la Sección 2.2. se mencionó que los dímeros sintetizados se obtienen en el estado de valencia mixta, esto es, [Ru^{II}-M^{III}]. Bajo esta configuración electrónica, los compuestos de Fe(III) resultan paramagnéticos; consecuentemente, no es posible aplicar la técnica a tal efecto. No obstante, la preparación

del compuesto dinuclear conteniendo un ion Co (III) permite salvar esta limitación, teniendo en cuenta que el motivo {Ru^{II}-Co^{III}} posee una configuración electrónica diamagnética (d⁶-d⁶). De esta manera, se determinó el espectro de RMN-¹H del dímero (TFF)[Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Co^{III}(CN)₅], en metanol-*d*₄. En la Figura 1 se presenta el espectro obtenido.

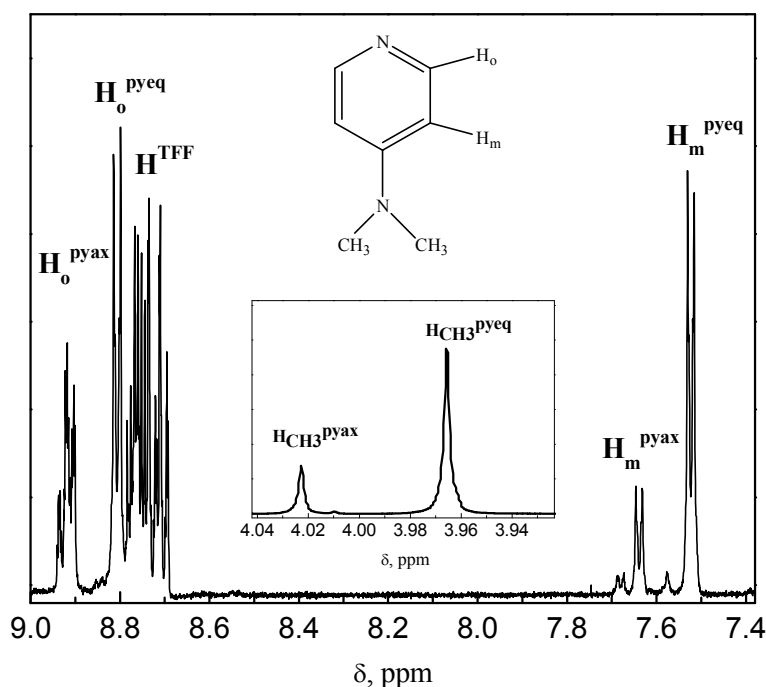


Figura 1: Espectro de RMN-¹H correspondiente al compuesto dinuclear (TFF)[Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Co^{III}(CN)₅]. Solvente de trabajo: metanol-*d*₄.

El espectro presenta dos grupos de señales: uno de ellos correspondiente al anión [Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)M^{III}(CN)₅]⁻ y el otro está asociado al contraión tetrafenilfosfonio (TFF).

En lo referente al compuesto dinuclear, éste presenta dos tipos de DMAP (cuatro ecuatoriales y una axial), las cuales resultan químicamente no equivalentes. En este sentido, cada tipo de DMAP da lugar a tres tipos de señales: una de ellas correspondiente a los H en posición *orto*-; otra asociada a los H en posición *meta*-; y, por último, la señal debida a los

grupos CH₃. La integración observada corresponde a una proporción de H_{eq}: H_{ax} de 4:1 y H_o: H_m de 1:1, en acuerdo con lo esperado. De igual forma, la proporción de H provenientes de los grupos metilo (H_{CH3}), también, refleja la presencia de cuatro DMAP equivalentes y una DMAP no equivalente, correspondiente, en este caso, al ligando axial. La señal debida a los H_o^{DMAPax} se encuentra superpuesta con las señales asociadas al contraión tetrafenilfosfonio; es por este motivo que el doblete esperado no se halla igualmente definido como en el caso de los H_m^{DMAPax}. En la Tabla 1 se listan los desplazamientos, junto con las asignaciones correspondientes a cada tipo de H.

Tabla 1: Desplazamientos y asignaciones de las señales de RMN-¹H, correspondientes al dímero 5. Solvente: metanol - d₄.

Complejo	δ / ppm (multiplicidad)	Cantidad de H	Asignación
5	8.92 (d)	2	H _o ^{py ax.}
	8.81 (d)	8	H _o ^{py eq.}
	7.64 (d)	2	H _m ^{py ax.}
	7.52 (d)	8	H _m ^{py eq.}
	4.02 (s)	6	H _{CH3} ^{py ax.}
	2.96 (s)	24	H _{CH3} ^{py eq.}

Dadas las similitudes existentes en el comportamiento electroquímico y espectroscópico del dímero conteniendo Co (III) y el resto de los dímeros estudiados (tal como se verá más adelante), es razonable suponer que la estructura de estos últimos es semejante a la del análogo de cobalto.

2.4. Propiedades electroquímicas.

2.4.1. Compuestos conteniendo Fe.

Se determinó el comportamiento electroquímico de toda la familia de compuestos dinucleares estudiados en este trabajo. Para ello, se midieron voltametrías cíclicas y de onda

cuadrada, en diferentes solventes: acetonitrilo, metanol y agua (con este solvente se hizo necesario cambiar el contraión tetrafenilfosfonio por sodio, para facilitar la disolución de algunos de los compuestos). En todos los casos, se evidencia la presencia de una onda reversible asociada al proceso redox Ru(III)/(II). Los voltagramas obtenidos para los compuestos **1** a **4** presentan, también, otra onda reversible, a potenciales más catódicos, asignada a la cupla Fe(III)/(II). En la Tabla 2 se listan los potenciales redox de las cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II), correspondientes a los distintos dímeros analizados. En la Figura 2 se presentan los voltagramas de los compuestos **1** a **4**, medidos en metanol.

Tabla 2: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II) de los compuestos dinucleares en estudio. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Compuesto	Solvente (NA)	$E_{1/2}(\text{Ru})/\text{V}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	$E_{1/2}(\text{Fe})/\text{V}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	$E_{1/2}(\text{Co})/\text{V}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	$\Delta E_{\text{Ru-Fe}}/\text{V}$
1	Acetonitrilo (18.9)	1.09 (87)	-0.52 (115)	-	1.61
	Metanol (41.3)	1.11 (115)	-0.17 (106)	-	1.28
	Agua (54.8)	0.95 (69)	0.21 (71)	-	0.74
2	Acetonitrilo (18.9)	1.03 (96)	-0.50 (91)	-	1.53
	Metanol (41.3)	1.04 (97)	-0.16 (84)	-	1.20
	Agua (54.8)	0.89 (88)	0.18 (78)	-	0.71
3	Acetonitrilo (18.9)	0.88 (107)	-0.50 (105)	-	1.38
	Metanol (41.3)	0.89 (141)	-0.19 (135)	-	1.08
	Agua (54.8)	0.74 (69)	0.19 (94)	-	0.55
4	Acetonitrilo (18.9)	0.39 (119)	-0.61 (137)	-	1
	Metanol (41.3)	0.50 (107)	-0.14 (95)	-	0.64
	Agua (54.8)	0.10 (104)	0.49 (112)	-	0.39
5	Acetonitrilo (18.9)	0.38 (95)	-	-1.81 (irrev.)	-
	Metanol (41.3)	0.32 (107)	-	-1.75 (irrev.)	-

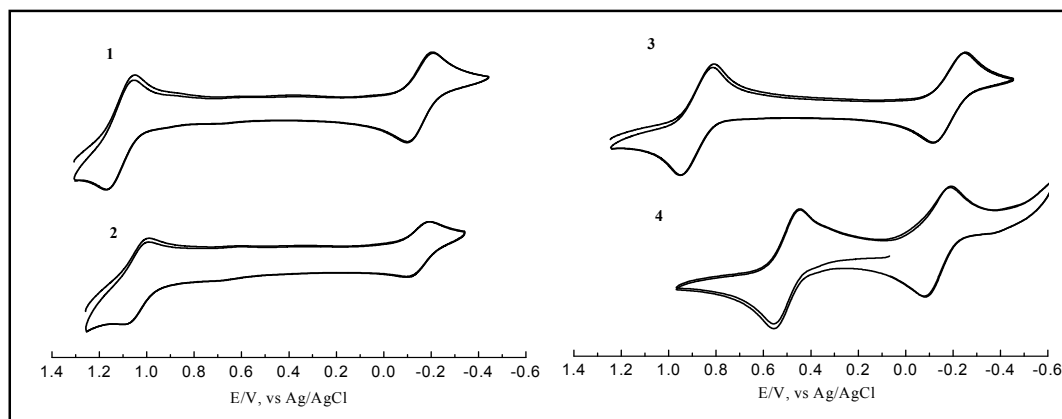


Figura 2: Voltametrías cíclicas de los compuestos **1** a **4**, medidas en metanol. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Para aquellos compuestos que comparten el motivo $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$ es posible concluir, en base a los ΔE_p así como la relación unitaria entre I_{pc} e I_{pa} , que las reacciones redox son de naturaleza prácticamente reversible. Al mismo tiempo, la integración correspondiente a cada señal (realizada mediante el programa del potenciostato con el cual se realizan las determinaciones) indica la presencia de procesos en los que sólo hay intercambio de un electrón.

Por inspección de los $E_{1/2}$ de la cupla $\text{Ru(III)}/(\text{II})$ se observa que el aumento de la basicidad de la piridina empleada provoca una disminución en el $E_{1/2}$ en cuestión, convirtiendo al ion rutenio en una especie menos oxidante. Esto se pone de manifiesto al modificar la piridina en posición *trans*-, por una más básica, como ser la 4-metoxipiridina o, más aún, la 4-dimetilaminopiridina. Lo mismo sucede, de manera más marcada, al emplear esta última, en toda la esfera de coordinación, tal como se evidencia en el caso del complejo **4**, para el cual el $E_{1/2}$ del rutenio disminuye 700 mV, con respecto al determinado para el compuesto **1**, en acetonitrilo. De hecho, se observa que la diferencia entre los $E_{1/2}$ experimentales de la cupla $\text{Ru(III)}/(\text{II})$ de los dímeros ($\Delta E_{1/2}$) y la correspondiente diferencia entre los $E_{\text{calc.}}$, empleando los parámetros de Lever (E_1) asociados a cada tipo de piridina ($\Delta E_{\text{calc.}}$) correlacionan muy bien, siendo la relación entre las mismas, esto es $\Delta E_{1/2}/\Delta E_{\text{calc.}}$ prácticamente, unitaria (Figura 3, Tabla 3).

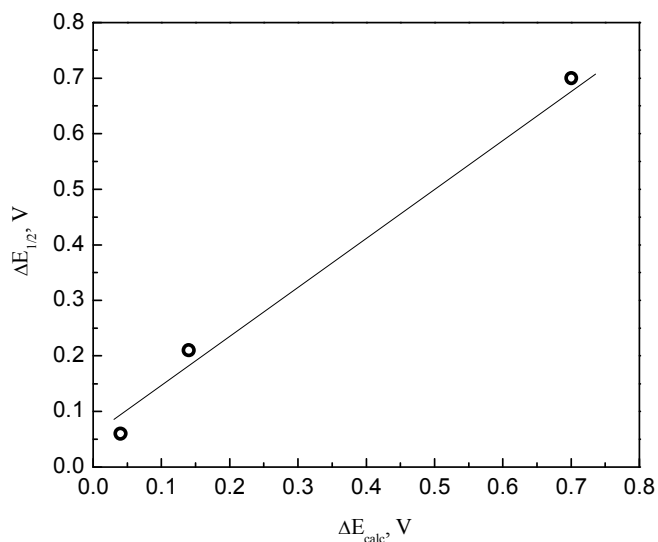


Figura 3: Correlación lineal entre $\Delta E_{1/2}$ (experimentales) y $\Delta E_{\text{calc.}}$ (según los parámetros de Lever).

Tabla 3: Correlación entre los $E_{1/2}$ experimentales de los dímeros **1** a **4** y los E_L de las piridinas. Solvente: acetonitrilo.

Complejos	$\Delta E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_{\text{calc.}}^{10}$
1 - 2	0.06	0.04
1 - 3	0.21	0.14
1 - 4	0.70	0.70

Haciendo uso de la expresión de Lever (previamente empleada en el Capítulo 1), que permite calcular el E_L para un ligando dado, conociendo los parámetros correspondientes para el resto de los ligandos¹⁰, es posible obtener el valor de E_L para el fragmento hexacianoferrato (III) ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), siendo éste equivalente a 0.03 (vs. ENH). Aquellos ligandos cuyos parámetros se hallan cercanos a este valor se comportan como ligandos de carácter aceptor (en términos de densidad electrónica). Se observa que los compuestos dinucleares presentan un potencial redox para la cupla Ru(III)/(II) mayor que la correspondiente a los complejos mononucleares precursores. En efecto, en todos los casos, el $E_{1/2}$ Ru(III)/(II) es superior en 0.2 V con respecto al obtenido para la serie de

monómeros *trans*-[Ru^{II}(py)₄(L)Cl](PF₆). Estas diferencias ocurren como consecuencia de la sustitución de un ligando donador (como el ion cloruro) por uno más aceptor, como el hexacianoferrato.

Al respecto del fragmento cianurado, cabe destacar que la señal observada a potenciales catódicos corresponde al proceso redox perteneciente a la cupla Fe(III)/(II). Los valores de $E_{1/2}$ de esta cupla, en los compuestos **1** a **3**, en solución acuosa, se encuentran por encima del valor correspondiente al hexacianoferrato libre (0.15 V¹¹). Es factible que este resultado se deba a un efecto de carga, siendo que en el fragmento cianurado libre, la especie oxidada, con carga neta -3, da lugar a un sistema más estable, desde el punto de vista electrostático, que la especie reducida, con carga neta -4. Ello justificaría el menor $E_{1/2}$ obtenido para el fragmento libre.

Los resultados presentados en la Tabla 2 demuestran que uno de los factores que modula el $E_{1/2}$ en cuestión es el solvente de trabajo. Gutmann¹² estudió el efecto del solvente en la reactividad de compuestos organometálicos y demostró que el mismo puede jugar un rol preponderante en el curso de una reacción. De acuerdo a la naturaleza de este último, definió los parámetros número donador (ND) y número aceptor (NA). Cada uno de ellos define el comportamiento de base y ácido de Lewis, respectivamente, de cada solvente. De esta forma, aquellos ligandos que cuenten con cierto carácter ácido o básico pueden presentar una interacción específica con el solvente. Tal es el caso del ligando cianuro, el cual actúa como base de Lewis a través del N, en presencia de un solvente aceptor (con carácter ácido de Lewis). El carácter básico del fragmento cianurado depende de la identidad del metal así como de su estado redox. En este caso, el hexacianoferrato (II) es más básico que su análogo oxidado. Como resultante de esta interacción específica, los orbitales $d\pi$ del hierro se estabilizan en energía, convirtiendo a este centro metálico en una especie menos reductora. De acuerdo a esto último, el $E_{1/2}$ correspondiente al proceso Fe(III)/(II) aumenta junto al incremento de la capacidad aceptora del solvente, es decir, el NA de este último. Concomitantemente, para los compuestos dinucleares, la diferencia de potenciales redox entre las cuplas de ambos metales se reduce, maximizándose la mezcla metal - metal. Vale destacar que este resultado es producto del efecto del solvente en el $E_{1/2}$ de la cupla Fe(III)/(II); el efecto sobre la cupla Ru(III)/(II), para un mismo compuesto, resulta prácticamente despreciable. Esto es consistente con el hecho de que los ligandos piridínicos no presentan interacciones específicas sustanciales con los solventes de trabajo.

Lo antedicho se observa en la Figura 4, en donde se presentan las voltametrías cíclicas del compuesto **1**, en solventes con diferentes capacidades aceptoras. Los valores obtenidos se encuentran detallados en la Tabla 2.

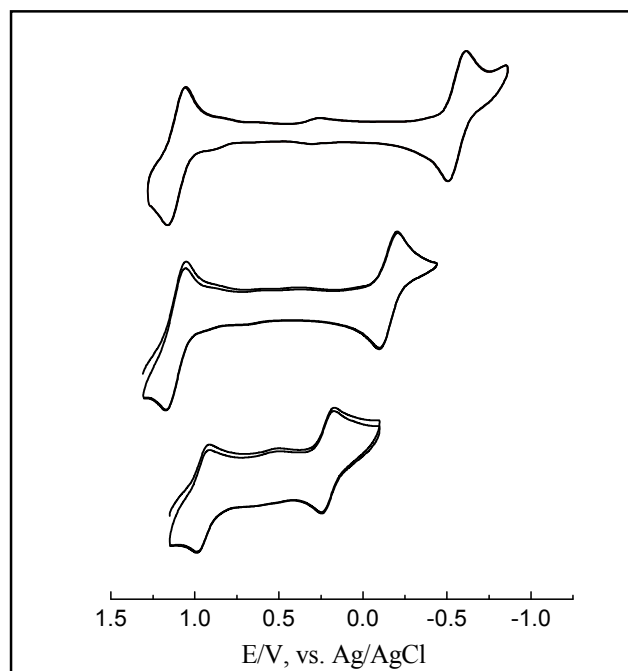


Figura 4: Voltametrías cíclicas del dímero **1**. De arriba a abajo: acetonitrilo (NA: 18.9); metanol (NA: 41.3) y agua (NA: 54.8).

La Figura 5 muestra una correlación lineal entre el potencial redox de la cupla Fe(III)/(II) y el NA del solvente.

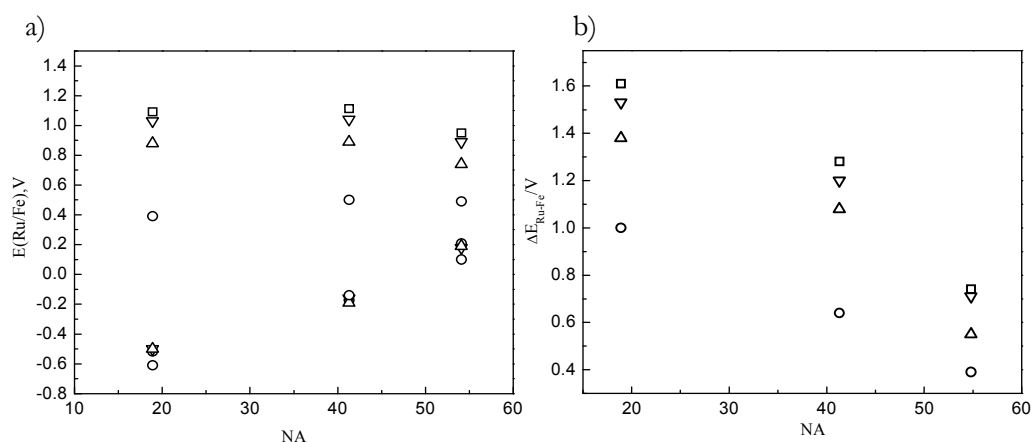


Figura 5: a) Correlación entre el $E_{1/2}$ de las cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II) y el NA del solvente. b) Correlación entre el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ y el NA del solvente. $\square$ **1**; ∇ **2**; Δ **3** y $\circ$ **4**.

En términos generales, se observa que los valores de $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ disminuyen, conforme se reduce el NA del solvente. Una dependencia similar con el solvente se observa en otros complejos cianurados.¹³⁻¹⁵

El comportamiento del compuesto **4** resulta algo disímil con respecto al de sus pares. Los valores de $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ son inferiores en relación a lo encontrado para los compuestos **1** a **3**. En este caso, el rutenio cuenta con 4-dimetilaminopiridinas (DMAP) en las cinco posiciones de su esfera de coordinación, lo cual lo convierte en una especie considerablemente más reductora que en los demás dímeros, para los cuales sólo se modifica la basicidad en la piridina en posición *trans*-. En la Figura 5, se observa que el menor $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ obtenido corresponde al compuesto **4**, en agua. La asignación de los potenciales redox, en este caso, no es directa. Para ello, más adelante se describirá y analizará el comportamiento espectroscópico, en agua, el cual resultará de gran utilidad para comprender las propiedades electroquímicas de este compuesto, en el solvente en cuestión.

En síntesis, el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ queda modulado a través del efecto solvente, en conjunto con la basicidad de los ligandos coordinados al ion rutenio. Ello permite ajustar la energía de los orbitales $d\pi$ de los metales, de modo tal de promover la mezcla entre ambos fragmentos.

2.4.2. Compuesto conteniendo Co.

El único compuesto que se preparó con el ión Co(III) es el **5**, conteniendo sólo 4-dimetilaminopiridina en toda la esfera de coordinación. Dicho compuesto fue sintetizado, principalmente, con el propósito de contar con la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN-¹H) como herramienta de caracterización estructural, atendiendo a que el mismo resulta diamagnético, a diferencia de todos los demás dímeros preparados.

Al igual que los dímeros conteniendo hierro, este compuesto, también, presenta una onda reversible a potenciales anódicos, correspondiente al proceso redox asociado a la cupla Ru(III)/(II). A potenciales más catódicos se observa una onda irreversible, debida a la cupla Co(III)/(II), tal como se observa, también, en el hexacianocobaltato (III) libre.^{16,17}

La Figura 6 muestra la voltametría cíclica del compuesto **5**, medida en acetonitrilo y en la Tabla 4 se detallan los $E_{1/2}$ determinados en distintos solventes.

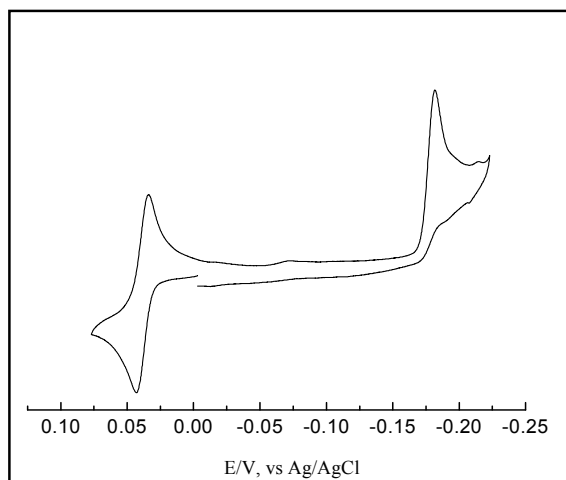


Figura 6: Voltametría cíclica del compuesto **5**, medida en acetonitrilo.

Tabla 4: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II) y Co(III)/(II) del compuesto **5**.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2}(\text{Ru})/\text{V}$	$E_{1/2}(\text{Co})/\text{V}$
		$(\Delta E_p/\text{mV})$	$(\Delta E_p/\text{mV})$
5	Acetonitrilo	0.38 (95)	-1.81 (irrev.)
	Metanol	0.32 (107)	-1.75 (irrev.)

2.5. Cálculos de estructura electrónica y análisis de simetría.

Al igual que en el caso de los monómeros de rutenio, se realizaron cálculos de optimización de geometría, en el vacío, de los compuestos **1** a **5**, empleando el programa Gaussian 03.¹⁸ En este caso, también se empleó el método DFT, aplicando B3LYP - LANL2DZ como funcional y base, respectivamente.

Al respecto del análisis de estos resultados, vale destacar que el método de DFT presenta ciertas limitaciones a la hora de interpretar la estructura electrónica y las

propiedades espectroscópicas de sistemas de valencia mixta, en los que tiende a sobreestimar la delocalización electrónica. Esto es debido al aspecto del Hamiltoniano de Khon - Sham y el "no conocimiento exacto" del término de intercambio y correlación.¹⁹⁻²¹ De esta manera, es factible que los resultados obtenidos mediante este método indiquen delocalización electrónica, incluso para compuestos de valencia mixta, cuyo comportamiento espectroscópico es característico de los sistemas con carga localizada (*Clase II*). Por estos motivos, en lo que a los cálculos se refiere, es necesario analizar los resultados con cuidado.

En la Figura 7 se presentan dos de las geometrías optimizadas, para esta familia de dímeros.

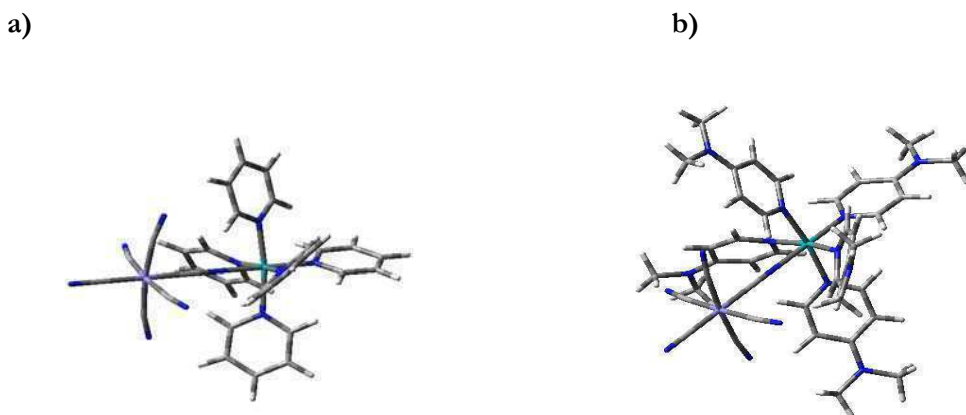


Figura 7: Geometrías optimizadas de los complejos (a) 1 y (b) 4.

Tal como se observa, la geometría de estos compuestos consiste en un arreglo lineal, en el que los centros metálicos se hallan conectados entre sí mediante un cianuro puente. En todos los casos, el ángulo de enlace Ru - NC - Fe es de 180°, mientras que las distancias de enlace se encuentran en el rango 5.01 - 5.10 Å. Al igual que sus precursores monoméricos, estos compuestos presentan una disposición de las piridinas ecuatoriales, tal que las mismas se ubican a modo de "aspas de ventilador". Por último, los ángulos de enlace N - C - Fe ecuatoriales están levemente apartados de los 180°.

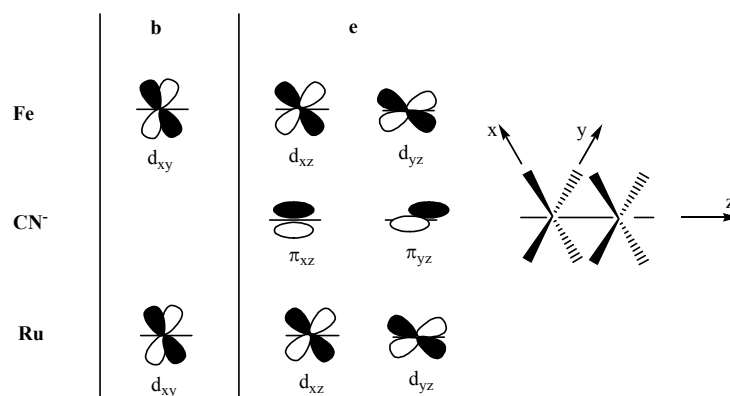
Al respecto de estos resultados, vale destacar que los mismos fueron obtenidos en vacío. Si bien es posible emplear el método PCM, para simular un entorno que se asemeje al de los compuestos en solución, éste no contempla las interacciones específicas presentes en el par cianuro - solvente, las cuales influyen significativamente en la estructura

electrónica de estos sistemas. Ésta es otra de las limitaciones del método de DFT. Por consiguiente, en estos casos, el análisis de las posibles transiciones electrónicas presentes se encaró en base a argumentos de simetría.

Para la comprensión de las propiedades espectroscópicas de estos dímeros resulta necesario realizar un análisis de simetría de los mismos. En este caso, suponiendo a la piridina axial con libre rotación, comportándose como un ligando de simetría esférica, y a los cianuros, pertenecientes al fragmento cianurado, adoptando una configuración prácticamente eclipsada con las piridinas ecuatoriales, es posible ubicar a los dímeros estudiados en el grupo puntual de simetría C_4 (si bien los monómeros de rutenio fueron asignados al grupo puntual de simetría C_2 , en este caso, es necesario disminuir las restricciones en las propiedades de simetría, de modo tal de poder obtener CLAS que involucren ambos metales, así como el cianuro puente).

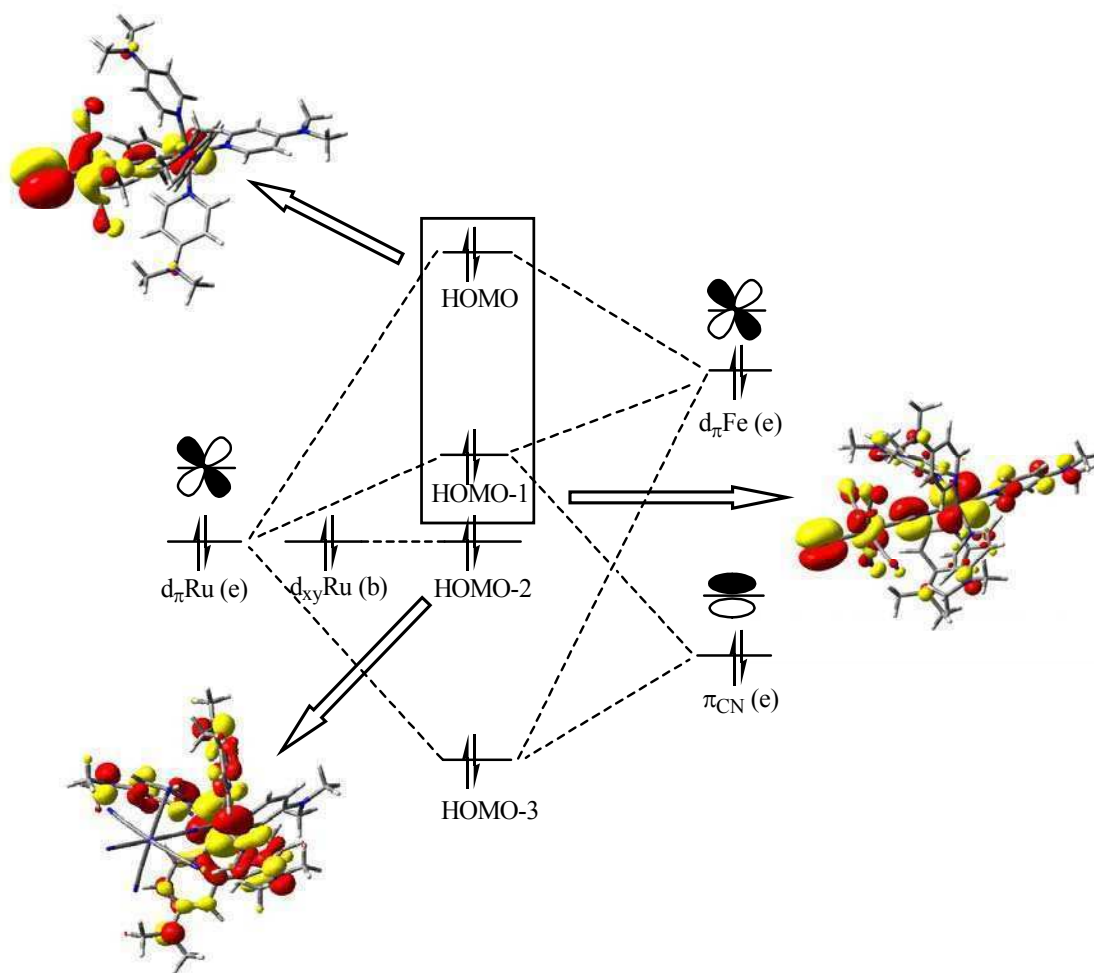
En este caso, el análisis se concentrará en los OM de frontera, involucrados en la TCMM. Para ello, se considerarán los orbitales $d\pi$ provenientes del rutenio y el hierro, así como los orbitales π del cianuro puente. En lo referente a los OM de simetría σ , de los metales, estos no serán tomados en cuenta ya que se encuentran a energías muy elevadas, debido a la fuerte interacción con los ligandos. Se asigna como z al eje intermetálico, correspondiente al eje principal de rotación C_4 de la molécula.

De esta forma, teniendo en cuenta el grupo puntual de simetría C_4 , los orbitales de los metales y el cianuro puente, involucrados en la TCMM, transforman según las siguientes representaciones irreducibles:



Esquema 3: Representaciones irreducibles, bajo las cuales transforman los orbitales d de los metales y los orbitales π del cianuro puente.

De esta manera, la interpretación de la TCMM se reduce al análisis de la interacción entre los orbitales d_{xz} , d_{yz} del hierro y rutenio y los orbitales π_{xz} , π_{yz} del cianuro puente, todos ellos de simetría e. En base a esto último, es posible construir un diagrama cualitativo de los OM de frontera más relevantes, tal como el que se presenta en el Esquema 4:



Esquema 4: Representación del diagrama de OM de los dímeros **1** a **4**. Adjunto al esquema se encuentran los OM de interés, obtenidos mediante la optimización de la geometría del compuesto **4**, en su forma reducida.

Los OM de interés (remarcados en un recuadro) son el HOMO y el HOMO-1. En todos los casos, las especies obtenidas contienen el motivo $\{Ru^{II}-Fe^{III}\}$. Por este motivo, es necesario considerar que, al oxidarse el hierro, se genera un orbital semilleno, localizado en

el HOMO, despreciando cualquier efecto de relajación. De esta manera, la existencia de la TCMM está originada en la transferencia electrónica desde un OM donador, centrado en el rutenio, a un OM aceptor, centrado en el hierro.

Mediante la optimización de las geometrías de estos compuestos resulta posible obtener el diagrama de OM de cada uno de ellos. En el caso del compuesto **4** (en su forma reducida), la inspección de los OM HOMO y HOMO-1 confirma la composición de los mismos por parte de los orbitales d_{xz} , d_{yz} del hierro y rutenio, así como los orbitales π del cianuro puente (tomando al eje internuclear como eje z). Por otro lado, también se confirma la simetría b del OM HOMO-2, estando compuesto por los orbitales π de las piridinas ecuatoriales y el orbital d_{xy} del rutenio. Dada la ortogonalidad de este último con los orbitales d_{xz} y d_{yz} del hierro, de existir una TCMM entre estos orbitales, la misma debería presentar una intensidad muy pequeña.²²

El mismo análisis realizado para el caso de los monómeros debe aplicarse para estos compuestos dinucleares, a la hora de conocer las transiciones electrónicas permitidas por simetría. En este sentido, resulta necesario evaluar el producto directo entre las representaciones irreducibles del estado fundamental, el estado excitado y el operador momento de transición; de esta manera, se conocerán las transiciones electrónicas permitidas, las cuales cumplen con el requisito de que la integral $\langle \psi^* | \mu | \bar{\psi}^0 \rangle$ sea no nula.

De acuerdo al diagrama de OM presentado en el Esquema 4 se observa que el estado fundamental, representado por el motivo $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\}$, transforma como la representación irreducible E, es decir, es un estado doblemente degenerado. El estado excitado transforma, también, como E; al tiempo que el operador momento de transición transforma según las representaciones irreducibles A y E. De esta manera, el análisis consiste en evaluar la siguiente integral:

$$\langle \psi^* | \mu | \bar{\psi}^0 \rangle \implies \langle E | A, E | E \rangle \quad (1)$$

La única combinación que da lugar a una transición electrónica permitida es aquella para la cual el resultado del producto directo contenga a la representación totalmente simétrica, en este caso, E x E x E. Siendo éste el caso se concluye que la TCMM está permitida por simetría.

2.6. Propiedades espectroscópicas.

La solubilidad de esta familia de compuestos dinucleares en distintos solventes permitió estudiar sus propiedades espectroscópicas en solventes con distintos NA, entre ellos: dimetilacetamida, acetonitrilo, metanol y agua. En este último caso resultó necesario realizar un cambio de contraión (tetrafenilfosfonio por sodio), de modo tal de facilitar la disolución total de los dímeros en el solvente en cuestión.

Los espectros electrónicos obtenidos presentan, en términos generales, dos tipos de bandas. En todos ellos, se observa la presencia de una banda de TCML intensa, del ion Ru(II) a los ligandos piridínicos, a los cuales está coordinado ($d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*L$). La misma se encuentra en la región visible del espectro, en el rango $27.0 - 29.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, y es característica de los compuestos de polipiridinas de rutenio. El perfil de esta banda comparte el mismo patrón, en términos de energía e intensidad, que el observado en los espectros electrónicos de los monómeros precursores de esta familia de compuestos dinucleares (ver Capítulo 1).

Por otro lado, las TCMM, presentes en los compuestos **1** a **4**, se manifiestan en la región del visible - infrarrojo cercano. En los compuestos estudiados, las mismas se encuentran en el rango $6.1 - 17.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, dependiendo del compuesto así como del solvente de trabajo. Estas transiciones son características en compuestos con más de un centro metálico, con diferentes estados de oxidación accesibles y conectados por un ligando puente, que facilite la comunicación electrónica entre el sitio donador y el sitio aceptor.²³

El análisis de la espectroscopía electrónica se dividirá en dos módulos. En primer lugar, se analizarán las propiedades del compuesto conteniendo al ion cobalto (**5**), cuya espectroscopía resulta más sencilla de interpretar. En segundo lugar, se abarcará el análisis de los compuestos conteniendo hierro (**1** - **4**).

2.6.1. Compuesto con el motivo {Ru^{II} - Co^{III}}.

La espectroscopía de este compuesto resulta más sencilla de interpretar y, a diferencia de los dímeros **1** a **4**, sólo presenta una figura de interés: una TCML, de carácter $d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*_{\text{DMAP}}$. En este caso, no se evidencia la presencia de una banda de TCMM, tal

como se observa en la Figura 8. En la Tabla 5 se listan las energías de la banda de TCML, correspondiente al compuesto **5**.

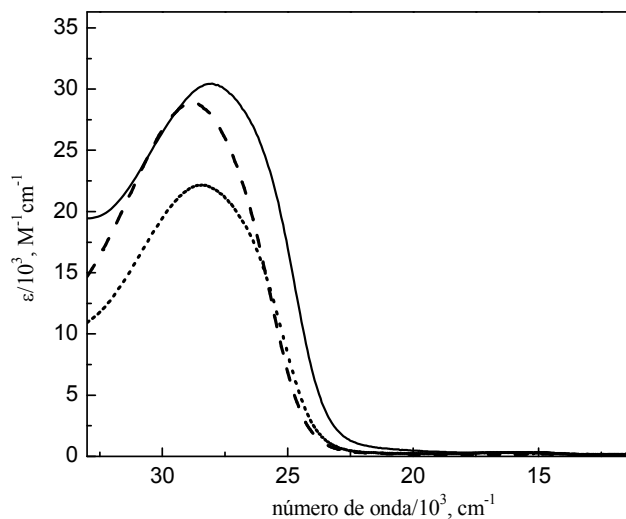


Figura 8: Espectros electrónicos del compuesto **5**, medidos en dimetilacetamida (—); acetonitrilo (...) y metanol (- - -).

Tabla 5: Datos espectroscópicos del compuesto **5**, determinados en distintos solventes.

Compuesto	Solvente	TCML
		$\nu/10^3\text{cm}^{-1}(\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
5	Dimetilacetamida	27.9 (30.4)
	Acetonitrilo	27.4 (22.2)
	Metanol	28.7 (28.8)

Para comprender el motivo por el cual el compuesto **5** presenta este comportamiento diferente es necesario recurrir al diagrama de OM del mismo. En base a los resultados obtenidos mediante cálculos de DFT, la geometría de **5** resulta, prácticamente, equivalente a la obtenida para el análogo de hierro. Esto coloca a este compuesto en el mismo grupo puntual de simetría: C_4 . En la Sección 2.5 se representó un diagrama de OM genérico, para los distintos dímeros estudiados.

El Co (III) tiene una configuración electrónica d^6 de bajo spin, motivo por el cual los orbitales $d\pi$ (d_{xz} y d_{yz}), de simetría E, están doblemente ocupados. De esta manera, los

únicos orbitales disponibles para cumplir el rol de aceptores son los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, los cuales transforman según A y B, respectivamente. Sin embargo, los orbitales $d\pi$ donores del ion Ru (II) son de simetría E. La ortogonalidad entre los orbitales donores y aceptores trae como consecuencia una superposición espacial muy pequeña; consecuentemente, no se observa una TCMM para este compuesto.

De esta forma, la única transición electrónica observada corresponde a una TCML, de naturaleza $d\pi Ru^{II} - \pi^*_{DMAP}$. Los resultados obtenidos mediante un cálculo de TD - DFT son consistentes con la asignación propuesta. El espectro se calculó en vacío teniendo en cuenta que, si bien los cianuros presentan interacciones específicas con el solvente, el hexacianocobaltato (III) es menos básico que su análogo de hierro. Los resultados electroquímicos de estos sistemas demuestran que el potencial redox de la cupla Ru(III)/(II), prácticamente, no depende de la naturaleza del solvente; en otras palabras, los ligandos piridínicos no presentan efecto solvente. Tomando este resultado como premisa, se supuso que el cálculo en vacío podría resultar una primera aproximación al análisis de esta TC.

En la Figura 9 se presenta el espectro calculado, en líneas, superpuesto con el espectro experimental. Se observa una buena correlación entre las transiciones electrónicas experimentales y las obtenidas mediante cálculos.

En la Figura 10 se presentan los OM involucrados en la TC. En efecto, se observa que el OM donador, de simetría B, está compuesto mayoritariamente por el orbital d_{xy} del rutenio; mientras que el OM aceptor (de igual simetría) se compone principalmente por los orbitales π vacíos de las DMAP.

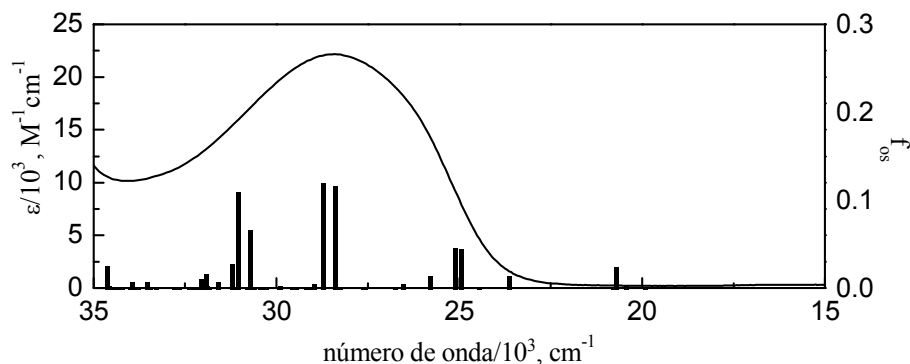


Figura 9: Espectro experimental del compuesto **5**, en acetonitrilo (trazo continuo). Espectro calculado mediante TD - DFT, en vacío (líneas). Energía de la transición con mayor fuerza de oscilador armónico: $28.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (HOMO - LUMO+5).

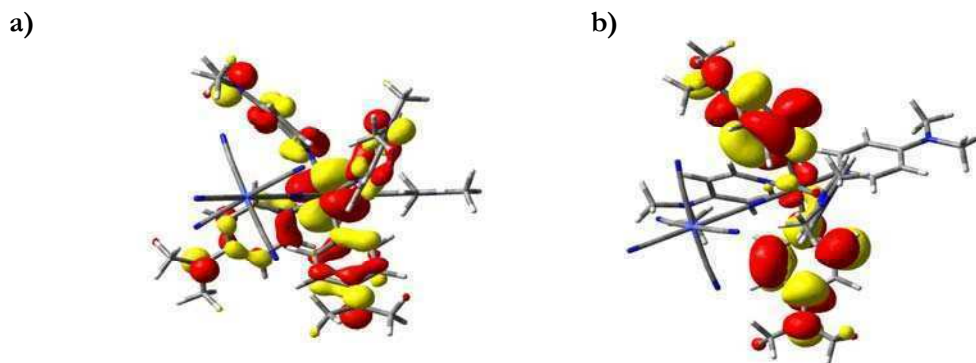


Figura 10: OM de frontera del compuesto **5**, involucrados en la TCML. (a) OM HOMO; (b) OM LUMO+5.

2.6.2. Compuestos que contienen el motivo {Ru^{II} - Fe^{III}}.

Tal como se comentó anteriormente, los espectros electrónicos de los compuestos **1** a **4** están gobernados por bandas de TCML, TCMM y, en el caso del espectro del compuesto **4**, en solución acuosa, se observa la presencia de un tercer tipo de transferencia de carga, TCLM (ligando - metal), a la cual se hará referencia más adelante. En la Figura 11 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos **1** a **4**, medidos en acetonitrilo, y en la Tabla 6 se listan las energías e intensidades de estas transiciones, determinadas en solventes con distintos NA.

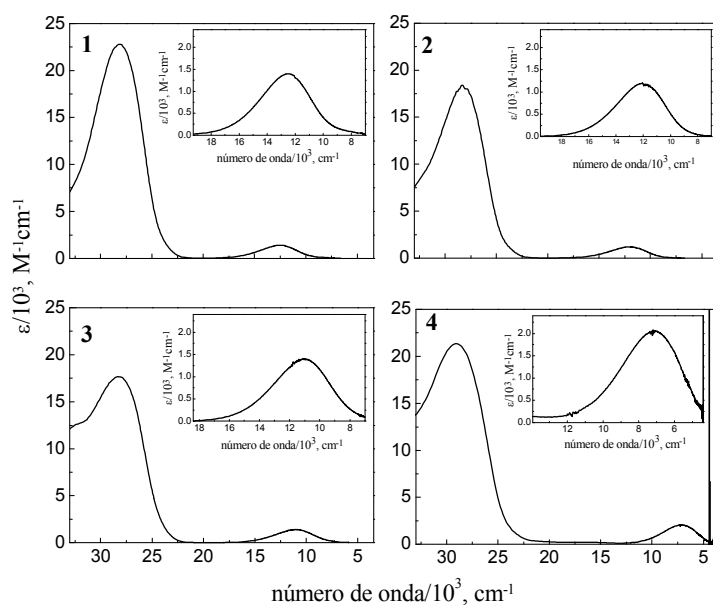


Figura 11: Espectros electrónicos de los compuestos **1** a **4**, determinados en acetonitrilo.

Tabla 6: Datos espectroscópicos de los compuestos **1** a **4**, determinados en distintos solventes.

Compuesto	Solvente	TCML	TCLM	TCMM
		$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$	$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$	$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$
		($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1	Dimetilacetamida	27.0 (24.2)		17.0 (0.7)
	Acetonitrilo	27.7 (24.1)		15.6 (0.9)
	Etanol	27.9 (19.1)		13.7 (1.0)
	Metanol	28.1 (22.8)		12.5 (1.4)
	Agua	28.7 (22.6)		8.8 (2800)
2	Dimetilacetamida	27.2 (15.2)		16.7 (0.5)
	Acetonitrilo	27.7 (18.0)		15.2 (0.7)
	Etanol	27.9 (18.6)		13.2 (1.0)
	Metanol	28.1 (18.0)		12.2 (1.2)
	Agua	28.7 (16.4)		8.3 (2.3)
3	Dimetilacetamida	27.1 (22.7)/31.6 (14.0)		15.8 (0.7)
	Acetonitrilo	27.7 (23.5)/32.1 (15.8)		14.2 (1.0)
	Etanol	27.9 (23.0)/32.3 (15.3)		12.3 (1.4)
	Metanol	28.2 (17.7)/32.2 (15.6)		11.0 (1.4)
4	Dimetilacetamida	27.8 (20.3)		12.4 (0.7)
	Acetonitrilo	28.2 (20.0)		11.0 (0.9)
	Metanol	29.1 (21.4)		7.2 (2.2)
	Agua	-	15.2 (5.4)/17.2 (4.3)	6.1 (4.8)
5	Dimetilacetamida	27.9 (30.4)		
	Acetonitrilo	27.4 (22.2)		
	Metanol	28.7 (28.8)		

2.6.2.1. Propiedades de las transiciones de TCML.

En base a los resultados obtenidos, se observa que la energía de la banda de TCML depende de la naturaleza de los ligandos piridínicos e, indirectamente, del solvente empleado. En los compuestos **1** y **2**, la naturaleza del ligando *trans* pasa prácticamente desapercibido, en lo referente a las propiedades espectroscópicas. Esto es debido a que la TC a la piridina *trans* queda oculta por las TC a las piridinas ecuatoriales, las cuales son más intensas, dada la mayor cantidad de orbitales aceptores, que surgen por CLAS entre dichos ligandos. Sólo en el caso del compuesto **3** se resuelven estas TC, dada la naturaleza más básica de la DMAP, en relación a la py, lo que provoca un desplazamiento de la TCML $d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*_{DMAP}$ hacia mayores energías.

Análogamente a lo observado para el sistema **3**, el espectro del compuesto **4** presenta una TCML a mayores energías, en relación a lo observado para los compuestos **1** y **2**. Esto es consistente con la presencia de un ligando menos aceptor (DMAP), cuyos orbitales π^* vacíos se hallan a mayores energías, con respecto a los correspondientes orbitales de la piridina (ver Capítulo 1, Sección 1.I.1.4, Figura 1.I.4). Como resultante, la energía de la transición en cuestión se incrementa.

Las propiedades de esta TC, también, están influenciadas por la presencia del fragmento cianurado. Por inspección y comparación con los espectros de los monómeros de partida, se observa que esta banda presenta un corrimiento hacia mayores energías, en el caso de los dímeros (Ej.: monómero **1**: $26.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$; Dímero **1**: $27.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). En la Sección 2.4.1 se observó que el $E_{1/2}$ de la cupla Ru(III)/(II), también, está marcado por la presencia del hexacianoferrato; en particular, dicho parámetro resulta mayor al determinado para el caso de los complejos mononucleares. Estos cambios resultan consistentes con lo hallado desde el punto de vista espectroscópico. Aún así, no es posible establecer, de manera taxativa, en qué caso la interacción entre estos ligandos y el ion rutenio es mayor, dado que el ion cloruro es un ligando π - donador, mientras que el fragmento cianurado presenta carácter π - aceptor. En este sentido, es posible que la interacción ligando -rutenio resulte similar en ambos casos, pese a que la energía de las bandas de TCML sea diferente.

Por otra parte, la energía de esta banda está, también, influenciada por la identidad del solvente, a través del fragmento hexacianoferrato. La Figura 12 muestra que al aumentar el NA de este último, la banda se corre a mayores energías.

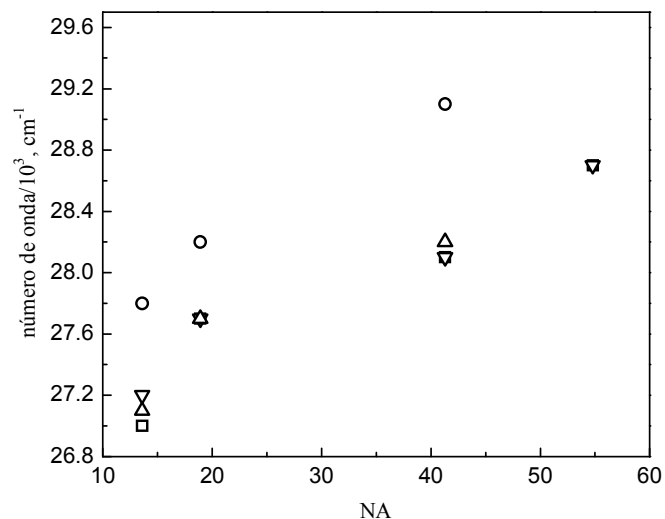


Figura 12: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCML.

□ 1; ▽ 2; △ 3; ○ 4.

Este hecho, también, refleja y confirma la presencia de una interacción entre el fragmento cianurado, y el ion rutenio. De acuerdo a estos resultados, es posible concluir que los solventes con mayor NA promueven la interacción metal - metal, mediada por el cianuro puente. Consecuentemente, el OM donador (centrado en el rutenio) disminuye en energía, provocando un corrimiento de la banda de TCML hacia mayores energías, conforme aumenta el NA del solvente. El caso extremo es el agua (NA: 54.1), en donde la banda de TCML presenta un desplazamiento más significativo hacia mayores energías, en relación a lo observado en dimetilacetamida, solvente cuyo NA resulta inferior (NA: 13.6). Este efecto es más marcado aún en la banda de TCMM, tal como se verá más adelante.

2.6.2.2. Propiedades de las transiciones de TCMM.

Las transferencias de carga metal - metal (TCMM) ameritan un análisis más minucioso. Este tipo de transiciones involucran al rutenio, como sitio donador, y al hierro, como sitio aceptor y las mismas están mediadas por el puente cianuro, el cual se interactúa con los orbitales del sitio donador (centrados en el ion rutenio), así como los orbitales del sitio aceptor (centrados en el ion hierro) (Sección 2.5, Esquema 4). Las mismas se

observan en el espectro visible - infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), en el rango de energías comprendido entre $6.1 - 17.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Existen distintas evidencias que respaldan la asignación de estas TC. Más allá del hecho de que se encuentran ausentes en los espectros UV - visible de los monómeros precursores (ver Capítulo 1), las mismas desaparecen al oxidar por un electrón el Ru(II) a Ru(III), obteniéndose el dímero completamente oxidado, presentando el motivo $\{\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{III}}\}$. Esto se observa en las medidas de electroquímica, las cuales serán presentadas más adelante.

Al mismo tiempo, la energía de estas TC correlaciona con el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ (diferencia de potencial redox entre las cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II)), lo cual también confirma la naturaleza de estas bandas. En la Figura 13 se presentan los espectros electrónicos en la región del NIR, de los compuestos **1** a **4**, y la correlación entre el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$ y la energía de la banda en cuestión.

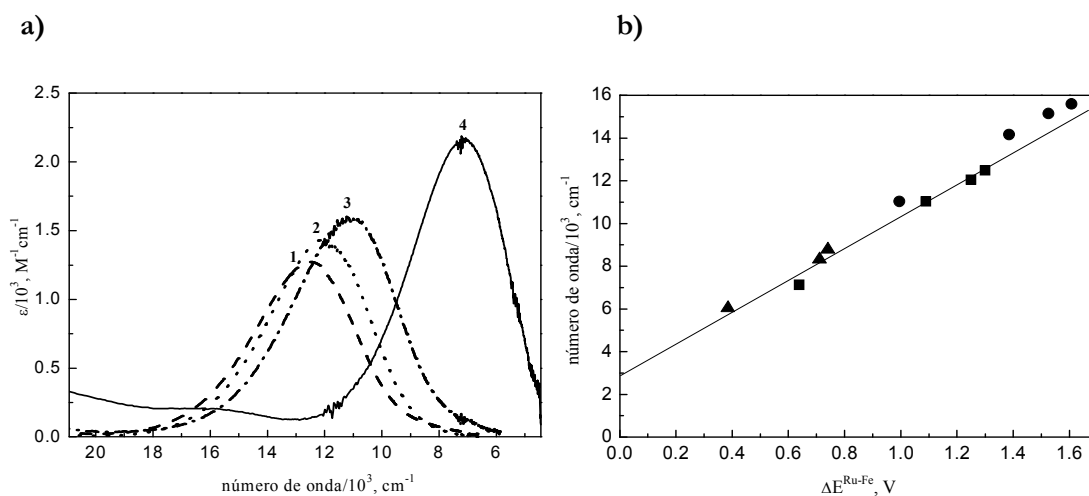


Figura 13: a) Espectros electrónicos de los compuestos **1** a **4**, determinados en metanol. b) Correlación entre la energía de la banda de TCM y el parámetro $\Delta E_{\text{Ru-Fe}}$:
 ● acetonitrilo; ■ metanol y ▲ agua.

Las intensidades de estas bandas están asociadas al momento de transición correspondiente a estos procesos de TC, el cual se define de la siguiente manera²²:

$$\mu^2 = \langle \Psi_e | \bar{\mu} | \Psi_g \rangle^2 = \frac{4 \times 10^{-4}}{V_{\text{máx.}}} \int \epsilon(v) dv \quad (2) \quad [\mu^2]: \text{e}^2 \text{\AA}^2.$$

En este caso, el momento de transición correlaciona con la energía de estas TCMM. Este fenómeno también ha sido observado en la familia de compuestos trinucleares *trans*-[L₄Ru{(μ-NC)Fe(CN)₅}₂]⁴⁻²⁴ (Figura 14). Este comportamiento no es habitual, teniendo en cuenta las diferentes capacidades aceptoras de los solventes empleados. Sin embargo, en este caso, la interacción específica entre los ligandos cianuro y las moléculas de solvente no sólo afecta la energía del sitio aceptor (y, en consecuencia, la diferencia de energía entre los sitios donador - aceptor y, por lo tanto, el grado de mezcla entre los mismos, lo que resulta en un aumento del momento de transición para la banda de TCMM), sino también la energía de reorganización del proceso de TCMM.

Mediante el modelo de Hush, es posible obtener la energía de reorganización de la transición electrónica, a partir de la variación de la energía de la TCMM con el ΔE₀, según la siguiente expresión:

$$h\nu_{\text{TCMM}} = \lambda + \Delta E_0 + \Delta E' \quad (3)$$

Donde: λ: energía de reorganización;

ΔE₀: asimetría redox (diferencia de energía entre el estado inicial y final, en ausencia de acoplamiento electrónico)

ΔE': contribuciones debidas a acoplamiento spin - órbita y asimetrías por campo cristalino.

Suponiendo ΔE' despreciable y ΔE₀, del orden de ΔE_{Ru-Fe}, la extrapolación de la energía de la banda de TCMM a ΔE_{Ru-Fe} = 0 permite obtener una aproximación al valor de la energía de reorganización (λ). En este caso, el bajo valor obtenido (3000 cm⁻¹), en relación a otros sistemas dinucleares, puenteados por cianuro²⁵, sugiere que el estado excitado debiera estabilizarse, en relación al estado de partida. Esto resulta razonable, teniendo en cuenta que el primero cuenta con un fragmento [Fe^{II}(CN)₅], cuya capacidad donora es mayor que la correspondiente al fragmento [Fe^{III}(CN)₅]. Como resultante, el estado excitado debiera estabilizarse.

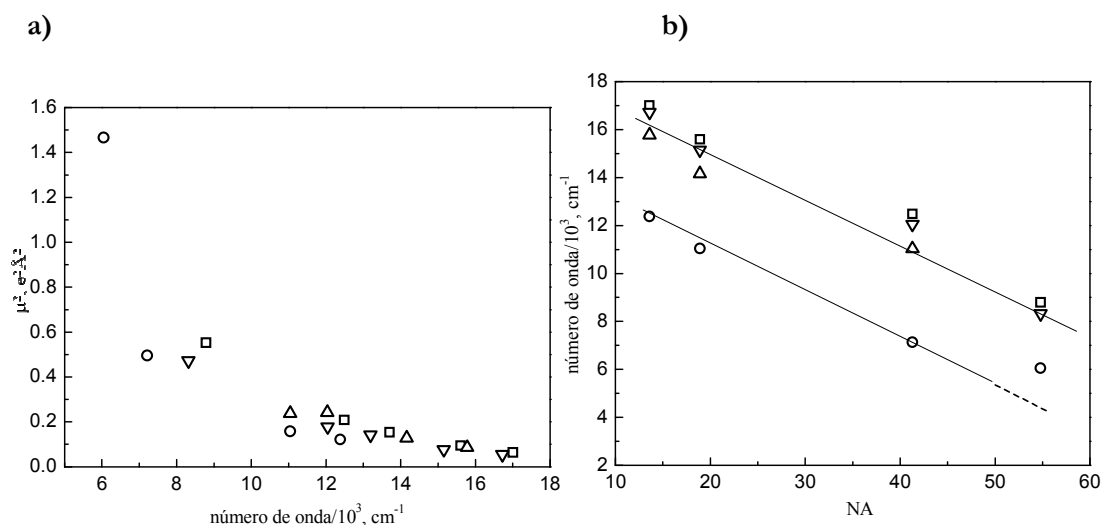


Figura 14: a) Correlación entre el momento de transición y la energía de la banda de TCMM; b) Correlación entre la energía de la banda y el NA del solvente. □1; ▽2; △3; ○4.

De acuerdo al comportamiento observado para estos compuestos, en la Figura 14 b), se observa que el valor esperado para la energía de la banda de TCMM, del dímero **4**, en agua (4000 cm^{-1}), resulta significativamente menor que el encontrado experimentalmente. Más adelante se discutirá el comportamiento de este sistema, en solución acuosa.

2.6.3. Propiedades espectroscópicas de las especies completamente reducidas.

La caracterización espectroscópica de estas especies se realizó mediante la técnica de espectroelectroquímica. En este caso, se presentan los resultados obtenidos para los compuestos **1** y **3**, en solución de acetonitrilo y metanol.

En ambos casos, se intentó obtener las especies oxidadas **1^{ox}** y **3^{ox}**. Los resultados obtenidos indican que estos compuestos descomponen tras ser sometidos a potenciales anódicos. Ello se evidencia al no poder recuperarse el espectro correspondiente a la especie de partida, en este caso, el compuesto de valencia mixta. Es posible que ocurra una reacción redox intramolecular, pudiendo ser oxidados los ligandos, teniendo en cuenta que el rutenio, en estos casos, posee un potencial redox elevado.²⁴ El espectro de la especie **4^{ox}**, en agua, será discutido en la siguiente sección.

Por el contrario, resulta factible obtener las especies reducidas en solución (**1**^{red} y **3**^{red}). La Figura 15 muestra las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos de reducción de los compuestos **1** y **3**, medidas en acetonitrilo. En la Tabla 7 se presentan los datos espectroscópicos, en acetonitrilo y metanol.

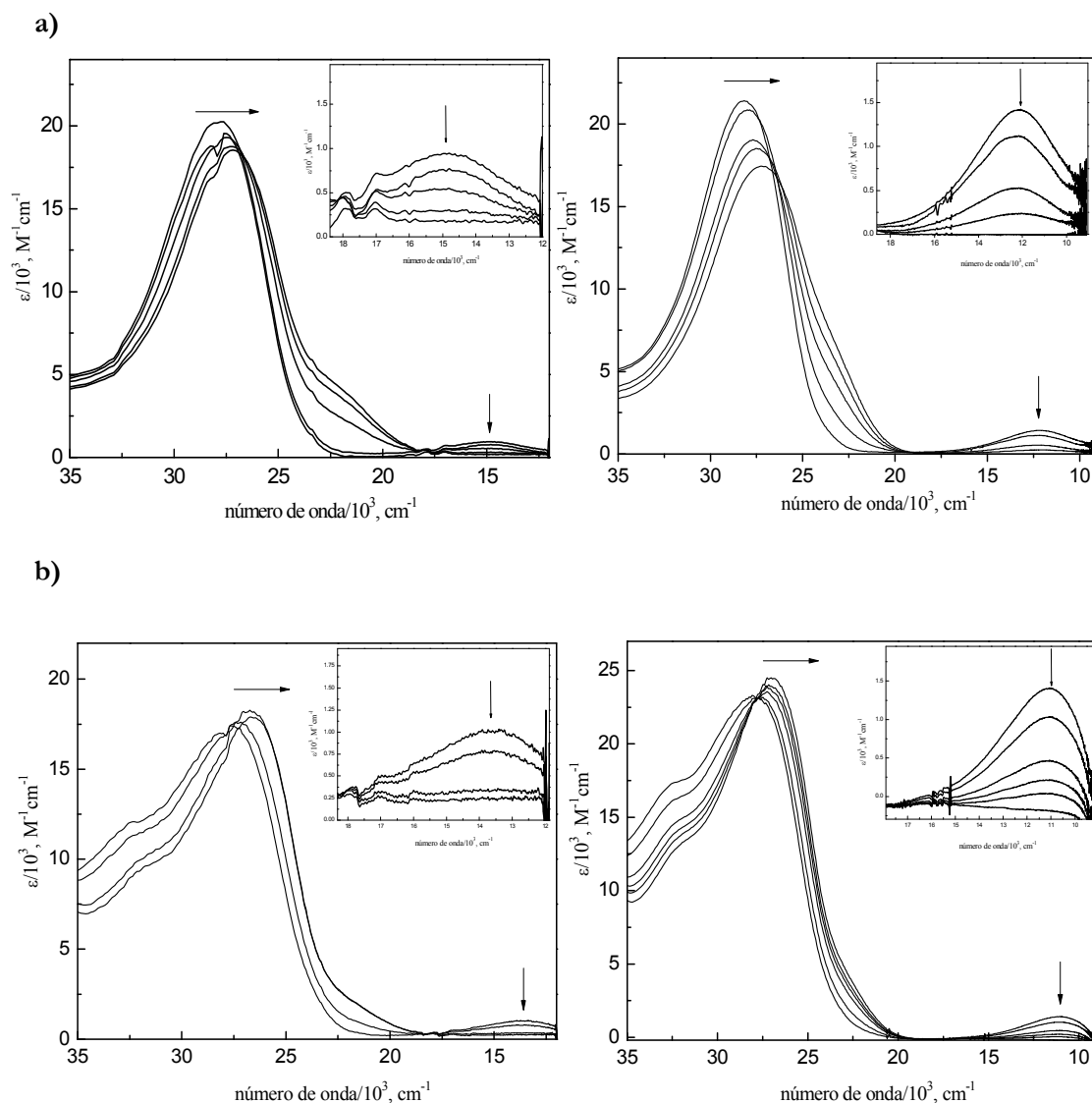


Figura 15: Espectroelectroquímica del proceso de reducción de los compuestos (a) **1** y (b) **3**, en acetonitrilo (izq.) y metanol (der.).

Tabla 7: Datos espectroscópicos de los compuestos **1^{red}** y **3^{red}**, en acetonitrilo y metanol.

Compuesto	Solvente	TCML
		$\nu/10^3\text{cm}^{-1}(\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
1^{red}	Acetonitrilo	27.0 (18.2)
	Metanol	27.2 (17.5)
2^{red}	Acetonitrilo	26.6 (17.9)
	Metanol	27.0 (24.4)

Los espectros electrónicos son característicos de las especies completamente reducidas, para las que sólo se observan bandas $\pi - \pi^*$ intraligando y bandas de TCML. Estas últimas están desplazadas hacia menores energías, en relación a lo observado para las especies de partida. La reducción por un electrón genera Fe(II) y su capacidad capacidad π - donora es mayor que la del Fe(III). Esto provoca un aumento en la densidad electrónica sobre el cianuro puente, dando lugar a una mayor repulsión con los orbitales $d\pi$ del rutenio y, consecuentemente, aumentando la energía de los mismos. Como resultante, la TC se desplaza hacia el rojo. Este mismo comportamiento se observa en la dependencia de esta banda con el solvente, en los compuestos con el motivo {Ru^{II}-Fe^{III}}.

Estos resultados demuestran que los espectros electrónicos de las especies reducidas **1^{red}** y **3^{red}**, esencialmente, no presentan diferencias significativas. Esto no es de sorprender, teniendo en cuenta que la esfera de coordinación del ion Ru(II), es prácticamente equivalente en ambas especies.

2.6.4. Espectroscopía de Infrarrojo. ¿Qué evidencias aporta?

Con el propósito de completar la información espectroscópica de estos compuestos dinucleares, se extendió el análisis a la región del infrarrojo (IR). De esta forma, se determinaron los espectros en solución de acetonitrilo y metanol. En la Tabla 8 se listan las energías de las señales más relevantes y en la Figura 16 se presentan los espectros medidos en metanol.

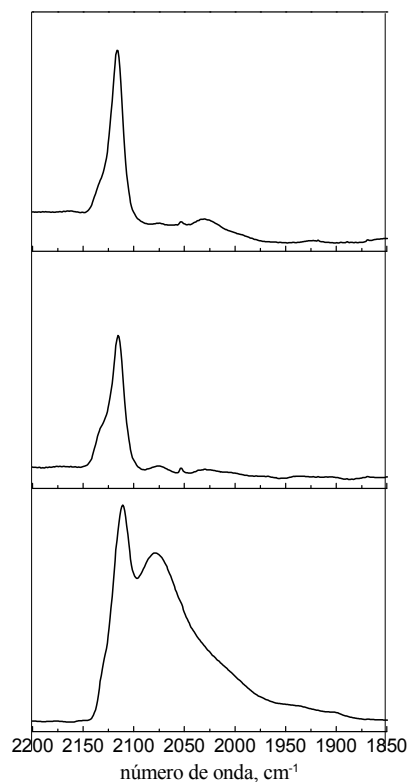


Figura 16: Espectros infrarrojo de los compuestos **1** (arriba), **3** (centro) y **4** (abajo), medidos en metanol.

Tabla 8: Frecuencias de infrarrojo características de los compuestos **1** a **4**.

Compuesto	Solvente	$\nu_{\text{CN}}/\text{cm}^{-1a}$	$\nu_{\text{CNpte}}/\text{cm}^{-1b}$
1	Acetonitrilo	2106	
	Metanol	2116	2075
2	Acetonitrilo	2106	
3	Acetonitrilo	2106	
	Metanol	2116	2075
4	Acetonitrilo	2104	
	Metanol	2111	2079

^aFrecuencia de estiramiento de los CN ecuatoriales y axial. ^bFrecuencia de estiramiento del CN puente.

Los espectros muestran una señal intensa, centrada en el rango 2104 - 2116 cm^{-1} . Esta señal corresponde a los modos normales de estiramientos C-N de los ligandos cianuro. Las mismas aportan información acerca de los estados redox de los centros metálicos. La comparación con los espectros del fragmento hexacianoferrato (III)/(II) indica que esta señal corresponde a los estiramientos de los ligandos cianuro, coordinados a un centro de Fe(III).²⁶ En el caso de los compuestos **1** y **3**, se observa que la energía de esta banda, prácticamente, no varía al modificar la basicidad del ligando *trans*- y aparece apenas desplazada hacia menores energías en el espectro del compuesto **4**. Esto último es debido al mayor carácter donador del fragmento {Ru^{II}(DMAP)₅} sobre el fragmento cianurado, lo cual se manifiesta en una mayor retrodonación - π metal - cianuro. Consecuentemente, la banda en cuestión se desplaza hacia menores energías, tal como se observa.

La interacción específica cianuro - solvente se pone de manifiesto en la energía de las señales de estiramiento C-N, características de estos ligandos. En solventes más aceptores, para los cuales la retrodonación- π metal - cianuro es más intensa, la densidad electrónica es cedida al solvente, el cual actúa como ácido de Lewis. Como resultante, se espera un desplazamiento, de ambas señales, hacia mayores energías. En efecto, las frecuencias de estiramiento C-N aparecen a mayores energías en metanol, con respecto a lo observado en acetonitrilo.

En metanol, se observa la presencia de una segunda banda, centrada a menores energías (2075 - 2079 cm^{-1}). La misma resulta apenas distinguible en el caso de los compuestos **1** y **3**; por el contrario, para el complejo **4**, dicha banda se ensancha e intensifica. Esta banda sólo se distingue en el espectro IR de la especie de valencia mixta, **4**, no así en los espectros de las especies **4^{red}** y **4^{ox}** (Figura 17). En principio, resulta razonable asignarla al estiramiento C-N del ligando cianuro puente. Es posible que en las especies **4^{red}** y **4^{ox}**, la banda en cuestión aparezca a mayores energías y quede oculta por las bandas más intensas, asociadas a los otros modos normales de estiramiento C-N.

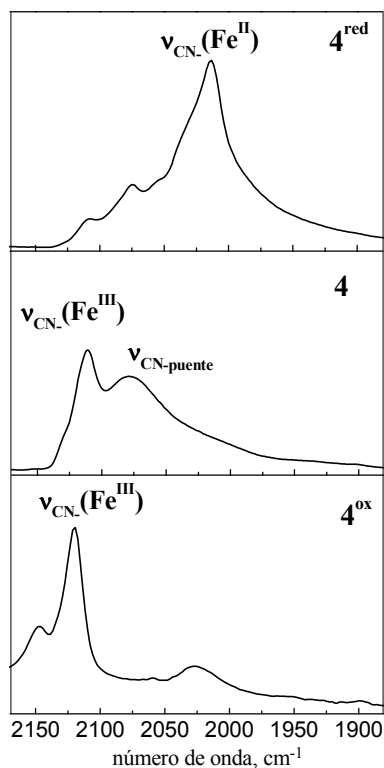


Figura 17: Espectros infrarrojo de las especies 4^{red} , 4 y 4^{ox} (de arriba a abajo), medidos en metanol. Los mismos fueron determinados mediante la técnica de espectroelectroquímica. 4^{red} presenta señales características de ligandos cianuro coordinados a centros de Fe(II), mientras que 4^{ox} presenta señales características de ligandos cianuro coordinados a centros de Fe(III).

En literatura se encuentran informados distintos sistemas de valencia mixta, para los que la señal del cianuro puente se encuentra desplazada hacia menores energías, en aquellos casos que presentan una fuerte interacción entre los orbitales $d\pi$ de los centros metálicos y los orbitales π^* del cianuro puente.^{3, 27-32} El mismo fenómeno ha sido observado en sistemas de valencia mixta, puenteados por otro tipo de ligando, cuyas señales resultan anchas e intensas³³. En respuesta a estas observaciones, se ha sugerido que la intensificación de esta señal es debida al acoplamiento de estados vibracionales y electrónicos,²⁹ indicando la participación del ligando puente en el proceso de TC entre el sitio donador y el sitio aceptor.

2.6.5. Análisis de las propiedades espectroscópicas de la especie $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\mu\text{-NC})\text{M}(\text{CN})_5]$, en solución acuosa. Presencia del isómero electrónico.

El análisis de las bandas de TCMM en los solventes orgánicos empleados sugiere que a medida que aumenta la basicidad del ligando coordinado al ion rutenio así como el carácter aceptor del solvente, es posible acercar, en energía, el sitio donador y el sitio aceptor, promoviendo así la interacción entre ambos fragmentos.

Las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de esta familia de compuestos parecieran indicar que el compuesto **4**, en agua, debería presentar un mayor grado de mezcla entre los centros metálicos. En este sentido, podría esperarse una transición de carácter localizado - delocalizado.

Tal como se observa en la Figura 18, el comportamiento espectroscópico del mismo resulta atípico, en relación a lo hallado para los demás solventes y sistemas.

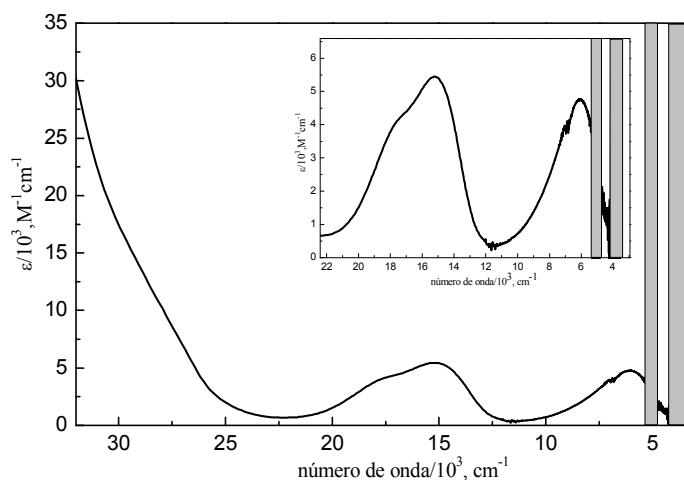


Figura 18: Espectro electrónico del compuesto **4**, medido en agua.

En este caso, no se observa la presencia de la banda de TCML, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$, centrada alrededor de $28.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, al tiempo que aparecen dos nuevas bandas, centradas en el rango $15.2 - 17.2 \text{ cm}^{-1}$. Estas últimas son asignadas a TCML, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, en acuerdo con lo observado para otros compuestos, conteniendo el motivo $\{\text{Ru}^{\text{III}}-(\text{DMAP})_5\}$.³⁴⁻³⁶ Las mismas también están presentes en el espectro electrónico de la especie **4^{ox}**, apenas desplazadas hacia menores energías, tal como se

observa en la Figura 19, la cual muestra la oxidación del compuesto **4**, tras el agregado de equivalentes de agua oxigenada. En este caso, la relación de equivalentes H₂O₂: complejo fue de 1:1.

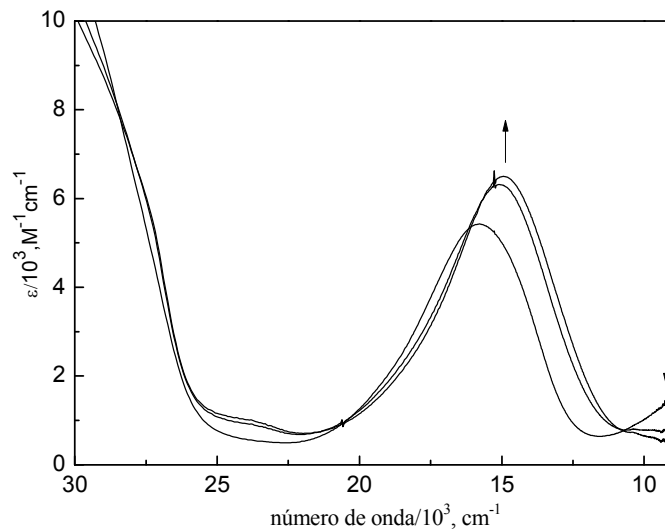


Figura 19: Oxidación del compuesto **4**, en agua, con agua oxigenada.

Esta evidencia sugiere que el compuesto **4**, en agua, presenta la configuración [Ru^{III}-Fe^{II}] (en lugar de [Ru^{II}-Fe^{III}]), la cual queda estabilizada por la fuerte interacción donor - aceptor entre el fragmento cianurado y las moléculas de solvente.

La banda centrada en $6.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ está asociada a una TCMM, en este caso, de naturaleza $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$.

Cabe mencionar que, en este caso, no fue posible emplear la técnica de espectroelectroquímica en la celda OTTLE (ver Apéndice 2), como herramienta de caracterización, pues el producto oxidado (neutro) precipita en agua; esto último dificulta las determinaciones a realizar haciendo uso de esta celda, la cual demanda el empleo de altas concentraciones (eventualmente, podría emplearse una celda con una geometría diferente). En este sentido, la oxidación con agua oxigenada, realizada en cubeta, permite trabajar a menores concentraciones (pues el paso óptico es mayor), de modo tal de estar por debajo de la concentración de saturación.

La información obtenida en la región del IR refuerza el análisis realizado en base a la espectroscopía electrónica. En la Figura 20 se presenta el espectro correspondiente, en solución acuosa.

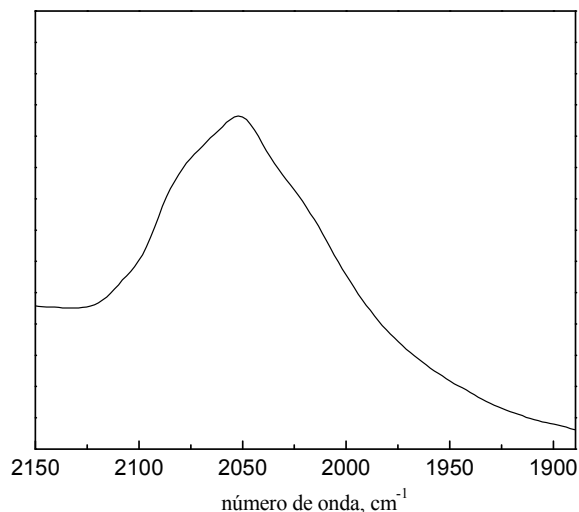


Figura 20: Espectro infrarrojo del compuesto **4**, en agua.

La energía y el perfil de la banda correspondiente al estiramiento C-N resulta significativamente diferente en relación al patrón observado para los demás solventes y sistemas. En este caso, no se observan bandas alrededor de 2100 cm^{-1} y, en su lugar, aparece una banda ancha e intensa, centrada en 2050 cm^{-1} . Este valor es característico del fragmento hexacianoferrato (II), lo cual confirma, nuevamente, la presencia del isómero $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$. Consecuentemente, el proceso redox asociado a la cupla $\text{Ru(III)}/(\text{II})$ debe ocurrir a menores potenciales que el correspondiente a la cupla $\text{Fe(III)}/(\text{II})$. Vale destacar que este mismo comportamiento electroquímico se observa para el sistema $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$, en agua.³⁷ Sin embargo, en el sistema en estudio, el comportamiento es más llamativo, dado que el fragmento conteniendo rutenio es menos reductor que en el caso del sistema conteniendo el fragmento pentaamino.

Con el propósito de analizar los OM involucrados en las transiciones electrónicas observadas en el espectro experimental, se realizaron cálculos de TD - DFT. Para ello, en primer lugar, se optimizó la geometría del dímero, añadiendo cargas puntuales sobre los cianuros terminales, con el objetivo de simular las interacciones específicas entre estos últimos y las moléculas de agua. A partir de este resultado, se realizó un cálculo de TD - DFT. Se trabajó con distintas magnitudes de carga (q): 0.1, 0.55 y 0.8. Los resultados que mejor se ajustan al espectro experimental han sido obtenidos con $q = 0.55$. En la Figura 21 se presenta el espectro experimental, en conjunto con el espectro calculado (en líneas verticales), y en la Tabla 9 se listan las energías correspondientes a las transiciones

obtenidas, variando la magnitud de las cargas. En la Figura 22 se presentan el OM donador y el OM aceptor, para la TCMM observada para este compuesto, en agua.

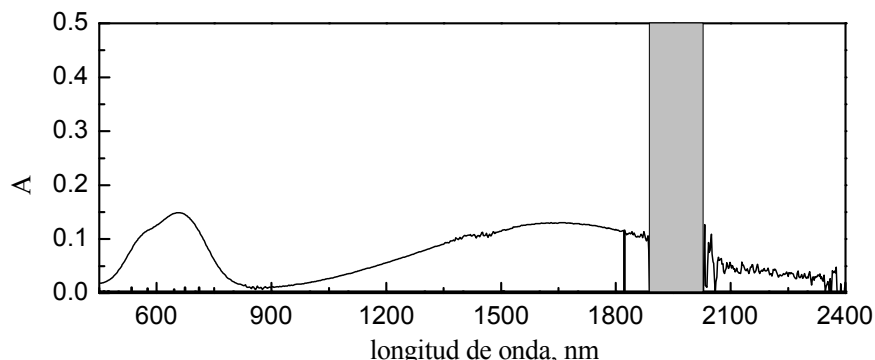
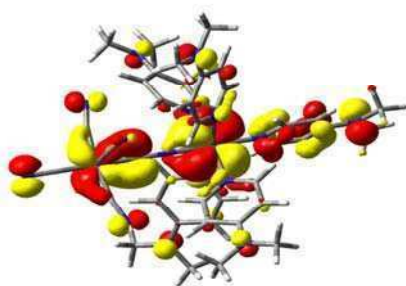


Figura 21: Espectro experimental, en agua, y calculado (líneas verticales) con $q = 0.55$. El cálculo se realizó agregando una carga a cada cianuro.

Tabla 9: Transiciones obtenidas mediante cálculos de TD - DFT, con carga variable. Se listan aquellas con mayor fuerza de oscilador armónico.

Carga	Energía de la transición (nm)	Asignación
0.1	435	(HOMO-4) - (LUMO+2)
0.55	1822	(HOMO) - (LUMO)
0.8	902	(HOMO-4) - (LUMO)

a)



b)

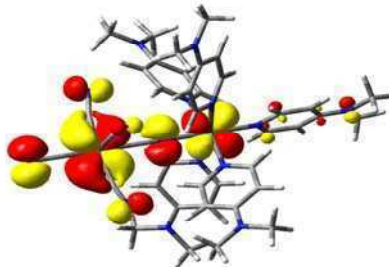


Figura 22: OM involucrados en el proceso de TCMM del compuesto **4**. a) OM donador. b) OM aceptor. $q = 0.55$.

Si bien el espectro obtenido con $q = 0.55$ es consistente con lo observado experimentalmente, por inspección de los OM donador y aceptor se observa que, cualitativamente, los mismos presentan una contribución similar por parte de ambos centros metálicos, lo cual supone la presencia de un sistema con carga delocalizada

(Clase III). Este resultado se contrapone a lo observado espectroscópicamente, indicando una configuración $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$.

En literatura se encuentran informados compuestos de valencia mixta de Clase II, para los que los cálculos de DFT indican la presencia de sistemas con carga delocalizada.¹⁹⁻²¹ Tal como se mencionó anteriormente, el método de DFT puede fallar en este tipo de sistemas.

Al mismo tiempo, este cálculo no contempla las interacciones específicas cianuro - solvente, las cuales, evidentemente, no pueden quedar representadas mediante cargas puntuales. Consecuentemente, estos resultados no explican la configuración electrónica observada experimentalmente. Por todos estos motivos, en lo que a los cálculos se refiere, para este tipo de sistemas, es necesario analizar los resultados con cuidado.

2.7. Análisis de las transiciones de TCMM. Modelo de dos estados de Mulliken - Hush.

En esta sección se continúa el análisis de las propiedades espectroscópicas de los dímeros estudiados, aplicando el formalismo de Mulliken-Hush,⁶ para sistemas de dos centros. El análisis desarrollado sigue los mismos lineamientos descritos en literatura⁸ y los mismos son detallados en la Sección A.2.8., del Apéndice 2.

En términos generales, el modelo describe a los dos estados diabáticos involucrados en el proceso de TC, mediante dos funciones cuadráticas (dos curvas de energía potencial), conectadas a través de una coordenada de reacción asociada al proceso de TC. Los parámetros más relevantes son ΔE_0 , la diferencia de energía entre el estado inicial y final; λ_a y λ_b , la energía de reorganización de cada curva de energía potencial y H_{ab} , el parámetro de acoplamiento electrónico, el cual representa la interacción electrónica entre los estados diabáticos, a partir de lo cual se obtienen las curvas de energía potencial, correspondientes a los estados adiabáticos.

Por otra parte, se considera al momento de transición diabático, μ_{ab} , igual a $-er_{ab}$, siendo r_{ab} la distancia geométrica experimental Ru - Fe (5 Å), hallada en compuestos de valencia mixta, puenteados por cianuro, similares a los dímeros estudiados en este capítulo.⁸ De acuerdo a las medidas realizadas mediante espectroscopía de efecto Stark, en compuestos dinucleares de valencia mixta, puenteados por cianuro, la distancia efectiva

entre ambos fragmentos es menor a la distancia geométrica.⁶ Sin embargo, en aquellos casos en los que la mezcla metal - metal es débil, la aproximación resulta válida.

Si bien es posible variar la magnitud de cada parámetro de manera independiente, la naturaleza de estos sistemas impone algunas restricciones. En este caso, para cada compuesto, se fijó λ_a y λ_b para los diferentes solventes. Los parámetros optimizados obtenidos mediante el fiteo de los espectros experimentales, se listan en la Tabla 10. Los espectros simulados para los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** se presentan en la Figura 23. El compuesto **4**, en agua, presenta un comportamiento diferente al de los demás sistemas (en donde el isómero presente es el [Ru^{III}-Fe^{II}]); por este motivo, no se incluyó el ajuste del espectro correspondiente.

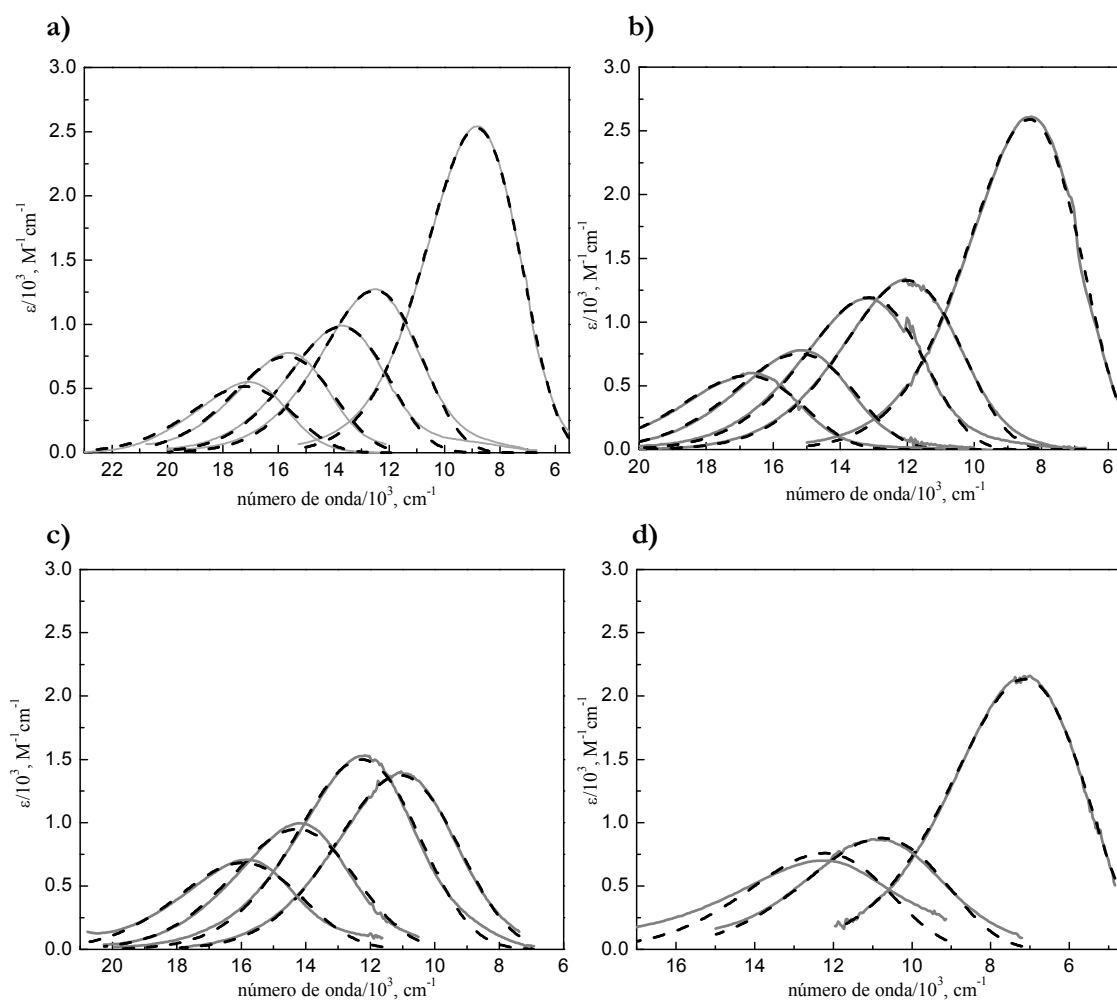


Figura 23: Ajuste de la banda de TCM, en distintos solventes. Espectro experimental (trazo continuo); espectro simulado (trazo punteado). (a) **1**, $\lambda_a = 1.6$, $\lambda_b = 3.6$; (b) **2**, $\lambda_a = 1.3$, $\lambda_b = 3.4$; (c) **3**, $\lambda_a = 2.6$, $\lambda_b = 3.4$; (d) **4**, $\lambda_a = 1.3$, $\lambda_b = 3.4$.

Tabla 10: Parámetros obtenidos del ajuste de los espectros experimentales, con el modelo de dos estados.

$\lambda_a, \lambda_b / 10^3 \text{cm}^{-1}$	Compuesto	Solvente	$\nu_{\text{TCMM}} / 10^3 \text{cm}^{-1}$	$\Delta E_0 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	$H_{ab} / 10^3 \text{cm}^{-1a}$	$100c_a^2 / 100c_b^2$	$H_{ab} / 10^3 \text{cm}^{-1b}$
1.6 / 3.6	1	Dimetilacetamida	17.0	14.0	0.8	99.7/0.3	0.9
		Acetonitrilo	15.6	12.5	0.9	99.7/0.3	1.0
		Etanol	13.7	10.5	1.1	99.4/0.6	1.1
		Metanol	12.5	9.3	1.1	99.3/0.7	1.1
		Agua	8.8	5.8	1.3	98.2/1.8	1.3
1.3 / 3.4	2	Dimetilacetamida	16.7	13.9	0.9	99.8/0.2	0.8
		Acetonitrilo	15.2	12.3	0.9	99.7/0.3	0.8
		Etanol	13.2	10.3	1.1	99.4/0.6	1.0
		Metanol	12.2	9.1	1.1	99.2/0.8	1.0
		Agua	8.3	5.6	1.2	98.0/2.0	1.1
2.6 / 3.4	3	Dimetilacetamida	15.8	11.8	0.9	99.7/0.3	0.9
		Acetonitrilo	14.2	10.1	1.0	99.5/0.5	1.0
		Etanol	12.0	8.2	1.2	99.1/0.9	1.1
		Metanol	11.0	7.0	1.1	99.2/0.8	1.1
1.3 / 3.4	4	Dimetilacetamida	12.4	9.6	0.8	99.5/0.5	0.9
		Acetonitrilo	11.0	8.2	0.8	99.4/0.6	0.9
		Metanol	7.2	4.7	1.1	98.2/1.8	1.0

^a H_{ab} obtenidos mediante el ajuste.

^b H_{ab} obtenidos mediante la expresión (18) (ver Apéndice 2).

Se observa que los espectros simulados reproducen satisfactoriamente el perfil de los espectros experimentales.

Los resultados están en acuerdo con los obtenidos para los compuestos trinucleares de fórmula general $[\text{L}_4\text{Ru}\{\mu\text{-NC}\}\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4-8}$. Se observa que el parámetro ΔE (asociado a la energía diabática) varía con la naturaleza de la esfera de coordinación del ion rutenio así como la capacidad aceptora del solvente. En este caso, el mismo disminuye al aumentar la capacidad donora de los ligandos piridínicos, así como el NA del solvente.

La energía de reorganización del estado fundamental (λ_a) resulta significativamente menor, debido a la estabilización del isómero $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$, por efecto de las interacciones específicas que mantiene el fragmento cianurado con las moléculas de solvente.

Por otra parte, los valores obtenidos para el parámetro H_{ab} son similares a los determinados haciendo uso de la expresión de Hush (ver Tabla 10) y resultan comparables con los valores informados para otros sistemas dinucleares, presentando un cianuro puente.^{4, 29, 39, 40} En los dímeros **1** a **4**, debido a la interacción específica cianuro - solvente, se

observa una correlación ascendente entre dicho parámetro y el NA del solvente.

Del análisis de estos resultados es posible concluir que los distintos sistemas estudiados presentan un bajo grado de mezcla metal - metal, siendo $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ el isómero predominante, con una contribución menor por parte de la configuración $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (no mayor al 2%, ver Tabla 10).

A partir de los ajustes es posible obtener las curvas de energía potencial, las cuales describen los estados diabáticos y adiabáticos, a lo largo de la coordenada de reacción, X. Las mismas se presentan en la Figura 2.4.

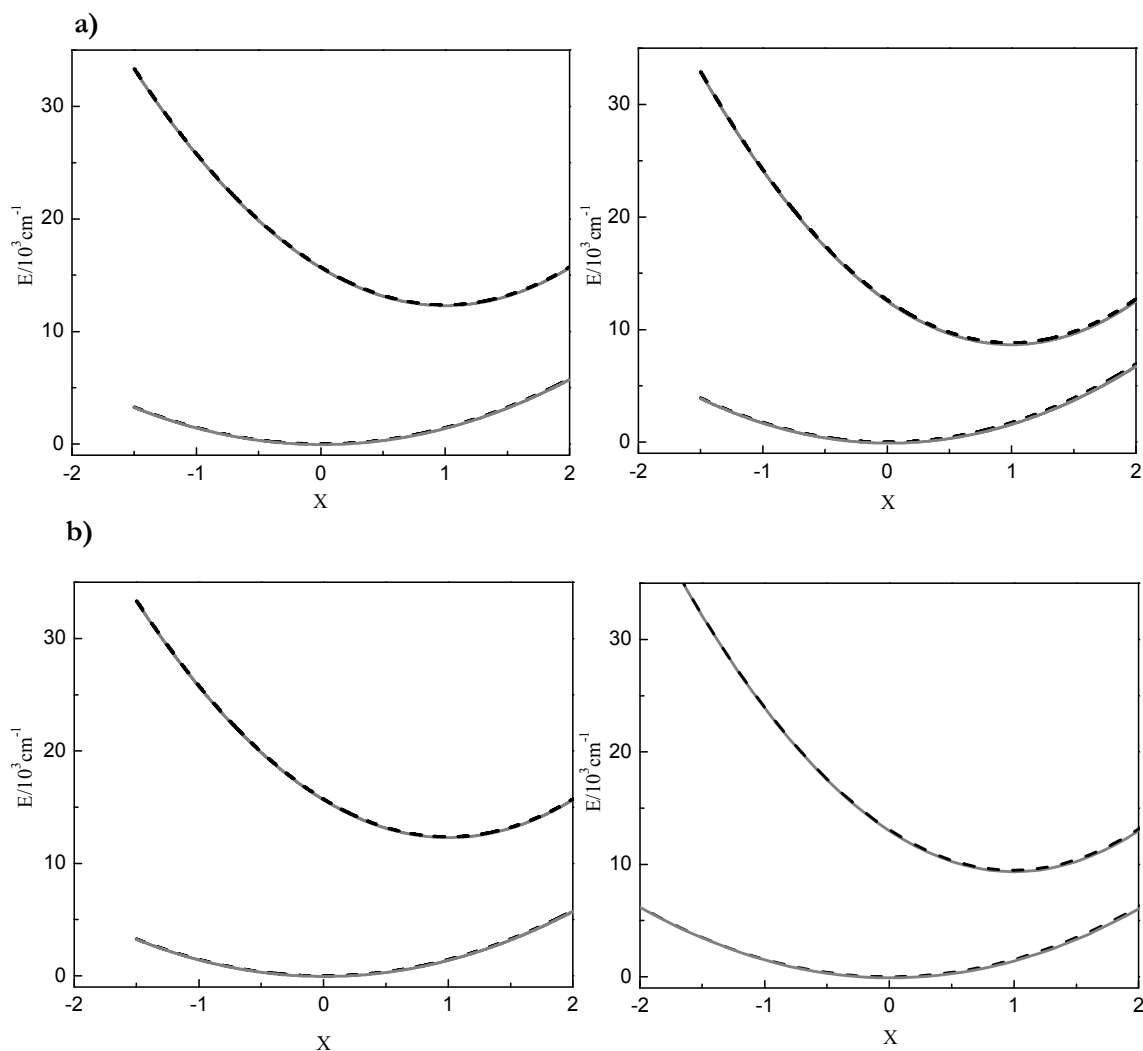


Figura 24: Ver epígrafe en la página siguiente.

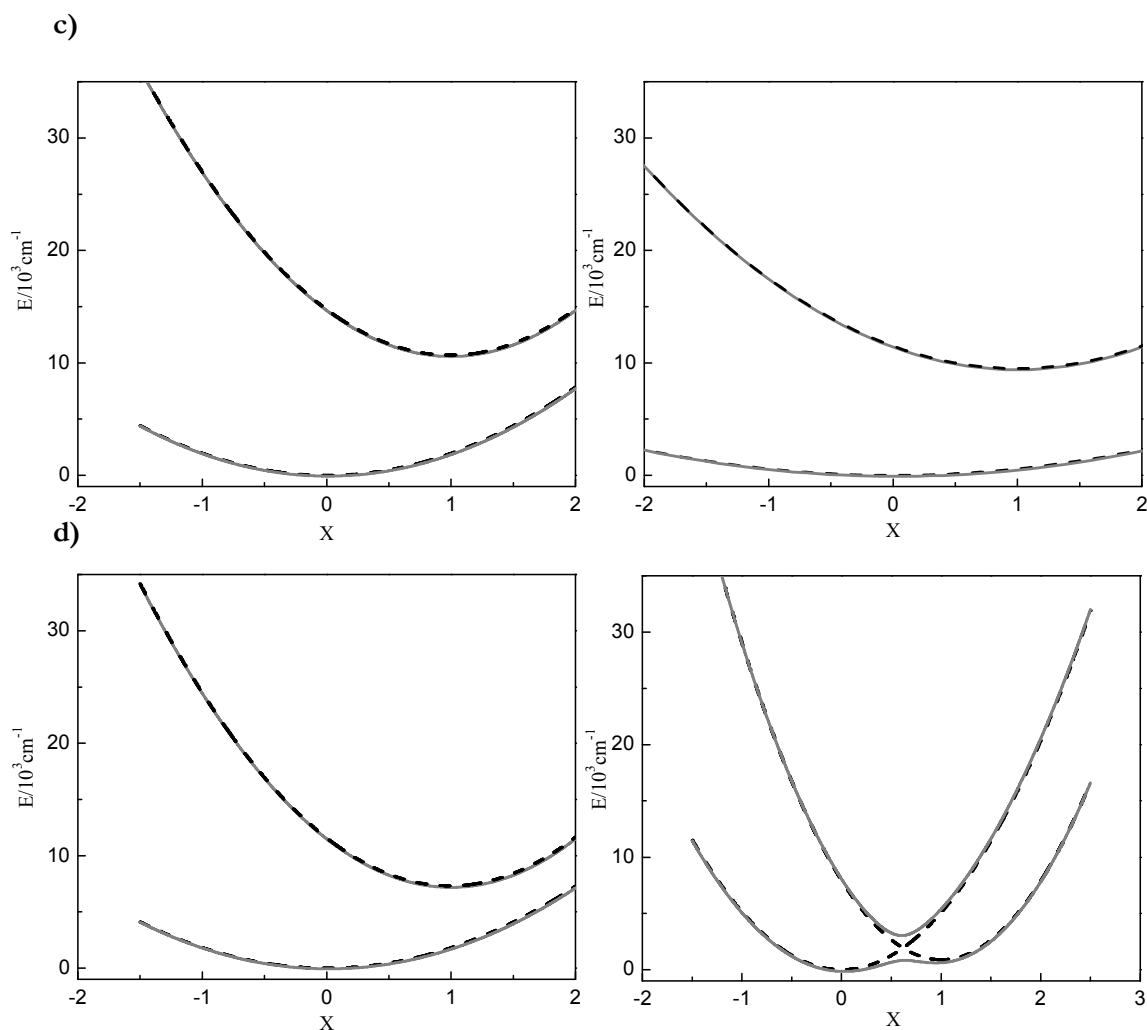


Figura 24: Curvas de energía potencial diabáticas (trazo punteado) y adiabáticas (trazo continuo), de los compuestos (a) **1**; (b) **2**; (c) **3** y (d) **4**, en acetonitrilo (izq.) y metanol (der).

Los resultados obtenidos, en acetonitrilo, muestran que las curvas diabáticas (las cuales representan a cada uno de los dos isómeros posibles), no se cruzan entre sí. Esta observación está en acuerdo con lo concluido para las propiedades espectroscópicas de estos compuestos, en acetonitrilo, apuntando a sistemas en los que prima la especie $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$. El acceso al isómero electrónico $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ no es factible por vía térmica y la interconversión sólo es posible por inducción óptica.

Por otra parte, se observa que el grado de interacción entre los centros metálicos resulta muy moderado, teniendo en cuenta que las curvas adiabáticas, prácticamente, no se separan de las diabáticas.

Las curvas de energía potencial, en metanol, no presentan diferencias significativas, en el caso de los compuestos **1** a **3**. Por el contrario, para el complejo **4**, se observa que las curvas diabáticas se cruzan entre sí, lo cual indica que la conversión térmica entre los dos isómeros electrónicos es factible. De todas formas, los coeficientes c_a^2 y c_b^2 (los cuales describen el aporte de cada estado diabático al estado fundamental), aún en el caso del compuesto **4**, reflejan poca mezcla rutenio - hierro.

Un análisis más exhaustivo de los resultados obtenidos mediante los ajustes permite estimar la energía de reorganización del sistema (λ), con motivo de la TC entre los centros metálicos. Tal como se comentó anteriormente (Pág. 106 y Apéndice 2), es posible vincular la energía de la banda de TCMM con el parámetro de interés, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$h\nu_{\text{TCMM}} = \lambda_i + \lambda_o + \Delta E_0 + \Delta E'$$

De esta manera, teniendo como dato la energía de la banda de TCMM de los distintos dímeros, en varios solventes, así como el valor de ΔE_0 (calculado a partir de los ajustes) es posible establecer una correlación entre los mismos, mediante la cual estimar el parámetro λ . A partir de la Figura 25 se puede observar cómo están vinculadas las energías diabáticas (representadas por el parámetro ΔE) y adiabáticas (representadas por la energía en el máximo de absorción de la banda de TCMM).

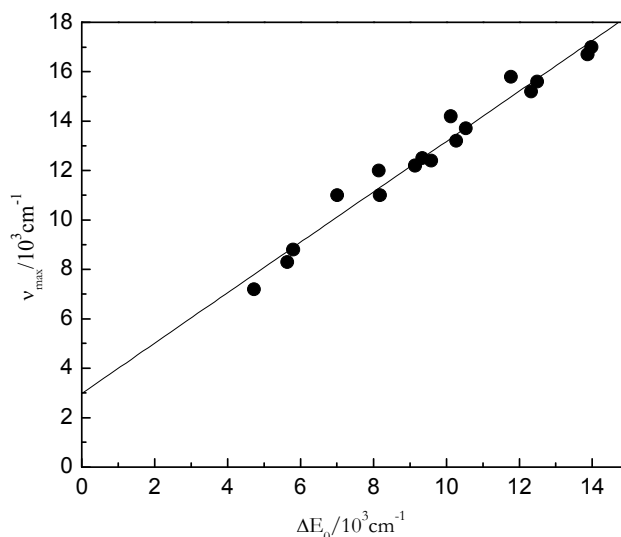


Figura 25: Correlación entre el parámetro ΔE_0 y la energía en el máximo de absorción de la banda de TCMM. En este gráfico se representan los datos de la serie de compuestos **1** a **4**, en los solventes dimetilacetamida, acetonitrilo, etanol, metanol y agua. La recta representa el mejor ajuste de los datos.

El gráfico muestra una buena correlación entre estos parámetros. Despreciando el término $\Delta E'$ (asociado al acoplamiento spin - órbita, despreciable en este caso), la expresión se reduce a:

$$\nu_{\text{max}} = \lambda + \Delta E_0 \quad (4)$$

De esta manera, por extrapolación a $\Delta E_0 = 0$ es posible determinar λ , tomando, en este caso, un valor de 3000 cm^{-1} .² El hecho de que exista una tendencia lineal entre estas variables, prácticamente sin distinción de solvente, indica que la contribución de este último (λ_o) resulta prácticamente despreciable. Esto último implica que el parámetro λ está asociado, principalmente, al reordenamiento interno de los núcleos en los compuestos dinucleares (λ_i). Por otro lado, tampoco se aprecian diferencias significativas entre los distintos dímeros, en términos de la basicidad de las piridinas coordinadas al rutenio. Esta observación ha sido señalada previamente, a resultados de la similitud en las magnitudes del parámetro H_{ab} , a nivel intersistema.

Estos resultados, en conjunto con los valores de los parámetros obtenidos mediante los ajustes, arrojan información crucial acerca de la interacción entre los centros metálicos. Por una parte, el parámetro H_{ab} prácticamente no varía al modificar la basicidad de los ligandos piridínicos. Por el contrario, se observa un incremento moderado al aumentar el NA del solvente. Esto implica que la capacidad aceptora del fragmento cianurado es la que modula este parámetro. Ello resulta consistente con lo observado cualitativamente en los diagramas de orbitales moleculares de estos compuestos (Sección 2.5). Estos últimos revelan una contribución prácticamente nula de los ligandos piridínicos en los orbitales moleculares que participan en el proceso de TC, estando esencialmente compuestos por orbitales $d\pi$ de los metales y orbitales π del cianuro puente.

La influencia de los ligandos piridínicos se pone de manifiesto en el parámetro ΔE_0 . Este último queda modulado por la naturaleza básica de las piridinas, observándose una disminución del mismo, a medida que la piridina resulta más donora. El valor de ΔE_0 está, también, modulado por la interacción específica entre el fragmento cianurado y las moléculas de solvente (en este sentido, el estado redox del ion hierro influye significativamente, dada la naturaleza más donora del ion $Fe(II)$, en relación a su forma oxidada $Fe(III)$). En base a estas observaciones, la tendencia observada indica que el valor de ΔE_0 para el compuesto **4**, en agua, habría de ser pequeño y positivo, dando lugar a un sistema con características similares a las de los compuestos de *Clase III* (sistemas con carga delocalizada). En otras palabras, se esperaría observar una transición de un sistema con carga localizada a uno con carga delocalizada; o, eventualmente, obtener un sistema cuyo comportamiento se encuentre dentro del marco definido para los compuestos de *Clase II - III* (los cuales presentan propiedades de sistemas localizados y delocalizados, a la vez). Sin embargo, la interacción más favorable cianuro - solvente, en presencia del fragmento $\{Fe^{II}(CN)_5\}$ (cuya capacidad π - donora es mayor que la de su análogo oxidado, $\{Fe^{III}(CN)_5\}$) promueve una mayor estabilización de la especie $[Ru^{III}-Fe^{II}]$, en desmedro de su isómero electrónico $[Ru^{II}-Fe^{III}]$. Cabe destacar que este fenómeno, observado sólo en el sistema **4**, está impulsado por las propiedades donoras de la DMAP y la capacidad aceptora del agua, los cuales, en conjunto, potencian el fenómeno observado.

- **Conclusiones.**

Las propiedades electroquímicas y espectroscópicas, así como la aplicación del modelo de dos estados y el análisis de los resultados arrojados permiten ampliar y enriquecer la información existente acerca de la interacción electrónica en estos sistemas dinucleares, puenteados por cianuro.

La diferencia de energía entre los fragmentos metálicos (ΔE_0) puede modularse variando las propiedades donoras de los ligandos coordinados al ion rutenio así como la capacidad aceptora del solvente. La introducción del ligando DMAP permite disminuir la magnitud de ΔE_0 , promoviendo la mezcla entre los orbitales $d\pi$ de los metales. Sin embargo, aún en el sistema **4**, las curvas de energía potencial dan cuenta de sistemas, en los que el acoplamiento metal - metal no es intenso. Todos estos resultados, en conjunto, permiten situar a esta familia de compuestos dentro de la *Clase II*, según la clasificación de Robin - Day.

No fue posible observar la transición *Clase II - Clase III*, en el compuesto **4**, en solución acuosa, debido a la fuerte interacción presente entre el fragmento cianurado y las moléculas de agua, lo cual promueve la estabilización del isómero $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$, cuyo comportamiento responde a las características de los sistemas de *Clase II*. Este resultado refleja el rol preponderante del solvente para localizar la carga en este tipo de sistemas de valencia mixta.

. Referencias.

1. Day, P.; Hush, N. S.; Clark, R. J. H., *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2008**, 366, 5.
2. Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N., *Chem.Soc. Rev.*, **2002**, 31, 168.
3. Siddiqui, S.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3101.
4. Watzky, M. A.; Macatangay, A. V.; VanCamp, R. A.; Mazzetto, S. E.; Song, X. Q.; Endicott, J. F.; Buranda, T., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 8441.
5. Creutz, C. T., H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3988.
6. Cave, R. J.; Newton, M. D., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 249, 15.
7. Forlano, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Della Védova, C. O., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 223, 37.
8. Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10595.
9. Robin, M. B.; Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247.
10. Lever, A. B. P., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1271
11. Gutmann, V.; Gritzner, G.; Danksagmuller, K., *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, 17, 81.
12. Gutmann, V., *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 225.
13. Baraldo, L. M.; Forlano, P.; Parise, A. R.; Slep, L. D.; Olabe, J. A., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219, 881.
14. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D., *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., **1996**.
15. Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6713.
16. Watt, G. W.; Thompson, R. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, 9, 311.
17. Sharpe, A. G., *The Chemistry of Cyano Complexes of The Transitions Metals*. Academic; London, **1976**.
18. Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; 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.; Pettersson, 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, E. J.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; 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. J.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. B.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowsky, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Y., P. C.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision A1*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA., **2003**.
19. Ding, F. Z.; Wang, H. B.; Wu, Q.; Van Voorhis, T.; Chen, S. W.; Konopelski, J. P., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 6039.
20. Wu, Q.; Van Voorhis, T., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 9212.
21. Wu, Q.; Van Voorhis, T., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *125*, 164105.
22. Solomon, E.; Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy 1*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
23. Balzani, V., *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
24. Alborés, P. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
25. Bernhardt, P. V.; Bozoglian, F.; González, G.; Martínez, M.; Macpherson, B. P.; Sienra, B., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 74.
26. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, **1997**.
27. Sheng, T. L.; Vahrenkamp, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1198.
28. Pfennig, B. W.; Fritchman, V. A.; Hayman, K. A., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 255.
29. Macatangay, A. V.; Endicott, J. F., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 437.
30. Cutin, E. H.; Katz, N. E., *Polyhedron*, **1993**, *12*, 955.
31. Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 2915.
32. Roncaroli, F.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1930.
33. Rocha, R. C.; Shreve, A. P., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2231.
34. Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Albores, P.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2416.
35. Johnson, C. R.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2754.
36. Shepherd, R. E.; Hoq, M. F.; Hoblack, N.; Johnson, C. R., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3249.

37. Burewicz, A.; Haim, A., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1611.
38. Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6762.
39. Vance, F. W.; Slone, R. V.; Stern, C. L.; Hupp, J. T., *Chem. Phys.*, **2000**, 253, 313.
40. Scandola, F.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Rampi, M. A., *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 125, 283.

Apéndice 2.

A.2. Parte Experimental.

A continuación se describen las síntesis de los compuestos estudiados en este capítulo, así como los experimentos desarrollados para caracterizar a los mismos.

A.2.1. Reactivos y Equipamiento.

Los compuestos comerciales $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$, $NaClO_4$, cloruro de tetrafenilfosfonio ((TFF)Cl), cloruro de bistrifenilfosfinamina ((TFF)Cl), hexafluorofosfato de N-tetrabutilamonio ((TBA)PF₆), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, ácido ascórbico y KNO_3 fueron empleados sin previa purificación.

El tamiz molecular Sephadex LH - 20 fue provisto por Pharmacia Amersham.

Las mediciones espectroscópicas y electroquímicas se realizaron empleando solventes orgánicos anhidros, adquiridos en Sigma - Aldrich. Los mismos fueron guardados en una caja de atmósfera inerte, MBraun Lab Master 130, rellena con nitrógeno. Los solventes empleados para síntesis y purificaciones fueron de calidad p.a.

Las aguas de hidratación fueron determinadas mediante termogravimetría, empleando un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu. Los análisis elementales fueron determinados empleando un equipo Carlo Erba 1108. Ambas determinaciones resultaron consistentes entre sí.

Los espectros de RMN-¹H fueron determinados mediante un equipo de 500 MHz, modelo Bruker AM 500. Se utilizaron solventes deuterados de origen Sigma - Aldrich.

Los espectros UV - vis fueron medidos con un espectrofotómetro de arreglo de diodos modelo Hewlett Packard 8453, en el rango 190 - 1100 nm, y un espectrofotómetro de doble haz, Shimadzu UV3100, en el rango 200 - 2700 nm. Los espectros IR fueron medidos en pastilla de KBr o bien en solución, empleando una celda con ventanas de CaF₂, de 3 cm de diámetro, y un espaciador de teflón, de 0.05 cm. Se utilizó un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las determinaciones electroquímicas se realizaron sobre soluciones milimolares de los complejos, empleando un potenciostato TEQ3.

Las medidas de espectroelectroquímica en la región UV - vis - NIR - IR fueron realizadas utilizando una celda de cuarzo (OTTE¹, por sus siglas en inglés), con ventanas de CaF₂ de 20 x 40 mm de tamaño, con un paso óptico de 0.2 mm, aproximadamente, a la

cual está adaptado un arreglo de tres electrodos (dos mallas de platino, a modo de electrodo de trabajo (0.25 mm^2) y contraelectrodo (0.50 mm^2), respectivamente, y un alambre de plata, a modo de electrodo de referencia). La celda está construida de modo tal de poder registrar los cambios espectrales únicamente en la zona en donde está situado el electrodo de trabajo.

A.2.2. Síntesis.

(TFF)₃[Fe^{III}(CN)₆]. 2H₂O. El cambio de contraion para esta especie ha sido informado, previamente.² Se disuelven 10 g de K₃Fe(CN)₆ en 50 ml de agua. Sobre esta solución se agregan 35 g de (TFF)Cl (s) y se deja agitando la suspensión durante 2 hs., de modo tal de lograr una precipitación cuantitativa (este tiempo es suficiente como para lograr que todo el (TFF)Cl (s) se disuelva y, luego, precipite el producto de interés). Se obtiene un precipitado amarillo intenso, el cual se filtra por succión y se lava con porciones de agua. El sólido obtenido es secado en desecador con sílicagel, al vacío. Se obtienen 31 g, correspondientes a un rendimiento del 80%.

Análisis elemental para C₇₈ H₆₄ N₆ P₃ O₂ Fe. Calculado: C: 74.0%; H: 5.1%; N: 6.6%. Experimental: C: 73.8%; H: 5.7%; N: 6.1%. IR en pastilla de KBr: 2117 cm⁻¹, 2098 cm⁻¹, picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros.

(TFF)₃[Co^{III}(CN)₆]. 3H₂O. Se prepara de igual forma que el análogo de hierro, anteriormente descrito, sólo que, en este caso, se emplea K₃[Co(CN)₆]. El rendimiento obtenido corresponde a un 96%.

Análisis elemental para C₇₈ H₆₆ N₆ O₃ P₃ Co. Calculado: C: 72.8%; H: 5.1%; N: 6.5%. Experimental: C: 72.5%; H: 4.7%; N: 6.2%. IR en pastilla de KBr: 2129 cm⁻¹, 2146 cm⁻¹ picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros.

***trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅](TFF). 6H₂O (1, 2, 3).** Se suspende 0.1 g de *trans*-[(L)Ru^{II}(py)₄Cl](PF₆) en 12 ml de metanol absoluto. A esta suspensión se agrega una solución de 0.054 g de K₃[Fe^{III}(CN)₆] en 12 ml de agua. La mezcla resultante se calienta durante 2hs., con agitación, a diferentes temperaturas, de acuerdo a la naturaleza del ligando trans L ((1): T = 40 °C; (2): T = 35°C and (3): T = 25°C). Durante el transcurso de la reacción, la suspensión se transforma en una solución de color verde. Se sigue el curso

de la reacción mediante medidas espectrofotométricas, hasta detectar constancia en los espectros obtenidos. Al concluir el calentamiento, se deja enfriar y, posteriormente, se evapora a sequedad, en un rotaevaporador. Sobre el residuo sólido se añaden 50 ml de metanol absoluto y se extrae el producto; el exceso de $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ sin reaccionar (el cual no se disuelve en metanol) se elimina por filtrado. Las aguas del filtrado son evaporadas a sequedad. El sólido crudo obtenido se disuelve en una mínima cantidad de agua. A esta solución se agrega (TFF)Cl (s) o bien (TFFI)Cl, obteniéndose un sólido verde claro. Dicha suspensión se deja agitando durante 1h, para completar la precipitación. Se filtra por succión y se lava con agua. Posteriormente, se seca al vacío en desecador con silicagel.

El sólido crudo es disuelto en un mínimo volumen de metanol absoluto y purificado mediante la técnica de cromatografía en columna, empleando una columna de vidrio de 60 cm de largo y 4 cm de diámetro, empacada con tamiz molecular Sephadex LH-20, a modo de fase estacionaria. Como fase móvil se utiliza metanol absoluto. De las dos fracciones verdes obtenidas, la segunda y mayoritaria corresponde al producto de interés y la misma es evaporada a sequedad y el sólido resultante es secado al vacío. Se obtiene un rendimiento de 30 - 34%.

Análisis elemental:

(1. $6H_2O$): $C_{55}H_{57}N_{11}O_6PRuFe$. Calculado: C: 57.1%; H: 4.9%; N: 13.3%. Experimental: C: 56.8%; H: 4.6%; N: 13.3%. IR en pastilla de KBr: 2109 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N de los cianuros.

(2. $1H_2O$): $C_{68}H_{59}N_{12}O_2P_2RuFe$. Calculado: C: 58.9%; H: 4.3%; N: 14.7%. Experimental: C: 58.3%; H: 4.2%; N: 14.7%. IR en pastilla de KBr: 2110 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N de los cianuros.

(3. $7H_2O$): $C_{57}H_{64}N_{12}O_7PFeRu$. Calculado: C, 56.2%; H, 5.3%; N, 13.8%. Experimental: C, 55.7%; H, 4.8%; N, 14.0%. IR en pastilla de KBr: 2110 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N de los cianuros.

$[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5](TFF) \cdot 6H_2O$ (4). Se disuelven 0.3 g (0.34 mmol) de *trans*- $[Ru^{III}(DMAPy)_5(OH)]Cl_2 \cdot H_2O$ en 7 ml de etanol absoluto, obteniendo una solución bordó, la cual adquiere una coloración verdosa tras el agregado de ácido ascórbico, como reductor. Sobre ella se añade 7 ml de solución de $(TFF)_3[Fe^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (0.48 g, 0.38 mmol), en etanol absoluto. La mezcla resultante se deja agitando a 25°C , durante 15 min. Transcurrido este tiempo, para ambos se obtiene un precipitado verde, el cual es filtrado

por succión y lavado con porciones de etanol absoluto. El sólido es secado al vacío, en desecador con Silicagel. Se obtienen 0.24 g de producto, correspondientes a un 46% de rendimiento. No es necesario realizar un paso posterior de purificación, pues el producto precipita libre de impurezas.

Análisis elemental para $C_{65}H_{82}N_{16}O_6PRuFe$. Calculado: C: 56.9%; H: 6.0%; N: 16.3%. Experimental: C: 56.0%; H: 5.9%; N: 17.1%. IR en pastilla de KBr: 2108 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N de los cianuros; 1620 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina.

$[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu\text{-NC})Co^{III}(CN)_5](TFF) \cdot 6H_2O$ (5). La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo de hierro (4), sólo que, en este caso, se emplea $(TFF)_3[Co^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$. Se utiliza la misma relación molar entre los reactivos y los mismos volúmenes de solvente. Se obtiene un sólido verde (más claro que para el análogo de hierro). El rendimiento obtenido para este compuesto corresponde a un 47%.

Análisis elemental para $C_{65}H_{82}N_{16}O_6PRuCo$. Calculado: C: 56.8%; H: 6.0%; N: 16.3%. Experimental: C: 56.5%; H: 5.8%; N: 17.0%. IR en pastilla de KBr: 2116 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N de los cianuros.; 1620 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina. δ_H (CD_3OD) 8.92 (2, d, $H_o^{py\text{ ax.}}$), 8.81 (8, d, $H_o^{pyeq.}$), 7.64 (2, d, $H_m^{pyax.}$), 7.52 (8, d, $H_m^{pyeq.}$), 4.02 (24, s, $H_{CH_3}^{pyeq.}$), 2.96 (6, s, $H_{CH_3}^{pyax.}$).

***trans*- $[(L)Ru^{II}(py)_4(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5]Na \cdot xH_2O$.** Se disuelven 0.1 g de *trans*- $[(L)Ru^{II}(py)_4\text{-NC-Fe}^{III}(CN)_5](TFF) \cdot xH_2O$ en un mínimo volumen de acetonitrilo. Se agregan 0.01 g de $NaClO_4$ y se deja agitando durante 1h. Se obtiene un precipitado color verde claro, el cual se filtra por succión y lava con porciones de acetonitrilo (para eliminar el $NaClO_4$ ocluido) y, luego, diclorometano (para eliminar el $(TFF)ClO_4$ precipitado). Se seca en desecador al vacío. Se obtiene un rendimiento del 55 - 60%.

(1. $6H_2O$) Análisis elemental para $C_{31}H_{37}N_{11}O_6FeRuNa$. Calculado: C: 44.3%; H: 4.4%; N: 18.4. Experimental: C: 44.2%; H: 4.5%; N: 17.9%. IR en pastilla de KBr: 2109 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N.

(2. $1H_2O$) Análisis elemental para $C_{32}H_{29}N_{11}O_2FeRuNa$. Calculado: C: 49.4%; H: 3.6%; N: 19.8%. Experimental: C: 48.7%; H: 4.1%; N: 18.9%. IR en pastilla de KBr: 2108 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N.

[Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]Na. 6H₂O. Se disuelven 0.1 g de *trans*-[Ru^{II}(DMAP)₅-NC-Fe^{III}(CN)₅](TFF).6H₂O en un mínimo volumen de acetonitrilo. Se agregan 0.01 g de NaClO₄ y se agita hasta observar un precipitado color azul, el cual se filtra y lava con porciones de acetonitrilo (para eliminar el NaClO₄ ocluido) y, luego, diclorometano (para eliminar el (TFF)ClO₄ precipitado). Se seca en desecador al vacío. Se obtiene un rendimiento de 54 %.

Análisis elemental para C₄₁H₆₂N₁₆O₆FeRuNa. Calculado: C: 46.7%; H: 5.9%; N: 21.3%. Experimental: C: 45.8%; H: 6.4%; N: 20.5%. IR en pastilla de KBr: 2054 cm⁻¹, señales correspondientes a los estiramientos C-N; 1620 cm⁻¹, señal correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina.

A.2.3. Determinaciones electroquímicas.

Se realizaron voltametrías cíclicas y de onda cuadrada haciendo uso de un potencióstato TEQ3. Se empleó un arreglo de tres electrodos: un electrodo de carbono vítreo, de área 9.4 mm², como electrodo de trabajo; un alambre de platino, como contraelectrodo y un electrodo de referencia. En aquellos casos en los que las mediciones fueron realizadas en solventes orgánicos, el electrodo de referencia consistió en un alambre de plata, con una referencia interna (ferroceno o decametilferroceno) y se utilizó (TBA)PF₆, como electrolito soporte, en concentraciones del orden de 0.1 M. Por el contrario, para soluciones acuosas, se utilizó un electrodo de referencia de AgCl/Ag, en KCl saturado y una solución de KNO₃ 0.1 M, como electrolito soporte. Al mismo tiempo, se prepararon soluciones de los compuestos del orden de 1 mM, dentro de una celda de Schlenk, la cual se cargó dentro de la caja de atmósfera inerte. La referencia interna se agregó abriendo la celda en una línea de vacío, bajo corriente de argón.

Las determinaciones de voltametría cíclica se realizaron con una velocidad de barrido de 100 mV/s; mientras que las voltametrías de onda cuadrada se realizaron con una altura de pulso de 25 mV y una frecuencia de 50 Hz.

Todos los potenciales redox informados están referenciados contra el electrodo de AgCl/Ag, en KCl saturado.

A.2.4. Determinaciones de espectroscopía electrónica.

Las determinaciones espectrofotométricas fueron realizadas con un espectrofotómetro de arreglo de diodos, modelo Hewlett - Packard 8453 (190 - 1110 nm) y un espectrofotómetro de doble haz, Shimadzu UV3100 (200 - 2700 nm).

Las soluciones fueron preparadas dentro de una cubeta de cuarzo, de paso óptico de 0.1 cm, con tapa a rosca, dentro de la caja de atmósfera inerte. Se emplearon solventes anhidros, para medidas espectrofotométricas. Estos fueron colocados dentro de la caja de atmósfera inerte, para preservarlos de la humedad ambiente.

A.2.5. Cálculos de estructura electrónica.

Los cálculos de estructura electrónica se desarrollaron mediante la teoría de DFT, empleando el programa Gaussian 03.³ Para ello, se utilizó el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ, la cual resulta adecuada para átomos pesados.

En este caso, no se contó con estructuras cristalinas. Las geometrías de los distintos dímeros fueron optimizadas tomando como base la estructura cristalina de los fragmentos $\{\text{Ru(DMAP)}_5\}$ y $\{\text{Fe(CN)}_6\}$ y realizando las modificaciones necesarias, acorde a cada caso puntual.

En todos los casos, se utilizó un criterio de convergencia de 10^{-6} en unidades atómicas, tanto para la energía así como para la matriz densidad. Los orbitales moleculares fueron visualizados mediante el programa GaussView 3.0 o bien Molekel 4.3.

Por último, el cálculo de los espectros electrónicos se realizó mediante el método de TD - DFT, el cual permite determinar la identidad de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas esperadas, teniendo en cuenta la geometría previamente optimizada, de cada compuesto. Para simular las interacciones específicas cianuro - solvente, se realizaron cálculos con cargas puntuales. Para ello, se empleó una rutina adecuada, provista por el programa Gaussian 03. Las cargas fueron ubicadas a una distancia fija de 1 Å y un ángulo de 180°, respecto de los ligandos cianuro (una carga puntual por cada ligando cianuro), y se varió la magnitud de las mismas (0.1; 0.55 y 0.8). Se empleó como máximo 100 estados y multiplicidad $s = 1$. La lectura de los espectros calculados se realizó haciendo uso del programa Gausssum 2.2.

A.2.6. Determinaciones de espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.

Estas medidas fueron realizadas haciendo uso de la celda OTTE, anteriormente descrita en la Sección A.2.1. Se prepararon soluciones 0.1 M de (TBA)PF₆, en acetonitrilo y metanol, ambos solventes anhidros. A cada una de ellas se agregó una cantidad conocida del compuesto a medir. Este procedimiento fue realizado dentro de la caja de atmósfera inerte.

Los espectros electrónicos correspondientes al rango UV - vis - NIR fueron medidos haciendo uso del espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV3100. Los espectros de infrarrojo fueron determinados en un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las soluciones fueron electrolizadas en una amplia ventana de potencial, mediante un potenciostato TEQ3. Se trabajó en el modo DC Amperometría, a partir del cual es posible electrolizar a un potencial constante, durante un tiempo determinado. La corriente decrece monótonamente, hasta anularse, momento en el cual se realiza el registro de todos los espectros.

A.2.7. Oxidación del dímero Na[Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅] con H₂O₂.

Se preparó una solución acuosa de este dímero, de concentración conocida, en una cubeta de cuarzo, con tapa a rosca. Sobre ella, se realizaron agregados de una solución de H₂O₂ 0.9 M, previamente titulada. Se registraron los cambios midiendo espectros electrónicos en un espectrofotómetro de arreglo de diodos, Hewlett - Packard 8453.

A.2.8. Modelo de Dos Estados de Mulliken - Hush.

A.2.8.1. Introducción.

El estudio de la TCMM permite acceder a una interpretación más acabada acerca de la comunicación electrónica intermetálica. Las TCMM en sistemas de dos o más centros han sido extensamente estudiadas, siendo el modelo de Hush⁴ uno de los más sencillos y

empleados a la hora de interpretar las interacciones de carácter donador - aceptor. De esta forma, haciendo uso del formalismo de Hush es posible determinar la interacción metal - metal, en términos del acoplamiento entre los dos centros, H_{D-A} . Al mismo tiempo, este modelo da cuentas acerca de la intensidad de las bandas de TC.

El modelo de Hush combina las propiedades de las TCMM con las barreras de activación para la transferencia electrónica, derivadas por Marcus. La relación entre la energía de reorganización (λ), como consecuencia de la transferencia electrónica, y el parámetro H_{D-A} permiten caracterizar a estos sistemas de valencia mixta como *Clase I*, *Clase II*, o *Clase III*, según la clasificación de Robin - Day. La Figura 1 muestra las curvas de energía potencial asociadas a cada tipo de clase.

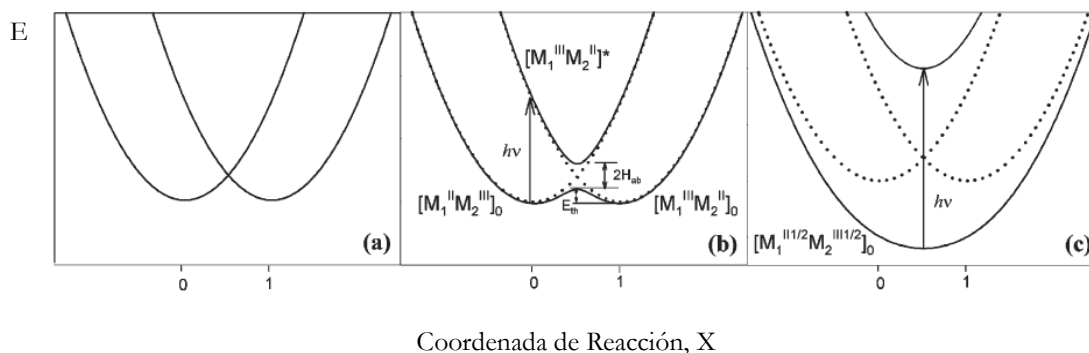


Figura 1: Curvas de energía potencial asociadas a la TC entre el sitio donador y el sitio aceptor, conectados mediante un ligando puente. (a) H_{DA} despreciable; (b) H_{DA} moderado; (c) H_{DA} alto. Las curvas punteadas y continuas representan los estados diabáticos y adiabáticos, respectivamente.

Las curvas punteadas representan los estados diabáticos, donde la interacción donador - aceptor es nula; mientras que las curvas continuas están asociadas a los estados adiabáticos, para los cuales existe interacción entre ambos centros. Se observa que, a medida que el parámetro de acoplamiento H_{DA} aumenta, las curvas adiabáticas se separan más, en energía, de las curvas diabáticas.

Las propiedades espectroscópicas de los sistemas de *Clase I* (localizados) presentan diferencias significativas en relación a las halladas para los sistemas de *Clase III* (delocalizados). La Figura 2 muestra el perfil de la banda de TC entre el sitio donador y el

sitio aceptor, para las distintas clases. Tal como se aprecia, el incremento en la interacción donador - aceptor provoca una disminución en el ancho de la banda correspondiente a la TC.

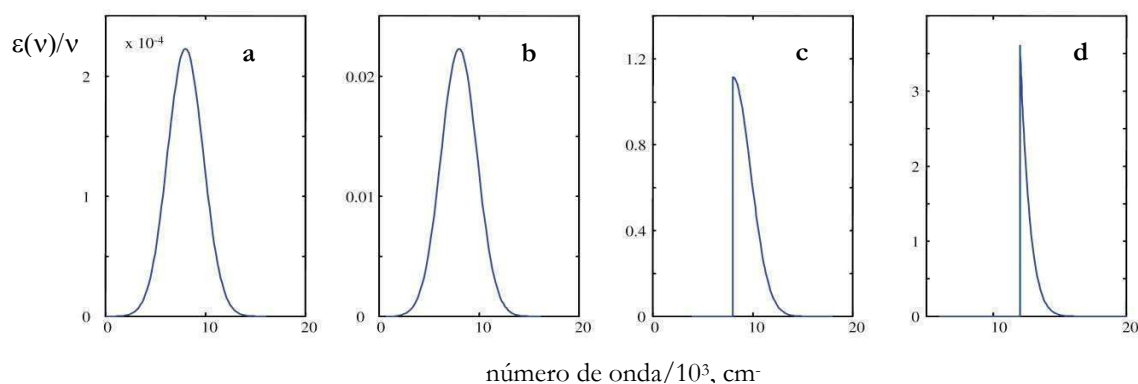


Figura 2: Predicción del perfil de bandas, basada en el modelo de dos estados de Mulliken - Hush. De izquierda a derecha, hay un aumento del parámetro H_{DA} . El caso extremo se da cuando el sistema pertenece a la *Clase III* (d).

Empleando los parámetros característicos del sistema donador - aceptor, es posible ajustar el perfil de la banda de TCMM y obtener la superficie de energía potencial de los distintos estados accesibles en estos sistemas.

A.2.8.2. El modelo de dos estados de Mulliken - Hush (M - H).

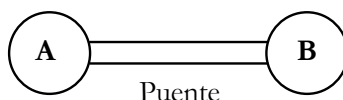
Los procesos de transferencia electrónica se manifiestan en distintos tipos de sistemas químicos y biológicos. En este contexto, los complejos dinucleares de valencia mixta han recibido especial atención, teniendo en cuenta que las propiedades de la banda de TCMM, como ser energía (ν_{max}), intensidad (ϵ) y ancho de banda a media altura ($\Delta\nu_{1/2}$), proveen herramientas para elucidar los factores principales que gobiernan las reacciones de transferencia electrónica intermolecular.

En la década de 1960, Hush propuso un modelo teórico para los sistemas de Clase II (débilmente acoplados), el cual vinculaba las propiedades de la TCMM con las barreras de activación para la transferencia electrónica, derivadas por Marcus⁴, según la siguiente expresión:

$$h\nu_{\text{TCMM}} = \lambda_i + \lambda_o + \Delta E_0 + \Delta E'$$

Los parámetros λ_i y λ_o corresponden a las energías de reorganización de la esfera interna y externa, respectivamente (más adelante se profundizará sobre estos parámetros); ΔE_0 , la asimetría redox, es la diferencia de energía entre el estado inicial y final, suponiendo ausencia de acoplamiento electrónico; y, por último, $\Delta E'$ está asociada a una contribución de energía adicional, como ser acoplamiento spin - órbita.

Los compuestos de valencia mixta contienen un sitio donador (D) y un sitio aceptor (A), separados mediante un ligando puente (Puente).



La mayoría de ellos están basados en centros metálicos con configuraciones electrónicas d^5 - d^6 , generalmente, de Ru(II)/Ru(III).⁵⁻⁷ En literatura se encuentran distintos trabajos en los que se compara la forma experimental de las bandas de TCMM con la predicha por el modelo de dos estados. Tal es el caso de sistemas que incluyen derivados de bishidrazina, bistriarilamina y una variedad de compuestos con metales de transición, puenteados por ligandos orgánicos.

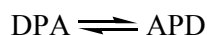
De esta manera, es posible representar cada uno de los estados accesibles en el sistema de valencia mixta, mediante una superficie de energía potencial. Cada una de ellas está asociada a un estado diabático, localizado en uno de los centros involucrados en el proceso de transferencia de carga. Bajo las suposiciones del modelo de Mulliken - Hush, el acoplamiento electrónico entre dichos estados es nulo. En términos orbitarios, se supone un solapamiento donador - aceptor despreciable.

A.2.8.2.1. Descripción y clasificación de los sistemas de valencia - mixta.

La TCMM en un sistema dinuclear de valencia - mixta puede analizarse considerando un complejo de fórmula general $[\{M_1(L)_n\}(\mu-P)\{M_2(L)_n\}]^+$, abreviado como $[M_1^{II}-M_2^{II}]$. Por oxidación de uno de los centros metálicos se obtiene la especie $[M_1^{II}-M_2^{III}]$.

Bajo esta descripción, la carga se encuentra totalmente localizada. Como consecuencia de ello, ambos estados son no equivalentes, lo cual genera una barrera energética de interconversión. De esta manera, una reacción de transferencia electrónica puede describirse mediante una superficie de energía potencial, partiendo de un estado inicial y llegando a un estado final, a través de la formación de un complejo activado.

La interconversión entre los dos estados accesibles para un sistema de valencia - mixta de bajo acoplamiento electrónico puede ser descrita como una reacción de isomerización y de transferencia de carga.



En un sistema simétrico, la conversión de un estado a otro puede ser descrita en términos de desplazamientos a lo largo de curvas de energía potencial parabólicas, con iguales constantes de fuerza. Esto se ilustra en la Figura 3, en donde se grafica la energía libre del estado inicial DPA (curva G_a , función de onda ψ_a) y la energía libre del estado final APD (curva G_b , función de onda ψ_b) vs. la coordenada de reacción X .

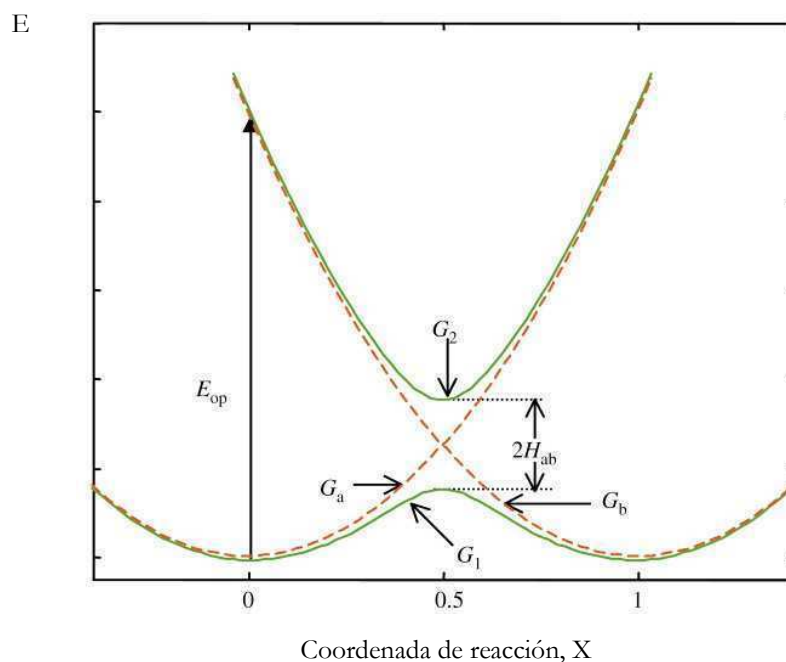
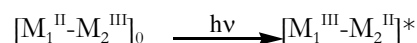


Figura 3: Curvas de energía potencial del estado inicial (curva G_a) y el estado final (curva G_b) vs. la coordenada de reacción X .

La coordenada de reacción, X , varía de 0 a 1, a medida que la reacción procede. La constante de fuerza de ambas parábolas es 2λ , siendo λ la energía de reorganización. Este parámetro (también conocido como energía de transición óptica vertical, E_{op}) corresponde a la energía necesaria para formar el estado excitado $[M_1^{III}-M_2^{II}]^*$. Siendo la transición electrónica más rápida que el movimiento nuclear (de acuerdo al Principio de Franck - Condon), el estado $[M_1^{III}-M_2^{II}]^*$ contiene $[M_1^{III}]^*$ en un entorno de coordinación apropiado para $[M_1^{II}]_0$ y $[M_2^{II}]^*$, en un entorno apropiado para $[M_2^{III}]_0$.



La energía de reorganización presenta dos contribuciones: la energía de reorganización interna (λ_i) y la energía de reorganización externa (λ_o).

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (1)$$

La primera (λ_i) representa la energía necesaria para que la molécula se ajuste a los cambios electrónicos, a causa de la TC. Esto supone modificaciones en las distancias y ángulos de enlace metal - ligando e intraligando. Las expresiones que describen este parámetro son apropiadas para los modos normales de vibración acoplados a la transición electrónica.

La segunda contribución (λ_o) está asociada a la reestructuración de las moléculas de solvente que se hallan en un entorno inmediato a la molécula, comúnmente conocido como segunda esfera de coordinación. En este caso, se trata de los modos normales de vibración de las moléculas de solvente, acoplados a esa TC. En este modelo, el solvente es tratado como un continuo, sin presentar interacciones específicas con los sitios redox.

De esta manera, es posible definir las energías libres de los estados diabáticos (no interactuantes), H_{aa} y H_{bb} , según los parámetros X y λ , de la siguiente forma:

$$H_{aa} = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \lambda \cdot X^2 \quad (2)$$

$$H_{bb} = \langle \psi_b | \hat{H} | \psi_b \rangle = \lambda \cdot (X-1)^2 \quad (3)$$

La interacción de ambos estados diabáticos da lugar a dos combinaciones lineales: Ψ_1 (energía E_1), asociada al estado adiabático (con interacción) fundamental y Ψ_2 (energía E_2), asociada al estado adiabático excitado. La diferencia de energía entre ambos, $\Delta E_{ef} = E_2 - E_1$ corresponde a la energía de la TCMM. Vale recordar que este modelo supone una integral de solapamiento $S_{ab} = \langle \Psi_a \Psi_b \rangle$ nula. Los coeficientes de mezcla están normalizados ($c_a^2 + c_b^2 = 1$).

$$\Psi_1 = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b \quad (4)$$

$$\Psi_2 = c_a \Psi_b - c_b \Psi_a \quad (5)$$

Las energías de los estados adiabáticos se obtienen resolviendo el determinante secular que resulta de aplicar el operador hamiltoniano a los dos estados posibles.

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

siendo H_{aa} y H_{bb} las energías diabáticas de los estados inicial y final, respectivamente, y H_{ab} , el elemento de matriz asociado al acoplamiento electrónico entre los estados diabáticos. La resolución de este determinante da como resultado dos raíces:

$$E_1 = \frac{(E_a + E_b)}{2} - \frac{(\Delta_{ab}^2 + 4 H_{ab}^2)^{1/2}}{2} \quad (7)$$

$$E_2 = \frac{(E_a + E_b)}{2} + \frac{(\Delta_{ab}^2 + 4 H_{ab}^2)^{1/2}}{2} \quad (8)$$

$$(E_2 - E_1)^2 = \Delta_{ab}^2 + 4 H_{ab}^2 \quad (9)$$

$$\Delta_{ab} = (E_b - E_a) \geq 0 \quad (10)$$

A medida que H_{ab} se incrementa, el mínimo de energía perteneciente a la curva adiabática se acerca a $X = 0.5$. Tal como se observa en la Figura 1, en el punto de

intersección, la diferencia de energía entre ambas curvas adiabáticas es de $2 H_{ab}$. En este punto, la energía necesaria para pasar de un estado al otro se obtiene de la siguiente forma:

$$\Delta E^* = \frac{(\lambda - 2 H_{ab})^2}{4\lambda} \quad (11)$$

Habiendo determinado las energías adiabáticas E_1 y E_2 es posible obtener los coeficientes c_a y c_b , resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E_1 & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} - E_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0 \quad (12)$$

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E_2 & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} - E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -c_b \\ c_a \end{pmatrix} = 0 \quad (13)$$

De las ecuaciones resultantes se arriba a una expresión, la cual vincula los coeficientes, de la siguiente forma:

$$|c_a c_b| = \frac{H_{ab}}{E_2 - E_1} \quad (14)$$

De esta manera, es posible obtener el aporte de cada estado diabático al estado fundamental y excitado, conociendo el parámetro H_{ab} y la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental, correspondiente a la energía debida a la TC.

Hasta este punto se han obtenido las expresiones que permiten conocer las energías asociadas a la TC para cada punto de la coordenada de reacción. Sin embargo, para determinar el perfil de la banda de absorción resulta necesario conocer el valor de la integral del momento de transición. La forma e intensidad de la banda de TC está modulada por el grado de solapamiento entre las funciones de onda adiabáticas ψ_1

(fundamental) y ψ_2 (excitado). La intensidad de la transición electrónica puede describirse mediante la fuerza de un oscilador.

$$f_{os} = 4.33 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (15) \quad [\nu]: \text{cm}^{-1}.$$

Esta expresión puede relacionarse con el momento de transición, μ_{12} :

$$\mu_{12} = -e \langle \psi_1 | \sum r_i | \psi_2 \rangle \quad (16)$$

Por sustitución de ψ_1 y ψ_2 (y suponiendo a la integral de solapamiento S_{ab} así como el momento de transición entre los estados diabáticos, μ_{ab} , nulos) se arriba a una expresión que vincula este parámetro con H_{ab} , de la siguiente forma:

$$|\mu_{12}| = \frac{e |H_{ab}| r_{ab}}{h\nu_{max}} \quad (17)$$

En este caso, el momento de transición está evaluado en el máximo de energía de la TC ($h\nu_{TCMM}$). Combinando este resultado con la expresión hallada para f_{os} , se obtiene la dependencia de H_{ab} con parámetros empíricos propios de un sistema, el cual presenta poco acoplamiento electrónico.

$$(H_{ab})^2 = \frac{4.0 \times 10^{-4} \nu_{max}}{r_{ab}^2} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (18) \quad \begin{aligned} [\nu]: \text{cm}^{-1}. \\ [r_{ab}]: \text{\AA}. \\ [\epsilon]: \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Para dar cuentas del perfil de la banda de absorción asociada a la TC entre el sitio donador y el sitio aceptor es necesario resolver la matriz correspondiente al momento de transición, dejando variable la coordenada de reacción. De esta forma, se obtiene la integral del momento de transición para cualquier punto de la coordenada de reacción y la intensidad de la banda de absorción, asociada a la TC, mediante la siguiente expresión⁸:

$$d\epsilon(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3hc} |\mu_{12}(X)|^2 \delta [\nu - (E_2(X) - E_1(X))] \frac{n(X)}{n_t} dX \quad (19)$$

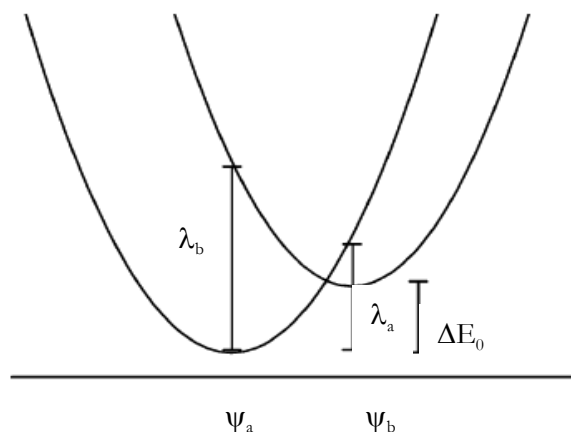
Donde: $\delta(x) = 1, x = 0$; $\delta(x) = 0$, para cualquier otro valor de x y $n(X)/n_t$ corresponde al factor poblacional de Boltzman.⁹ E_1 y E_2 son las energías de los estados adiabáticos fundamental y excitado, respectivamente.

Por integración de esta expresión a lo largo de toda la coordenada de reacción es posible obtener el perfil de la banda de absorción, correspondiente a la TC.

$$\varepsilon(\nu) = \frac{4\pi^2\nu}{3hc} |\mu_{12}(X)|^2 \delta[\nu - (E_2(X) - E_1(X))] \frac{n(X)}{n_t} dX \quad (20)$$

De esta manera, ajustando el perfil de la banda de TC experimental al simulado con el modelo M - H, tomando como variables ΔE_{ab} , H_{ab} , λ_a y λ_b , es posible obtener los valores de estos parámetros, que mejor ajustan así como las curvas de energía potencial diabáticas y adiabáticas, relacionadas al proceso de TC entre el sitio donador y el sitio aceptor. Vale destacar que el valor de r_{ab} se estima como la distancia geométrica entre los dos centros metálicos, suponiendo que los mismos presentan una interacción baja.¹⁰

El mismo formalismo y tratamiento de datos se aplica a sistemas que presentan una asimetría redox, la cual puede deberse a sitios redox distintos, ligandos puente asimétricos o, bien, esferas de coordinación diferentes. Al mismo tiempo, pueden darse contribuciones debidas al entorno, como ser interacciones específicas con el solvente. Estas características toman dimensión a través del parámetro ΔE_0 , previamente mencionado, el cual contribuye a la energía máxima de absorción de la TC (ν_{max} , ver definición en Sección A.2.8.2.). De esta manera, la curva de energía potencial para un sistema asimétrico toma la siguiente forma:



En base a la magnitud del acoplamiento electrónico entre el sitio donador y el sitio aceptor, se distinguen tres tipos de sistemas, de acuerdo a la clasificación de Robin - Day *et. al.*. En los sistemas pertenecientes a la *Clase I*, el acoplamiento es muy bajo y las propiedades son, esencialmente, las correspondientes a sitios separados, no interactuantes. De existir transferencia electrónica, ésta ocurre muy lentamente; consecuentemente, la intensidad de la banda de absorción es muy baja. Los sistemas pertenecientes a la *Clase II* ($0 < H_{ab} < \lambda/2$) presentan propiedades electrónicas y ópticas diferentes, sumadas a las preexistentes, pertenecientes a los sitios separados. Son sistemas con la carga localizada en uno de los sitios. Las bandas de TC son anchas ($\Delta\nu_{1/2} \geq 2000 \text{ cm}^{-1}$), de baja intensidad ($\epsilon_{\text{max}} \leq 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y dependientes del solvente. En el caso de los sistemas de *Clase III*, la interacción entre el sitio donador y el sitio aceptor es muy alta, de modo tal que el estado fundamental posee un único mínimo de energía, centrado en $X = 0.5$. Esta situación corresponde a un sistema delocalizado, para el cual se cumple que $H_{ab} \geq \lambda/2$. Las bandas de TC son angostas ($\Delta\nu_{1/2} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$), intensas ($\epsilon_{\text{max}} \geq 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e independientes del solvente. En estos casos, la energía de la banda de TC permite determinar, de manera directa, el parámetro H_{ab} , teniendo en cuenta que $H_{ab} = \frac{1}{2} \nu_{\text{max}}$.

Existe otra categoría de compuestos de valencia mixta, cuyo comportamiento presenta similitudes con el encontrado para sistemas localizados y, a la vez, delocalizados. En función de estos hallazgos, Demadis *et. al.* definió una nueva clase, conocida como *Clase II - III*,⁶ en alusión a este tipo de sistemas, cuyas propiedades están en el límite de la *Clase II* y la *Clase III*. En estos sistemas, si bien la carga no está completamente delocalizada, el proceso de intercambio electrónica ocurre a una velocidad tal que el solvente percibe un promedio de las dos posibles configuraciones electrónicas.

A.2.8.2.2. Aplicación del modelo a los sistemas dinucleares.

En la Sección 2.6 de este Capítulo se describieron e interpretaron las propiedades espectroscópicas de los dímeros **1** a **3**. En conjunto con la información experimental se analizó el origen de las TC observadas, haciendo uso de los diagramas de orbitales moleculares obtenidos mediante las optimizaciones de geometría de cada compuesto. De esta manera, en lo referente a las TCMM, se identificó el orbital donador y el orbital aceptor, ambos de simetría E, al igual que los orbitales π del cianuro puente, el cual actúa como

mediador en el proceso de TC. Aplicando el modelo de dos estados, es posible describir los dos estados diabáticos accesibles, mediante las siguientes funciones de onda:

$$\psi_a = \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$$

$$\psi_b = \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{II}}$$

En base a esta asignación, la función de onda ψ_a describe al estado con el electrón en el sitio donador (Ru); por el contrario, de acuerdo a la función de onda ψ_b , el electrón se encuentra en el sitio aceptor (Fe). De esta manera, el hamiltoniano correspondiente a estos sistemas queda descrito de la siguiente forma:

$$\hat{H}(\text{X}) = \begin{bmatrix} \lambda_a \text{X}^2 & H_{ab} \\ H_{ab} & \lambda_b (\text{X}-1)^2 + \Delta E_{ab} \end{bmatrix}$$

Tomando como referencia la distancia Ru - NC - Fe hallada para la familia de compuestos de fórmula $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-8}$ se fija $r_{ab} = 5 \text{ \AA}$. De esta forma, la matriz del momento de transición, expresada en la base de los estados diabáticos, toma la siguiente forma:

$$\hat{\mu}_{ab} = \begin{bmatrix} \mu_{aa} & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & \mu_{bb} \end{bmatrix}$$

Suponiendo bajo solapamiento entre el orbital donador y el orbital aceptor, $\mu_{ab} \sim 0^{10}$ y restando μ_{aa} de la diagonal, la matriz adopta la siguiente forma:

$$\hat{\mu}_{ab} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{ab} \end{bmatrix}$$

donde: $\Delta\mu_{ab} = e r_{ab}$ corresponde al momento dipolar generado al transferirse un electrón desde el orbital donador al orbital aceptor, en la descripción diabática, a lo largo de la

distancia r_{ab} . Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Stark, para algunos compuestos de valencia mixta, puenteados por cianuro, indican que la distancia r_{ab} es inferior a la separación geométrica entre ambos centros metálicos¹¹. Sin embargo, en el límite de baja interacción, r_{ab} puede aproximarse a la distancia geométrica entre ambos centros. De esta manera, la matriz resultante es la que se presenta a continuación:

$$\hat{\mu}_{ab} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 5 \end{bmatrix} / e\text{\AA}$$

Vale destacar que, para el eje asociado a la coordenada de reacción, se define a $X_a = 0$ (coordenada correspondiente al estado diabático descrito por ψ_a) y $X_b = 5$ ((coordenada correspondiente al estado diabático descrito por ψ_b)). De esta forma, para simular el espectro experimental resulta necesario ajustar los parámetros ΔE , λ_a , λ_b y H_{ab} , siendo ΔE la diferencia de energía entre los estados diabáticos descritos por ψ_a y ψ_b .

El ajuste de los perfiles de las bandas de TCMM se llevó a cabo utilizando rutinas desarrolladas por el Dr. L. D. Slep, con el programa MatLab 7.0 R14. El principio de funcionamiento de las mismas consiste en la obtención de los valores para las energías y los momentos de transición asociados a los procesos de TC, a partir de la diagonalización numérica de las correspondientes matrices, para cada punto de la coordenada de reacción X . Esto da como resultante un espectro de absorción de líneas, el cual es posible transformar en bandas por convolución de funciones gaussianas, centradas en la energía de dichas líneas, con área proporcional al momento de transición al cuadrado de estas líneas y con un ancho pre establecido. Minimizando la diferencia de cuadrados entre la banda experimental y la simulación de la misma, ajustando los parámetros del modelo y poniendo en práctica un algoritmo basado en el método simplex, se obtienen los ajustes finales.

Los resultados arrojados por esta rutina (espectros simulados y curvas de energía potencial) pueden graficarse mediante el programa de Matlab o bien a través algún otro programa que funcione a tal efecto. Los coeficientes de mezcla (c_a / c_b) se obtienen de los autovectores que diagonalizan el hamiltoniano diabático.

. Referencias.

1. Kaim, W.; Fiedler, J., *Chem.Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 3373.
2. Alborés, P. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
3. Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; 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.; Pettersson, 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, E. J.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; 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. J.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. B.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowsky, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Y., P. C.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision A1*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA., **2003**.
4. Hush, N. S., *Prog. Inorg. Chem.*, **1967** *8*, 391
5. Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N., *Chem.Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 168.
6. Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2655.
7. D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R., *Chem.Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 424.
8. Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10595.
9. Solomon, E.; Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy 2*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
10. Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N., *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **1994**, *82*, 47.
11. Vance, F. W.; Slone, R. V.; Stern, C. L.; Hupp, J. T., *Chem. Phys.*, **2000**, *253*, 313.

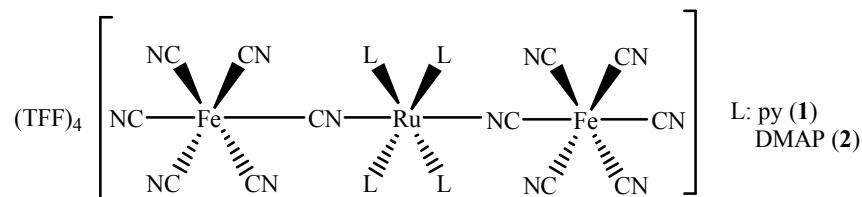
Capítulo 3.

3.1. Introducción.

En la tesis del Dr. Albores se exploraron y analizaron las propiedades estructurales, electroquímicas y espectroscópicas de los compuestos trinucleares, de fórmula $(TFF)_4[(CN)_5Fe^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5]$,¹ Los resultados obtenidos para estos sistemas revelan un incremento en el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos, a medida que aumenta la basicidad de los ligandos piridínicos. Aún así, estos compuestos presentan un comportamiento característico de los sistemas pertenecientes a la *Clase II*, según la clasificación de Robin - Day.

En este capítulo se ampliará la información espectroscópica, estudiando el comportamiento de estos sistemas en la región del infrarrojo, no explorada hasta el presente. Para ello, se hace uso de la técnica de espectroelectroquímica, a partir de la cual es posible determinar los espectros correspondientes a las distintas configuraciones electrónicas de estos compuestos.

En este caso, se estudiará el comportamiento espectroscópico de los sistemas trinucleares, para los que L es piridina (1) o 4-dimetilaminpiridina (2).



La síntesis de estos compuestos puede encararse tal como está informado en literatura,² o bien, haciendo uso de los compuestos dinucleares, descritos en el Capítulo 2 de este trabajo. La gran versatilidad de estos últimos permite emplearlos para preparar sistemas trinucleares, simétricos o asimétricos,³ por sustitución del ligando L *trans*, por algún otro hexacianometalato(III).

El análisis de los resultados obtenidos en este capítulo será tomado como punto de partida para comprender las propiedades de los sistemas trinucleares conteniendo osmio, las cuales serán descriptas y analizadas en el Capítulo 4.

3.2. Propiedades electroquímicas.

Las propiedades electroquímicas de estos compuestos trinucleares, en diferentes solventes, han sido estudiadas previamente, en la tesis del Dr. Albores.^{1, 2} A continuación, se resumen los aspectos más relevantes de estos resultados. En la Figura 1 se presentan las voltametrías cíclicas, medidas en acetonitrilo y metanol, y en la Tabla 1 se listan los potenciales redox de las cuplas correspondientes a los compuestos **1** y **2**.

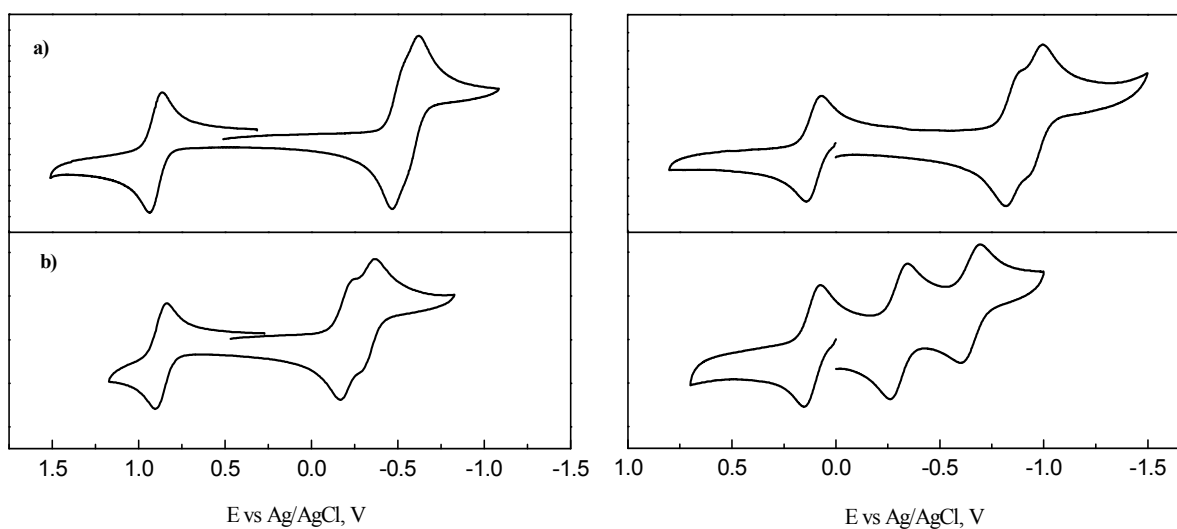


Figura 1: Voltametrías cíclicas de los compuestos **1** (izquierda) y **2** (derecha), medidas en acetonitrilo (arriba) y metanol (abajo). Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Tabla 1: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II), de los compuestos trinucleares **1** y **2**.

Compuesto	Solvente	$E_{1/2}(Ru)/V$ ($\Delta E_p/mV$)	$E_{1/2}(Fe)/V$ ($\Delta E_p/mV$)	
1 , ²	Acetonitrilo	0.90 (70)	-0.60 (70)	-0.69 (50)
	Metanol	0.87 (80)	-0.19 (70)	-0.31 (70)
2 , ⁴	Acetonitrilo	0.21 (75)	-0.73 (70)	-0.84 (70)
	Metanol	0.20 (80)	-0.21 (85)	-0.56 (90)

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero
 $[Ru(DMAP)_4\{\mu\text{-NC}Fe(CN)_5\}_2]^{2+}$.

El comportamiento electroquímico de ambos compuestos muestra que las cuplas Ru(III)/(II) y Fe(III)/(II) son reversibles.

La cupla Ru(III)/(II) se observa a potenciales anódicos y no muestra dependencia con la naturaleza (NA) del solvente. Por el contrario, la basicidad de los ligandos coordinados al ion rutenio influye significativamente en la magnitud de los $E_{1/2}$ correspondientes a esta cupla. Este mismo comportamiento ha sido observado en el caso de los dímeros.

Por el contrario, las cuplas Fe(III)/(II) muestran una fuerte dependencia con la capacidad aceptora del solvente. En el caso del compuesto **2**, se observa que al aumentar el NA del solvente, los valores obtenidos para ambas cuplas se desplazan hacia potenciales más anódicos (acetonitrilo: -0.73 y -0.84 V, constante de comproporción, $K_c = 10^{1.9}$; metanol: -0.21 y -0.56 V, constante de comproporción, $K_c = 10^{5.9}$). Al mismo tiempo, se observa un aumento en la magnitud del desdoblamiento ($\Delta E_{1/2}^{Fe-Fe}$) de las señales correspondientes a estas cuplas (metanol: 350 mV; acetonitrilo: 110 mV). Estos resultados son consistentes con el comportamiento electroquímico de la familia de compuestos de fórmula $(TFF)_4[(CN)_5Fe^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5]^2$ y los mismos indican un aumento en la comunicación electrónica entre los iones hierro, al incrementar el NA del solvente de trabajo. En el caso del ligando DMAP, el $\Delta E_{1/2}^{Fe-Fe}$ observado, en metanol, es mayor que el encontrado para los trímeros conteniendo L piridina, 4-terbutilpiridina y 4-metoxipiridina. Este resultado está en acuerdo con la tendencia observada para esta familia de compuestos, la cual muestra un incremento en la comunicación electrónica entre los centros metálicos, al aumentar la basicidad de los ligandos piridínicos.

3.3. Propiedades espectroscópicas.

3.3.1. Propiedades espectroscópicas de las especies $(TFF)_4[(CN)_5Fe^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5]$ (1 y 2).

El comportamiento espectroscópico de los sistemas **1** y **2**, en la región del visible - infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), también ha sido estudiado en la tesis del Dr. Albores. En esta sección se destacan los aspectos más sobresalientes.

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero
 $[Ru(DMAP)_4(\mu-NC)Fe(CN)_5]_2F^-$.

En la Figura 2 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos **1** y **2**, en acetonitrilo y metanol, y en la Tabla 2 se informan las energías y asignaciones de las distintas transiciones electrónicas.

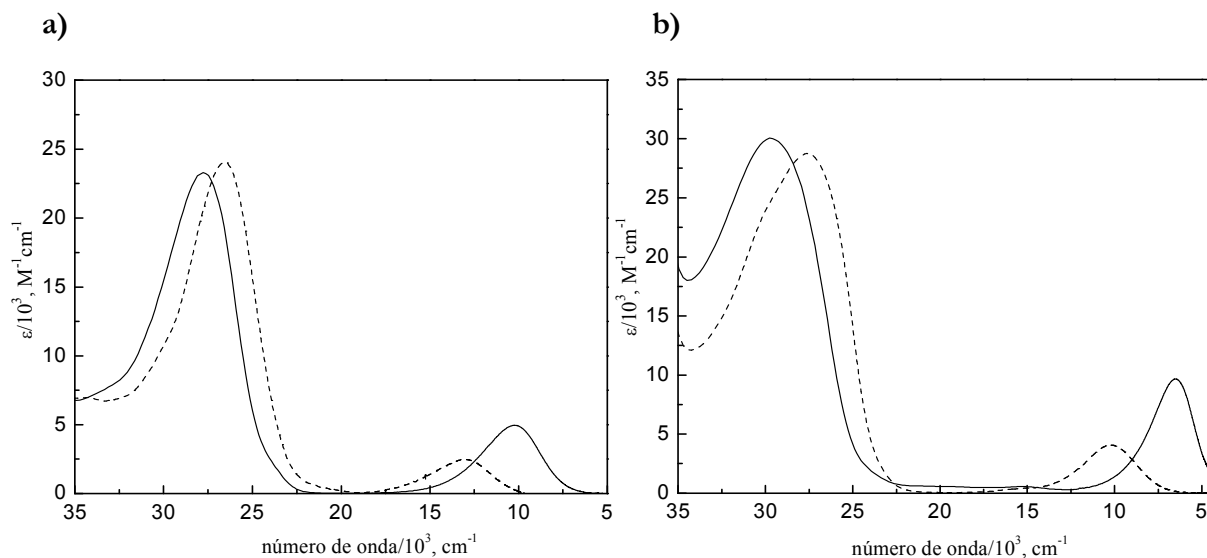


Figura 2: Espectros electrónicos de los compuestos (a) **1** y (b) **2**, medidos en acetonitrilo (trazo punteado) y metanol (trazo continuo).

Tabla 2: Datos espectroscópicos de los compuestos **1** y **2**, en acetonitrilo y metanol.

Compuesto	Solvente	TC	Asignación
		$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
1 , 2	Acetonitrilo	26.8 (21.7)	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*_{DMAP}$
		13.1 (2.5)	$d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$
	Metanol	27.8 (23.3)	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*_{DMAP}$
		10.2 (4.9)	$d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$
2 , 4	Acetonitrilo	31.9 (27.6)	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*_{DMAP}$
		9.9 (4.4)	$d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$
	Metanol	29.8 (32.4)	$d_{\pi}Ru^{II} - \pi^*_{DMAP}$
		6.5 (10.2)	$d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$

En términos generales, el patrón de bandas correspondiente al compuesto **2** es muy similar al observado para el complejo **1** e incluso para la familia de compuestos trinucleares $(TFF)_4[(CN)_5Fe^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5]$.^{1,2}

Sin embargo, el análisis de la banda de TCMM del compuesto **2**, realizado mediante un modelo de tres estados, basado en el formalismo de Mulliken - Hush,³ arroja un valor del parámetro de acoplamiento electrónico H_{ab} de 1400 cm^{-1} , en metanol. Este resultado es mayor que los valores encontrados para otros compuestos trinucleares puenteados por cianuro,⁵ lo cual indica un aumento en el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos de este trímero.

Para completar esta información, en este trabajo se midieron los espectros infrarrojo de estos compuestos, en solución de acetonitrilo y metanol. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3 y en la Tabla 3 se listan las energías y asignaciones de las bandas observadas.

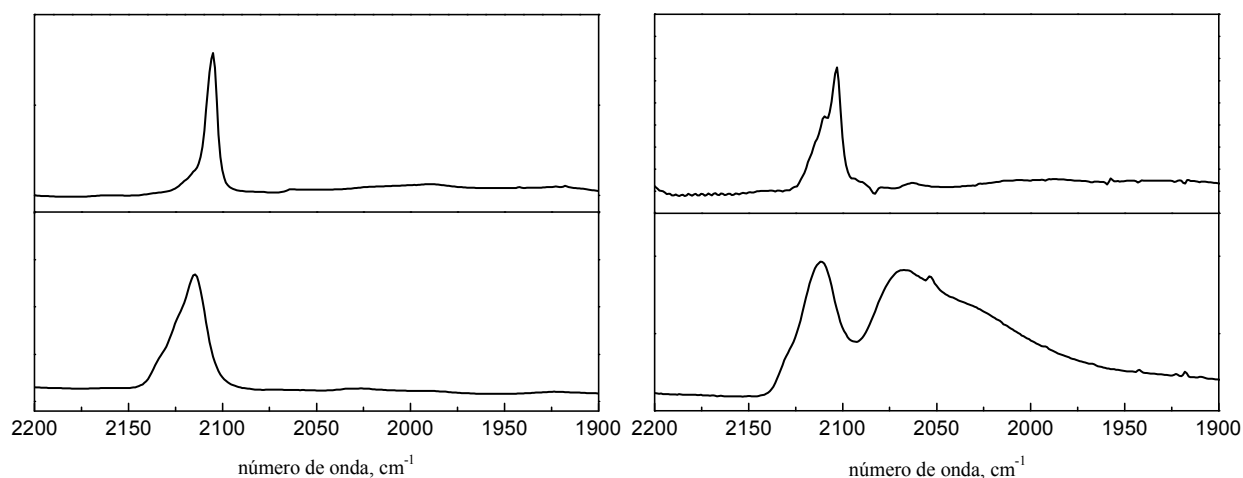


Figura 3: Espectros IR de los compuestos **1** (izquierda) y **2** (derecha), medidos en acetonitrilo (arriba) y metanol (abajo).

Tabla 3: Datos espectroscópicos de los compuestos **1** y **2**, en la región del IR. Solvente: acetonitrilo y metanol.

Compuesto	Solvente	ν_{max} , cm^{-1}	Asignación
1	Acetonitrilo	2105	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	Metanol	2114	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
2	Acetonitrilo	2103	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	Metanol	2111	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
		2070	$\nu_{CN-ptc} (Ru - NC - Fe)$

Los espectros de ambos compuestos muestran la presencia de una banda centrada en el rango 2103 - 2114 cm^{-1} , dependiendo de la naturaleza del solvente. La misma está asociada a la suma de modos normales de estiramiento de los ligandos cianuro, coordinados a un ion hierro, en el fragmento $\{Fe^{III}(CN)_6\}$.⁶ Estas vibraciones resultan sensibles a la identidad del solvente, a la basicidad del ligando piridínico, coordinado al ion rutenio, y al estado redox de los centros metálicos.

En acetonitrilo, esta banda se encuentra a menores energías, en relación a lo observado en metanol. En ambos compuestos, la energía de esta banda confirma la presencia de ligandos cianuro coordinados a centros de Fe(III).

Al sustituir el ligando piridina (en **1**) por un ligando más básico, como la DMAP (en **2**), se observa un corrimiento de esta banda hacia menores energías. Al mismo tiempo, el espectro en metanol del compuesto **2** muestra una banda adicional, ancha e intensa, centrada en 2070 cm^{-1} , la cual está ausente en el espectro de la especie **1**, en el mismo solvente. Esta banda es asignada al ligando cianuro puente, tal como se discutió en el Capítulo 2, para los sistemas dinucleares. Existen distintas fuentes en literatura, en las que se informa que esta banda puede estar significativamente desplazada hacia menores energías, en presencia de un sistema con interacciones donador - aceptor moderadas a intensas;^{5, 7-12} al mismo tiempo, la misma puede ensancharse e intensificarse. En respuesta a estas observaciones, se ha sugerido que la intensificación de esta señal es debida al acoplamiento de estados vibracionales y electrónicos,⁸ indicando la participación del ligando puente en el proceso de TC entre el sitio donador y el sitio aceptor. Esto no es de sorprender, teniendo en cuenta que esta señal sólo aparece en el

espectro del compuesto **2**, en metanol, en donde el fragmento donador, conteniendo DMAP, es más rico en electrones (en relación al compuesto **1**) y el solvente es más aceptor (en relación a acetonitrilo). Ambos factores promueven un aumento en la interacción entre el sitio donador, Ru(II), y el sitio aceptor, Fe(III), en relación a lo observado para el sistema **1**. Como consecuencia de ello, la vibración C-N del cianuro puente se acopla al proceso de TC, ganando intensidad con respecto a las demás señales de estiramiento C-N, puramente vibracionales.

3.3.2. Propiedades espectroscópicas de las especies oxidadas $(TFF)_3[(CN)_5Fe^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{III}(L)_4(\mu\text{-NC})Fe^{III}(CN)_5]$ (**1^{ox}** y **2^{ox}**), en la región visible - NIR.

En comportamiento espectroscópico de las especies oxidadas, también, ha sido descrito e interpretado previamente. En la Figura 4 se presentan los espectros correspondientes a las especies **1^{ox}** y **2^{ox}** y en la Tabla 4 se informan las energías y asignaciones de las bandas observadas.

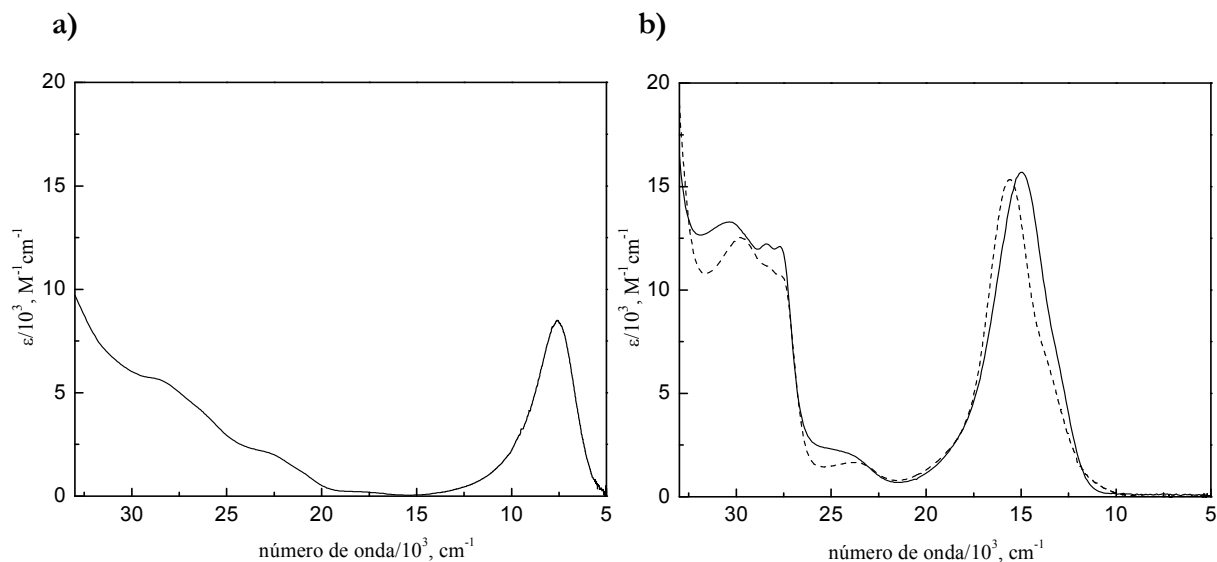


Figura 4: Espectros electrónicos de las especies (a) **1^{ox}**, en acetonitrilo, y (b) **2^{ox}**, en acetonitrilo (trazo punteado) y metanol (trazo continuo).

Tabla 4: Datos espectroscópicos de las especies 1^{ox} y 2^{ox} , en acetonitrilo y metanol.

Compuesto	Solvente	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
1^{ox}	Acetonitrilo	21.1 (1.2)/22.7 (2.1)	$\pi_{CN} - d_{\pi}Fe^{III}$
		7.6 (8.5)	$\pi_{CN_{pte}} - d_{\pi}Ru^{III}$
2^{ox}	Acetonitrilo	23.7 (1.7)	$\pi_{CN} - d_{\pi}Fe^{III}$
		15.6 (15.3)	$\pi_{DMAP} - d_{\pi}Ru^{III}$
		13.5 (hombro)	$\pi_{DMAP} - d_{\pi}Ru^{III}$
	Metanol	24.4 (2.2)	$\pi_{CN} - d_{\pi}Fe^{III}$
		15.0 (15.7)	$\pi_{DMAP} - d_{\pi}Ru^{III}$
		13.2 (7.1)	$\pi_{DMAP} - d_{\pi}Ru^{III}$

En términos generales, la espectroscopía de estos compuestos está dominada por bandas de TCLM y no se observan bandas de TCML y TCMM, en las regiones donde habitualmente aparecen estas transiciones electrónicas.

Ambos compuestos presentan bandas en la región $21.1 - 24.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, cuyo patrón se asemeja al observado en el espectro del haxacianoferrato (III).¹³ Las mismas son asignadas a TCLM, de naturaleza $\pi_{CN} - d_{\pi}Fe^{III}$.

La espectroscopía de la especie 1^{ox} ha sido discutida sólo en solución acuosa.¹ Se observa que, en acetonitrilo, el patrón de bandas es similar, exceptuando las energías e intensidades de las mismas. La banda intensa, centrada en $7.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a una TCML, desde el cianuro puente al ion $Ru(III)$, en analogía a lo observado en solución acuosa.^{1,2}

El espectro de la especie 2^{ox} presenta una banda intensa, centrada en el rango $13.0 - 16.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, cuya energía y perfil muestran similitudes con la banda de TCLM, de carácter $\pi_{DMAP}^* - d_{\pi}Ru^{III}$. Esta banda surge como consecuencia de la mayor capacidad π - donora del ligando DMAP y es responsable de la coloración azulada de esta especie. Este tipo de transición ha sido observada en los espectros electrónicos de otros compuestos conteniendo el motivo $\{Ru^{III}\text{-DMAP}\}$,^{14, 15} incluyendo el monómero $[Ru^{III}(DMAP)_6]^{3+}$,¹⁶ cuyas propiedades espectroscópicas han sido previamente descriptas en el Capítulo 1.

A mayores energías, centrada en el rango $29.8 - 30.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, se observa una banda

intensa y angosta, superpuesta con otras bandas, la cual puede corresponder a otra TCLM, de naturaleza $\pi^*_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, en este caso, desde otro orbital π de las DMAP al orbital semilleno d_{π} del ion $\text{Ru}(\text{III})^1$. Prácticamente superpuesta con este banda se encuentra otra, de naturaleza $\pi - \pi^*_{\text{DMAP}}$, centrada en el rango $27.6 - 28.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. La espectroscopía infrarrojo de estas especies será discutida a continuación.

3.3.3. Propiedades espectroscópicas de las especies de valencia mixta y las especies completamente oxidadas y reducidas ($1^{\text{ox}}/1^{\text{red}}/1^{\text{red2}}$ y $2^{\text{ox}}/2^{\text{red}}/2^{\text{red2}}$).

Hasta el presente, sólo se disponía de información espectroscópica en la región visible - NIR, en agua y metanol. En este trabajo, mediante la técnica de espectroelectroquímica fue posible generar, por electrólisis controlada, las especies de valencia mixta, así como las especies completamente oxidadas y reducidas de ambos sistemas y estudiar sus propiedades espectroscópicas en un amplio rango del espectro, abarcando la región del visible - NIR- IR, en solución de acetonitrilo y metanol. A continuación se describen los resultados obtenidos para cada sistema.

3.3.3.1. Sistema [Fe-Ru(py)₄-Fe] (1).

3.3.3.1.1. Determinaciones en acetonitrilo.

En la Figura 5 se presentan las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos de reducción por uno y dos electrones, del compuesto **1**, en la región del visible - NIR, en acetonitrilo.

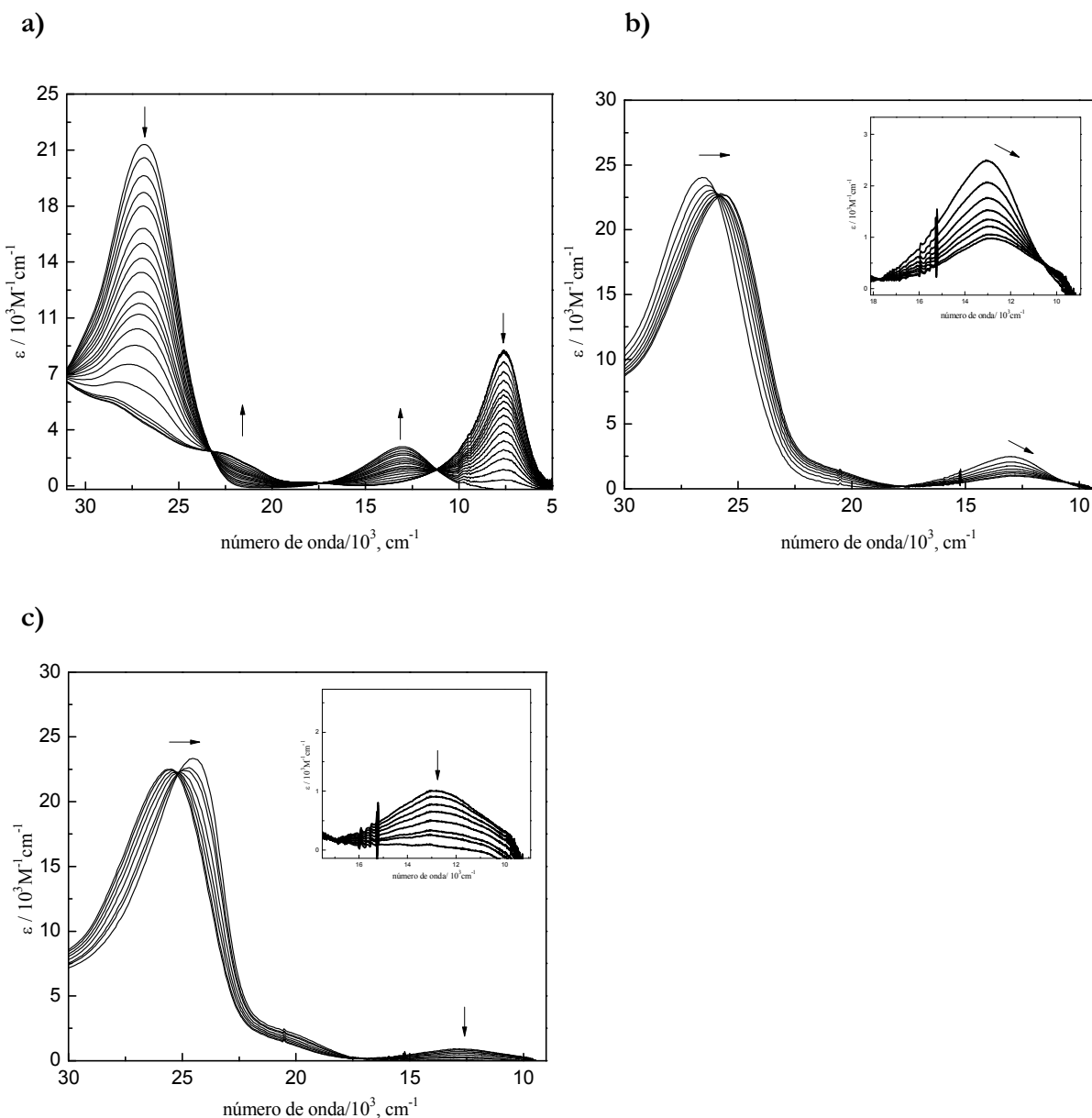


Figura 5: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **1**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (**1^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**1^{red}**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (**1^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada.

La espectroelectroquímica correspondiente al proceso de oxidación da lugar a la especie **1^{ox}**, cuyo espectro ya ha sido interpretado previamente.²

La espectroelectroquímica correspondiente al primer proceso de reducción muestra un desplazamiento de la banda de TCML ($d_{\pi}Ru^{II} - \pi_{py}^{*}$), centrada en $26.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, hacia menores energías. Esto es consistente con el incremento en la capacidad π donora de los orbitales $d\pi$ del hierro, lo cual provoca un aumento en la densidad electrónica sobre los cianuros puente y, por consiguiente, una mayor repulsión con los orbitales $d\pi$ llenos del ion rutenio. Consecuentemente, los orbitales $d_{\pi}Ru^{II}$ se desestabilizan en energía, provocando el desplazamiento de la banda de TCML hacia menores energías, tal como se observa en el espectro experimental.

En la región del NIR, la banda de TCMM ($d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$) de la especie **1**, centrada en $13.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, es reemplazada por una nueva banda de TCMM, centrada en $12.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, la cual presenta un hombro en $10.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. En este caso, hay dos centros metálicos con capacidad donora y un centro metálico aceptor. Debido al bajo NA de este solvente (en el que la mezcla entre los centros metálicos es moderada a baja), es posible suponer que la banda de $TCMM_{Ru-Fe}$ no se modifica significativamente en energía, en relación a lo encontrado para la especie **1**. Como consecuencia de ello, es posible asignar la banda a menores energías, a la $TCMM_{Fe-Fe}$ remota. De esta manera, la banda observada es la convolución de las transiciones electrónicas de naturaleza $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$ y $d_{\pi}Fe^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$. Vale destacar que el corrimiento de la banda de $TCMM_{Ru-Fe}$ hacia menores energías es debido a que, en este caso, el ion Ru(II) es más rico en electrones, con respecto a la especie de partida, **1**.

El proceso de reducción por dos electrones genera la especie **1^{red2}**, cuyo espectro presenta una banda de TCML, centrada en $24.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, la cual está desplazada aún a menores energías con respecto a lo observado para **1^{red}**. Los orbitales $d_{\pi}Ru^{II}$ están aun más desestabilizados en energía en relación a **1^{red}**; ello justifica el corrimiento observado.

La misma técnica fue aplicada en la región del IR. En la Figura 6 se presentan las espectroelectroquímicas de los procesos de reducción de este compuesto, en acetonitrilo.

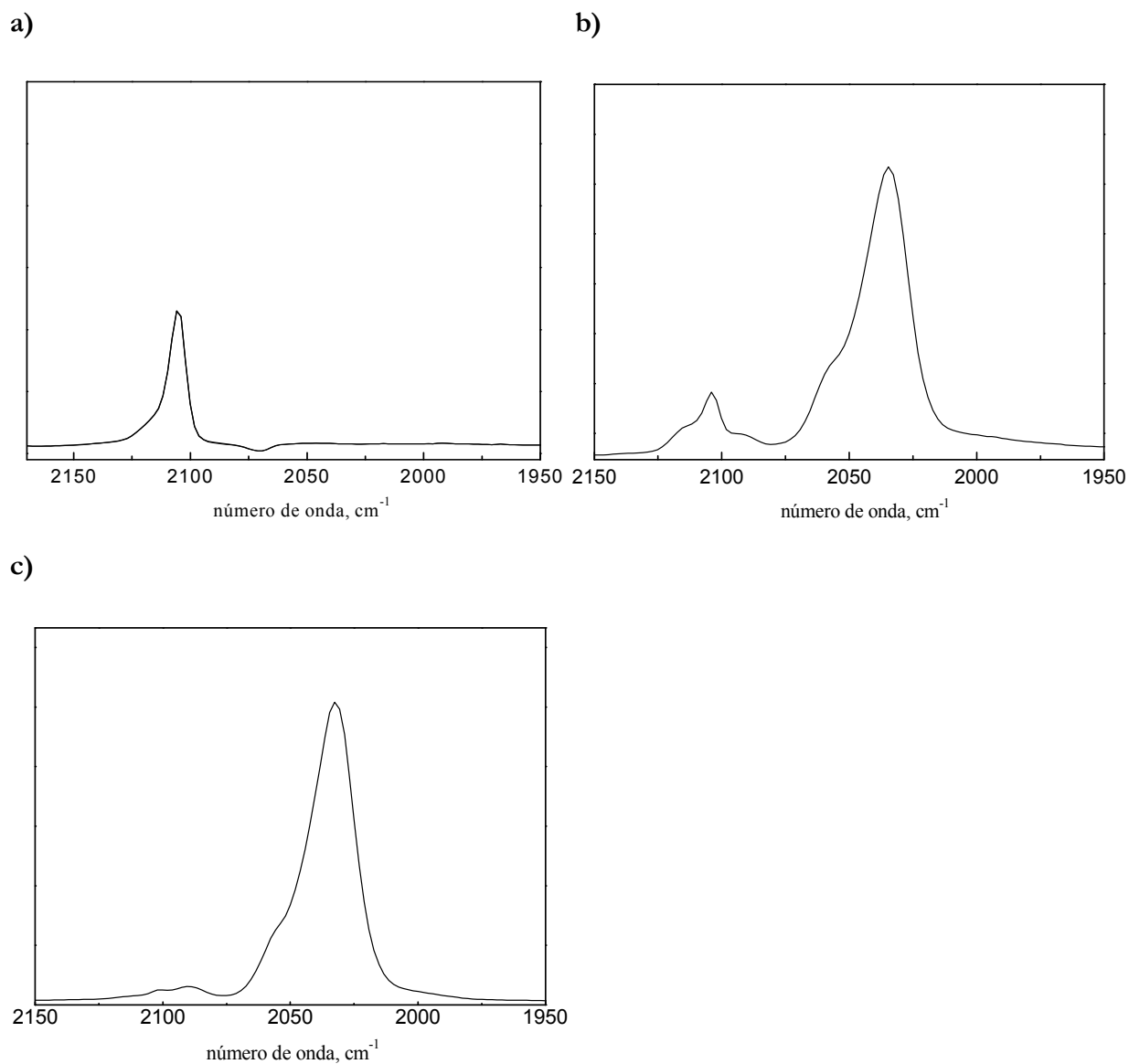


Figura 6: Espectros IR del compuesto **1**, obtenidos mediante espectroelectroquímica en acetonitrilo. (a) **1^{ox}**. (b) **1^{red}**. (c) **1^{red2}**.

El espectro infrarrojo de la especie 1^{ox} muestra una banda centrada en 2106 cm^{-1} , característica de los estiramientos C-N, del fragmento $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$.⁶

El espectro de la especie **1** ha sido discutido en la Sección 3.3.1. El mismo es muy similar al observado para la especie 1^{ox} , confirmando la presencia de un ion Fe(III).

Al reducir por un electrón a la especie **1**, la banda antes mencionada disminuye en intensidad (pero no desaparece), al tiempo que aparece una banda nueva, más intensa, centrada en 2035 cm^{-1} . Esta última es característica de los ligandos cianuro coordinados a un centro de Fe(II).⁶ Las diferencias en la intensidad son atribuibles a la mayor capacidad donora de los orbitales $d\pi$ del ion Fe(II) sobre los orbitales π_{CN}^* , con respecto a su forma oxidada, Fe(III). De esta manera, el espectro de esta especie es compatible con la configuración $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$.

Por último, los cambios espectrales al reducir por un electrón a la especie 1^{red} , para dar lugar a 1^{red2} , muestran la desaparición total de la banda centrada en 2105 cm^{-1} , mientras que gana intensidad la banda centrada en 2032 cm^{-1} .

Al igual que en el caso de los dímeros de hierro, estudiados en el Capítulo 2, las propiedades espectroscópicas de los trímeros de fórmula general $(TFF)_4[(CN)_5Fe^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(L)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]$ (L: piridina, 4-terbutilpiridina y 4-metoxipiridina) indican que es posible modular la mezcla metal - metal, variando la capacidad aceptora (NA) del solvente de trabajo. Esto motivó a encarar las mediciones en metanol, solvente en el que el par rutenio - hierro presenta más mezcla que en acetonitrilo.

3.3.3.1.2. Determinaciones en metanol.

La espectroscopía de las especies **1**, 1^{red} y 1^{red2} , en metanol, ha sido analizada en la tesis del Dr. Albores. La Figura 7 resume los resultados obtenidos.

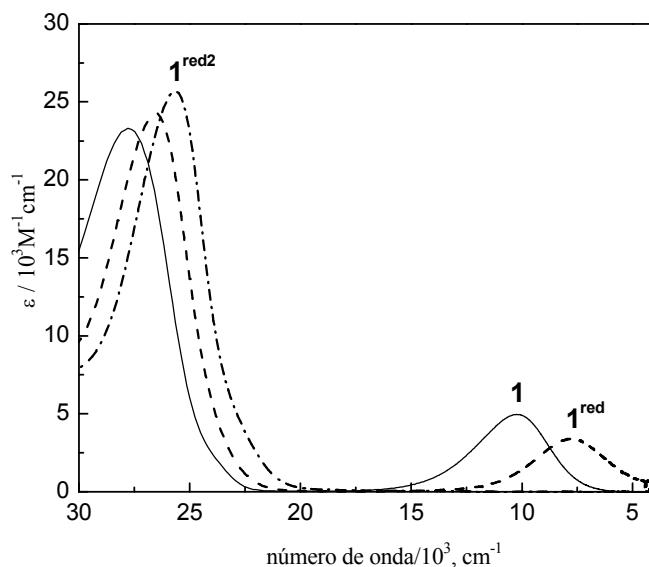


Figura 7: Espectros electrónicos de las especies **1**, **1^{red}** y **1^{red2}**, medidos en metanol.

El análisis de los espectros electrónicos² indica, en términos generales, que las distintas especies presentan un comportamiento característico de los sistemas de *Clase II* (carga localizada), de acuerdo a la clasificación de Robin- Day.

Ahora bien, ¿qué se observa en la región del infrarrojo? En la Figura 8 se presentan los procesos de reducción por uno y dos electrones, respectivamente.

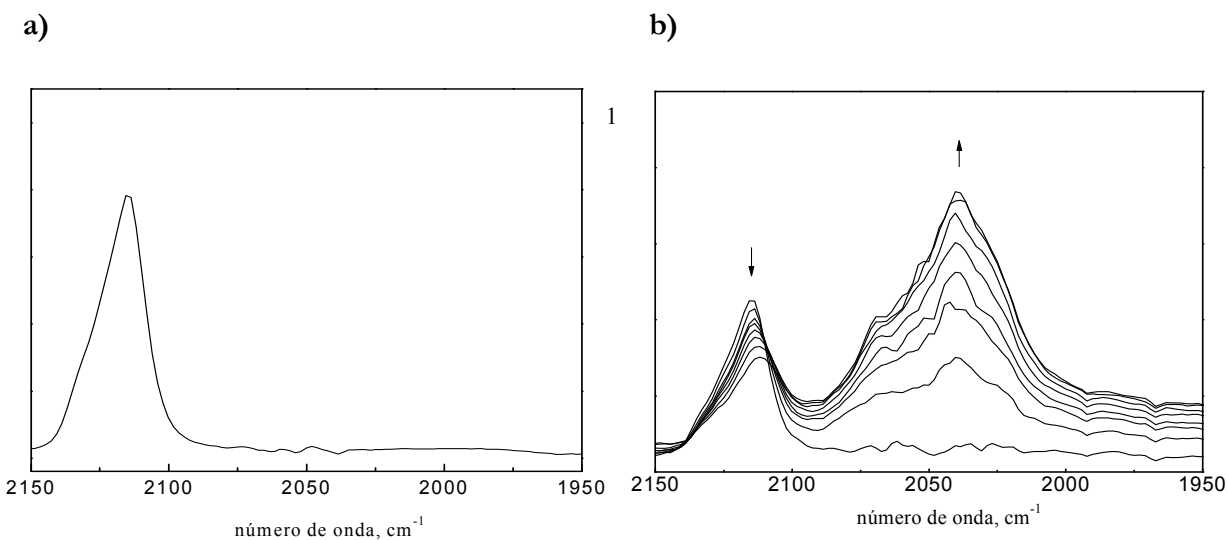


Figura 8: Ver epígrafe en la página siguiente.

c)

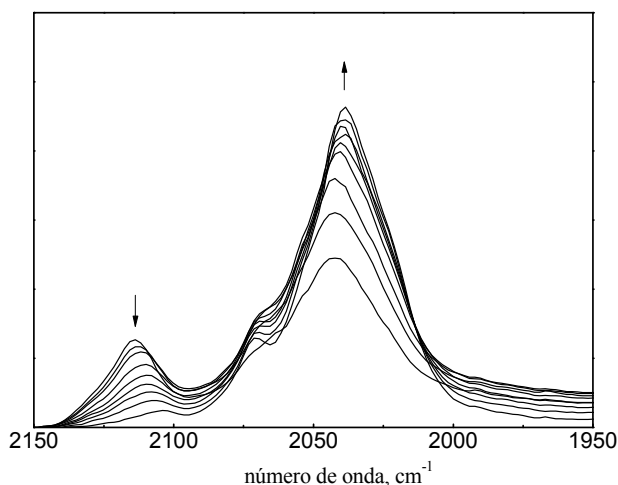


Figura 8: Espectroelectroquímica IR del compuesto **1**, medida en metanol. (a) Espectro de la especie oxidada $[Fe^{III}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{III}]$ (**1^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ (**1**) a $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ (**1^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ (**1^{red}**) a $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{II}]$ (**1^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada.

El comportamiento no dista significativamente de lo observado en acetonitrilo. El espectro de la especie **1** muestra una banda centrada en 2114 cm^{-1} , propia de los estiramientos C-N de ligandos cianuro coordinados a un centro de Fe(III). Lo mismo se observa en el espectro de la especie oxidada, **1^{ox}**. Dicha banda aparece desplazada hacia mayores energías, en metanol, dada la naturaleza más ácida de este solvente, en relación a acetonitrilo. El mismo comportamiento ha sido observado para los dímeros estudiados en el Capítulo 2.

Al reducir por un electrón se obtiene la especie **1^{red}**, cuyo espectro presenta dos señales, centradas en 2112 cm^{-1} y 2039 cm^{-1} , la primera asociada a un ion Fe(III) y la segunda, a un ion Fe(II). Al igual que en acetonitrilo, de acuerdo a las características de este espectro, es posible asociar esta especie a la configuración $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$.

La especie **1^{red2}** presenta el espectro característico de un sistema conteniendo el fragmento $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, con una señal centrada en 2039 cm^{-1} .

Todos estos resultados enriquecen la información disponible hasta el presente, acerca del comportamiento de este compuesto. A las conclusiones arribadas previamente,^{2,3} teniendo en cuenta parámetros que hacen uso de los resultados obtenidos en la región del visible - NIR, ahora se suman los cambios espectrales observados en la región del IR. Estos revelan marcadores propios de centros de Fe(III) y Fe(II), confirmando que es posible concluir que los resultados obtenidos para este sistema se ajustan a las características propias de los compuestos de *Clase II* (carga localizada).

3.3.3.2. Sistema $[Fe-Ru(DMAP)_4-Fe]$ (2).

3.3.3.2.1. Determinaciones en acetonitrilo.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el compuesto **1**, surge el siguiente interrogante: ¿cómo influye el cambio en la esfera de coordinación del ion rutenio, sustituyendo los ligandos piridina por 4-dimetilaminopiridina, un ligando con mayor carácter π - donador? Los resultados obtenidos para las espectroelectroquímicas determinadas en la región del visible - NIR, en acetonitrilo, se presentan en la Figura 9.

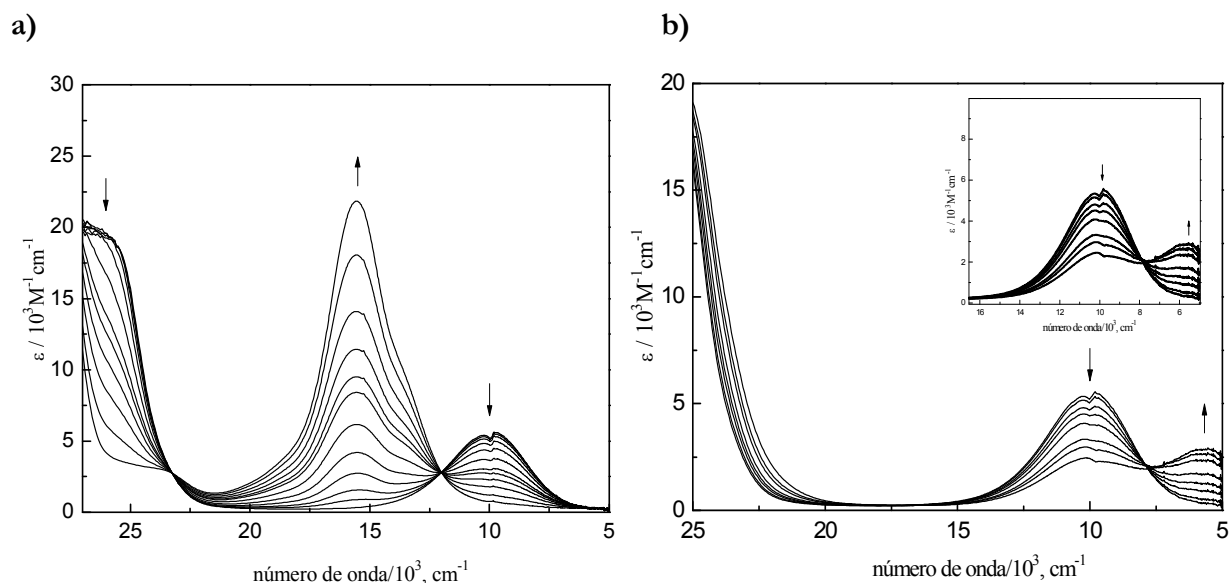


Figura 9: Ver epígrafe en la página siguiente.

c)

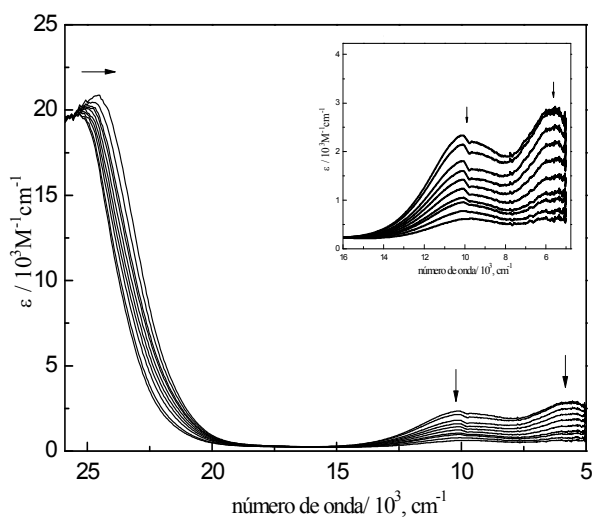


Figura 9: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **2**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (**2^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2^{red}**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (**2^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada.

Las propiedades espectroscópicas de las especies **2^{ox}** y **2**, en acetonitrilo, han sido discutidas previamente¹. Sin embargo, hasta el presente se desconocía el comportamiento de la especie de valencia mixta, **2^{red}**, en este solvente. Los cambios espectrales más interesantes, que ocurren al generar dicha especie, se dan en la región del NIR. Se observa que la banda de TCMM, centrada en $9.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la especie **2**, es reemplazada por dos bandas menos intensas, centradas en 10.0 y $5.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Por comparación con el espectro de la especie **2**, es posible concluir que la banda a mayores energías corresponde a la transición electrónica $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$; consecuentemente, la banda a menores energías está asociada a la transición remota, de naturaleza $d_{\pi}Fe^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$.

Estas bandas aparecen a menores energías, con respecto a lo observado para la especie **1^{red}**, lo cual indica que los orbitales d_{π} del par donador - aceptor se encuentran más cercanos en

energía. Esto no es de sorprender, teniendo en cuenta la naturaleza más donora del fragmento $\{Ru(DMAP)_4\}$, en relación a su análogo de piridina.

Por aplicación del modelo de tres estados, basado en el formalismo de M - H, es posible reproducir el perfil de esta banda doble, siguiendo el mismo procedimiento que el desarrollado para los sistemas de fórmula *trans*- $[L_4Ru\{\mu\text{-NC}Fe(CN)_5\}_2]^{5-}$ (con L piridina, 4-metoxipiridina y 4-terbutilpiridina) en metanol.³ Del ajuste de este espectro se obtienen los parámetros más relevantes, siendo estos: $\lambda_a = 7000\text{ cm}^{-1}$; $\lambda_b = 7100\text{ cm}^{-1}$; $\Delta E = 2300\text{ cm}^{-1}$ y $H_{ab} = 1600\text{ cm}^{-1}$ (se supuso nulo el acoplamiento entre los iones hierro). Se observa que el espectro simulado reproduce satisfactoriamente el perfil de la banda experimental (Figura 10). Mediante el ajuste de las bandas de TCMM es posible asignar la banda de menor energía a la transición $d_{\pi}Fe^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$, correspondiendo la banda a mayores energías a la transición $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$.

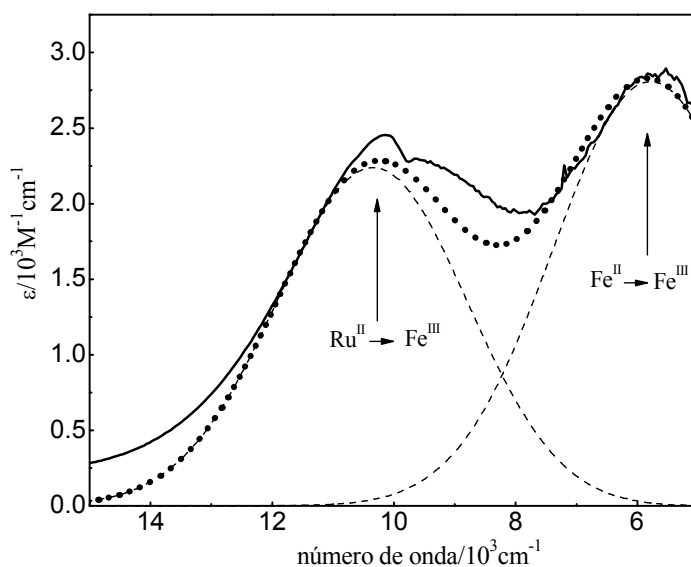


Figura 10: Espectro experimental (trazo continuo) y espectro simulado (trazo punteado) de la especie 2^{red} , en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas para realizar el fiteo.

El valor del parámetro de acoplamiento H_{ab} , de 1600 cm^{-1} , indica un mayor grado de mezcla entre los iones metálicos, en relación a lo determinado para la especie 1^{red} ($H_{ab} = 970\text{ cm}^{-1}$), así como el resto de los análogos, presentando piridinas menos básicas (L: 4-terbutilpiridina y 4-metoxipiridina),³ lo cual está en acuerdo con un incremento en la mezcla donador - aceptor, tal como fue señalado previamente. No obstante, la presencia de dos bandas

de TCMM resueltas entre sí, permite suponer que la configuración $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ es la que mejor describe a la especie analizada.

La reducción por dos electrones da lugar a la especie completamente reducida, 2^{red2} . Las bandas de TCMM de la especie 2^{red} desaparecen, lo cual resulta compatible con la configuración d^6 de bajo spin, que adoptan los iones $Fe(II)$, idéntica a la del ion $Co(III)$. En el Capítulo 2 se presentó un sistema dinuclear, conteniendo $Co(III)$, cuyo espectro electrónico tampoco presenta una banda de TCMM. De igual manera sucede con los complejos trinucleares, conteniendo este ion, como es el caso de los compuestos de fórmula $(TFF)_4[(CN)_5Fe^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-NC})Co^{III}(CN)_5]$ y $(TFF)_4[(CN)_5Co^{III}(\mu\text{-CN})Ru^{II}(L)_4(\mu\text{-NC})Co^{III}(CN)_5]$ (L: piridina, 4-dimetilaminopiridina).¹ La banda de TCML se desplaza hacia menores energías, en acuerdo con lo observado para todas las especies completamente reducidas, hasta aquí descritas.

Las determinaciones en la región del infrarrojo complementan los resultados hallados en la región del visible - NIR. En la Figura 11 se presentan los espectros correspondientes a los distintos procesos redox.

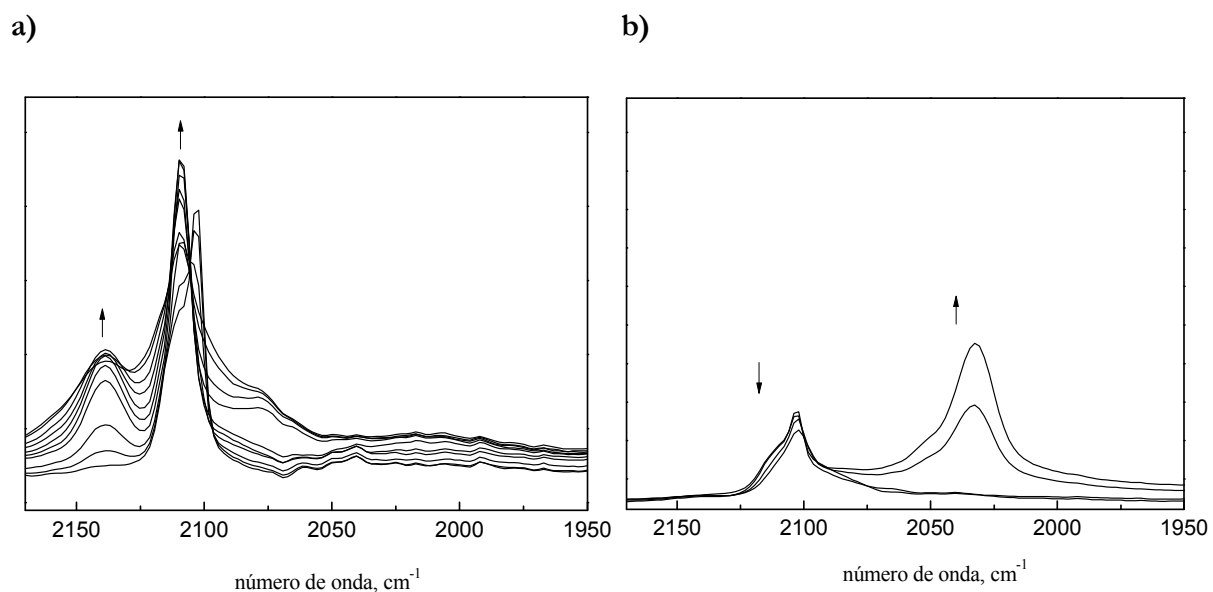


Figura 11: Ver epígrafe en la página siguiente.

c)

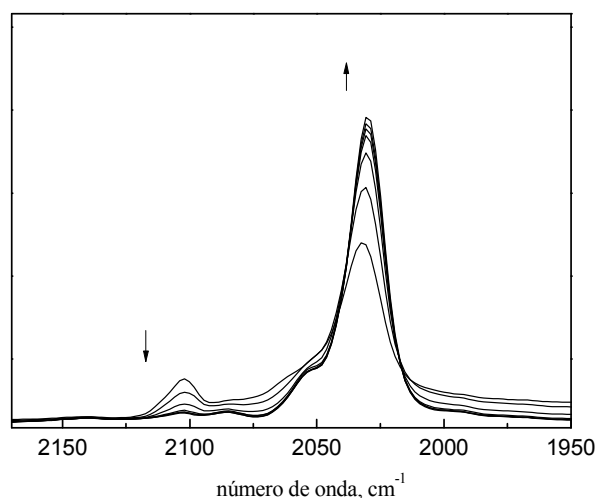


Figura 11: Spectroelectroquímica IR del compuesto **2**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{III}-Ru^{III}-Fe^{III}]$ (**2^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ (**2^{red}**) a $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$ (**2^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada.

El espectro de la especie oxidada, **2^{ox}**, muestra dos bandas, centradas en 2108 y 2138 cm^{-1} . La primera es asignada al estiramiento C-N, de los cianuros coordinados a un centro de Fe(III), mientras que la segunda se asigna al estiramiento C-N correspondiente a los cianuros puente. Esta última asignación está en acuerdo con lo observado en otros sistemas de valencia mixta, puenteados por cianuro, para los que también se observa la banda del cianuro puente a mayores energías.^{17, 18} La intensidad de esta banda es inferior con respecto a lo hallado para la especie **2**.

El espectro de la especie **2** muestra una banda centrada en 2103 cm^{-1} , asociada a la presencia de un centro de Fe(III). La misma está desplazada a menores energías, en relación a la especie oxidada, debido a la naturaleza más donora del ion Ru(II). Esto provoca un aumento en la retrodonación - π del ion Fe(III), sobre los orbitales π^* de los ligandos cianuro, dando lugar al fenómeno observado.

La reducción por un electrón provoca una disminución en la intensidad de la banda anteriormente descrita, al tiempo que aparece una nueva banda, en 2030 cm^{-1} , típica de un fragmento cianurado, conteniendo Fe(II). Este patrón de bandas confirma la configuración de valencia mixta, con carga localizada ($[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$), propuesta anteriormente, en base a lo observado en la región del visible - NIR.

El segundo proceso de reducción muestra la desaparición completa de la señal centrada en 2103 cm^{-1} (en acuerdo con la ausencia de iones Fe(III)) y la intensificación de la señal centrada en 2030 cm^{-1} , consistente con la formación de la especie completamente reducida, $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{II}]$.

3.3.3.2.2. Determinaciones en metanol.

Las propiedades espectroscópicas en metanol resultan significativamente diferentes a las observadas en el sistema **1**. Los espectros determinados en la región del visible - NIR fueron descriptos y analizados en la tesis del Dr. Albores. En esta sección, se resumen esos resultados y se explora el comportamiento espectroscópico en la región del infrarrojo.

En la Figura 12 se presentan los espectros electrónicos correspondientes a las especies **2**, **2^{red}** y **2^{red2}**. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos en la región del visible - NIR, para todas las especies analizadas en este Capítulo.

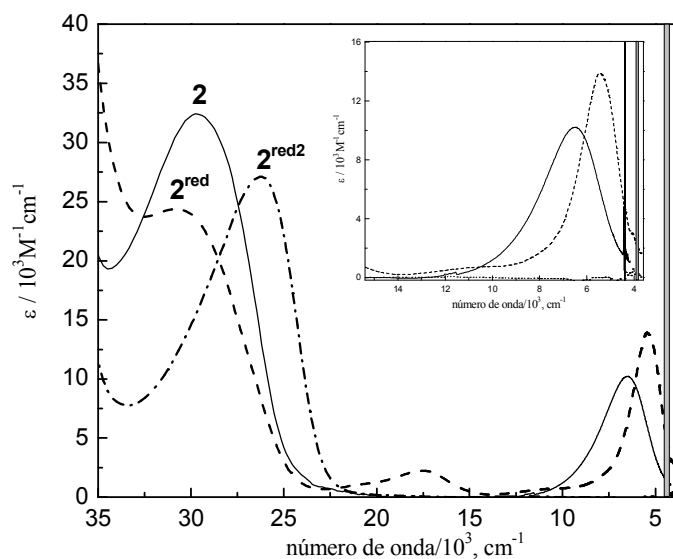


Figura 12: Espectros electrónicos de las especies **2**, **2^{red}** y **2^{red2}**, medidos en metanol.

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero

[Ru(DMAP)₄l'(μ-NC)Fe(CN)₅]₂]⁷⁺

Tabla 5: Datos espectroscópicos de la región visible - NIR, correspondientes a todas las especies analizadas en este Capítulo.

Compuesto	Solvente	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
1^{ox}	Acetonitrilo	21.1 (0.05)/22.5 (0.1) 7.6 (0.3)	$\pi_{\text{CN}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ $\pi_{\text{CNpte}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
1	¹ Acetonitrilo	26.8 (21.7) 13.1 (2.5)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{py}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	¹ Metanol	27.8 (23.3) 10.2 (4.9)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{py}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
1^{red}	Acetonitrilo	25.6 (22.7) 12.8 (1.0) 10.2 (0.4)(hombro)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{py}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	¹ Metanol	26.5 (24.2) 7.8 (3.4)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{py}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
1^{red2}	Acetonitrilo	24.4 (23.3)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{py}}$
	¹ Metanol	25.6 (25.7)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{py}}$
2^{ox}	¹ Acetonitrilo	15.6 (15.3) 13.5 (hombro)	$\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
	¹ Metanol	15.0 (15.7) 13.2 (7.1)	$\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
2	¹ Acetonitrilo	31.9 (27.6) 9.9 (4.4)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	¹ Metanol	29.8 (32.4) 6.5 (10.2)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
2^{red}	Acetonitrilo	25.6 (29.0) 10.0 (2.3) 5.5 (2.8)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	¹ Metanol	30.7 (24.4) 20.8 (1.1) 17.5 (2.2) 10.8 (0.7) 5.4 (13.7)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$ $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$ $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$ $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
2^{red2}	Acetonitrilo	24.4 (23.4)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$
	Metanol	26.2 (27.1)	$d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$

En la Sección 3.3.1. se destacaron los aspectos más relevantes acerca de las propiedades espectroscópicas de la especie **2**, en metanol.

La reducción por un electrón genera la especie, **2^{red}**, cuyo espectro muestra un desplazamiento de la banda de TCML hacia mayores energías ($29.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (**2**) vs. $30.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (**2^{red}**)). Este comportamiento es destacable, teniendo en cuenta que se contrapone a lo observado en el sistema **1** (así como los análogos conteniendo 4-terbutilpiridina y 4-metoxipiridina), para los cuales sus espectros indican un corrimiento de 1500 cm^{-1} hacia menores energías.

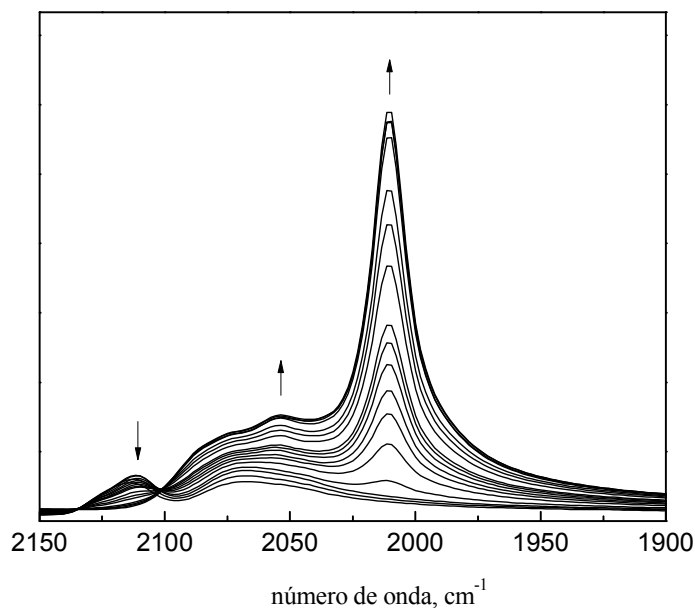
La región del NIR, característica de las TCMM, presenta dos bandas: una muy intensa, centrada en $5.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, y otra de menor intensidad, centrada en $10.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. La energía de esta última se asemeja a la encontrada para la TCMM, de naturaleza $d_{\pi}Fe^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$, en el espectro de la especie **1^{red}**, en metanol.² Esto último indica que la banda ubicada a menores energías está asociada a la transición electrónica de carácter $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$.

Las bandas centradas en el rango $17.5 - 20.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran en la región donde es esperable encontrar las transiciones electrónicas de carácter $\pi_{DMAP} - d_{\pi}Ru^{III}$. Sin embargo, en este caso, las mismas se encuentran desplazadas hacia mayores energías, en relación a lo observado para la especie oxidada **2^{ox}**. Es interesante notar que este tipo de bandas está ausente en los espectros electrónicos de la serie de trímeros de fórmula $[(CN)_5Fe^{II}(\mu-CN)Ru^{II}(L)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^{5-}$, incluyendo la especie **2^{red}**, en acetonitrilo, compuestos cuyo ion central presenta carácter de Ru(II).³

La presencia simultánea de las bandas de TCML y TCLM y el desplazamiento de las mismas hacia mayores energías, en relación a lo observado para las especies **2** y **2^{ox}**, respectivamente, en conjunto con las propiedades de la banda de TCMM $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$ (menor energía, mayor intensidad y menor ancho de banda a media altura, con respecto a lo hallado para la especie **2**) sugieren que el estado fundamental de esta especie puede describirse mediante una configuración electrónica intermedia entre $[Fe^{II}-Ru^{II}-Fe^{III}]$ y $[Fe^{II}-Ru^{III}-Fe^{II}]$.

Con el propósito de confirmar esta hipótesis, se determinaron los espectros de las distintas especies, en la región del infrarrojo (Figura 13). En la Tabla 6 se resumen los resultados obtenidos, para todas las especies analizadas en este capítulo.

a)



b)

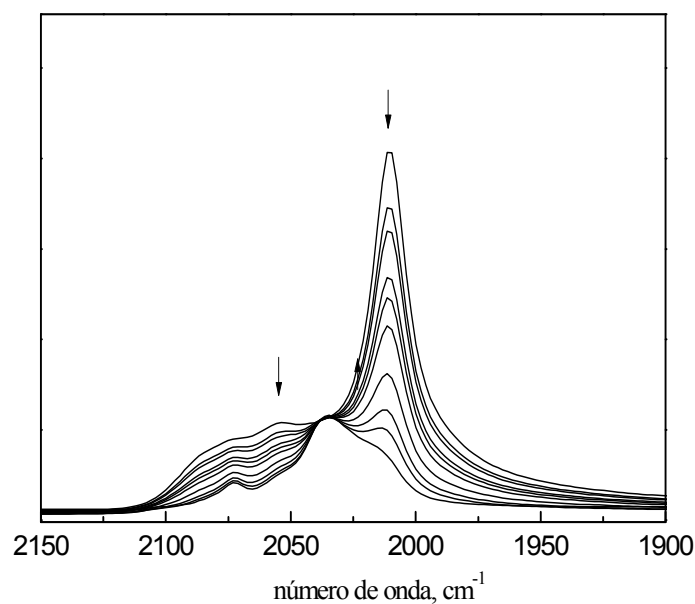


Figura 13: Espectroelectroquímica IR del compuesto **2**, medida en metanol. (a) Primera reducción por un electrón, $[Fe^{III}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ (**2**) a $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ (**2^{red}**). (b) Segunda reducción por un electrón, $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}]$ (**2^{red}**) a $[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{II}]$ (**2^{red2}**). La dirección de las flechas indica los cambios observados en las bandas, durante el proceso de electrólisis controlada.

Capítulo 3 - Estudio de las propiedades espectroscópicas del trímero
 $[Ru(DMAP)_4(\mu-NC)Fe(CN)_5]_2F^-$.

Tabla 6: Datos espectroscópicos de la región IR, correspondientes a todas las especies analizadas en este capítulo.

Compuesto	Solvente	ν_{max}, cm^{-1}	Asignación
1^{ox}	Acetonitrilo	2106	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	Metanol	2115	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
1	Acetonitrilo	2105	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	Metanol	2114	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
1^{red}	Acetonitrilo	2104	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
		2035	$\nu_{CN-} ([Fe^{II}(CN)_6]^{4+})$
	Metanol	2112	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
		2039	$\nu_{CN-} ([Fe^{II}(CN)_6]^{4+})$
1^{red2}	Acetonitrilo	2032	$\nu_{CN-} ([Fe^{II}(CN)_6]^{4+})$
	Metanol	2039	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
2^{ox}	Acetonitrilo	2138	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Fe)$
		2108	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	Metanol	2152	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Fe)$
		2117	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
2	Acetonitrilo	2103	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
		2088 (hombro)	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Fe)$
	Metanol	2111	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
		2070	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Fe)$
2^{red}	Acetonitrilo	2103	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
		2030	$\nu_{CN-} ([Fe^{II}(CN)_6]^{4+})$
	Metanol	2080	$\nu_{CN-} (Fe(II..5))$
		2055	$\nu_{CN-} (Fe(II..5))$
		2010	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Fe)$
2^{red2}	Acetonitrilo	2030	$\nu_{CN-} ([Fe^{II}(CN)_6]^{4+})$
		2055 (hombro)	
	Metanol	2070	
		2035	$\nu_{CN-} ([Fe^{II}(CN)_6]^{4+})$
		2015 (hombro)	

El espectro de la especie **2** cuenta con una señal en 2111 cm^{-1} , la cual indica la presencia de un centro de Fe(III). Al mismo tiempo, se observa una banda ancha, centrada en 2070 cm^{-1} . Esta banda está ausente en el espectro IR de la especie **1**. Dada la naturaleza más básica de la DMAP, lo cual promueve la mezcla en el fragmento Ru - NC - Fe, es posible suponer que esta banda está asociada al estiramiento C-N, correspondiente al ligando cianuro puente.

La reducción por un electrón de la especie **2** muestra la aparición de una nueva banda intensa, centrada en 2010 cm^{-1} , y la desaparición de la banda ubicada en 2111 cm^{-1} , con un isobéstico en 2096 cm^{-1} . Al mismo tiempo, se distinguen otras dos bandas anchas, centradas en 2080 y 2055 cm^{-1} .

Estos resultados resultan reveladores en lo referente a la estructura electrónica de la especie **2^{red}**. La desaparición de la banda centrada en 2110 cm^{-1} indica la ausencia de un ion Fe(III). Las señales centradas en el rango $2055 - 2080\text{ cm}^{-1}$ sugieren la presencia de un ion hierro con un estado redox intermedio entre Fe(II) y Fe(III). En este sentido, si la transferencia electrónica en el fragmento Ru - NC - Fe es rápida, debería de observarse una señal de estiramiento C-N, cuya energía promedie las energías asociadas a los centros de Fe(II) y Fe(III).

Estas bandas desaparecen al reducir por un electrón a la especie **2^{red}**. El espectro de la especie así generada, **2^{red2}**, presenta una señal menos intensa, centrada en 2035 cm^{-1} , característica de un fragmento conteniendo al ion Fe(II).

A partir de estas observaciones, resulta posible asignar la banda centrada en 2010 cm^{-1} , al estiramiento C-N del cianuro puente, la cual está intensificada debido a la interacción donador - aceptor, en el fragmento Ru - NC - Fe. Esta observación es compatible con la presencia de las transiciones de ¹TCML y ¹TCLM, que involucran al ion rutenio y que sugieren, para el mismo, un estado redox intermedio entre Ru(II) y Ru(III). Este resultado es consistente con un incremento en la interacción entre los centros metálicos, lo cual se manifiesta en la señal asociada al cianuro puente, el cual participa activamente en el proceso de TC.

Los resultados espectroscópicos observados para la especie de valencia mixta **2^{red}** son significativamente relevantes. Todos ellos sugieren que la mejor descripción del estado fundamental de esta especie consiste en la combinación de las configuraciones $Fe^{II}-(Ru^{II}-Fe^{III})$

y $Fe^{II}-(Ru^{III}-Fe^{II})$. Este comportamiento surge a resultas de la interacción entre los orbitales $d\pi$ del par rutenio - hierro, mediada por el ligando cianuro puente. Este resultado ilustra la capacidad del cianuro puente para promover una fuerte interacción entre los orbitales $d\pi$ de los metales, siendo la energía de ambos fragmentos prácticamente equivalente, gracias a la mayor capacidad donora de la DMAP, en relación al ligando análogo, piridina.

En la asignación anterior, se postula que un ion $Fe(II)$ no participa de la delocalización, presente entre el ion rutenio y el otro ion hierro terminal. Esto se basa principalmente en la banda centrada en $10.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, que presenta las características propias de una TCMM de un compuesto de *Clase II*, pues la delocalización no se extiende en todo el sistema. Es probable que este último adopte esta configuración para maximizar la interacción con el solvente.

- **Conclusiones.**

Los resultados obtenidos en la región del infrarrojo confirman el comportamiento localizado de las especies **1** y **1^{red}**, en metanol y acetonitrilo.

En lo referente al sistema **2**, éste presenta una mayor interacción metal - metal, en relación al compuesto **1**. No obstante, su comportamiento espectroscópico también está asociado a los sistemas de *Clase II*.

Por el contrario, para el sistema **2^{red}**, en metanol, las medidas en la región del visible - NIR sugerían un comportamiento más próximo al de los sistemas con carga delocalizada. Esta hipótesis fue confirmada a partir de las determinaciones realizadas en la región del infrarrojo, mediante las cuales es posible concluir que la mejor descripción para este sistema consiste en una configuración intermedia entre $Fe^{II}-(Ru^{II}-Fe^{III})$ y $Fe^{II}-(Ru^{III}-Fe^{II})$.

El análisis desarrollado en este capítulo servirá de herramienta para la comprensión de las propiedades espectroscópicas de los trímeros de osmio, las cuales serán descritas en el próximo capítulo.

. Referencias.

1. Alborés, P. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
2. Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6762.
3. Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10595.
4. Albores, P.; Baggio, R.; Rossi, M. B.; Hübner, R.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Baraldo, L. M., **No publicado aún**.
5. Pfennig, B. W.; Fritchman, V. A.; Hayman, K. A., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 255.
6. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, **1997**.
7. Sheng, T. L.; Vahrenkamp, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1198.
8. Macatangay, A. V.; Endicott, J. F., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 437.
9. Siddiqui, S.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3101.
10. Cutin, E. H.; Katz, N. E., *Polyhedron*, **1993**, *12*, 955.
11. Timpson, C. J. Tesis de Doctorado, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina, USA, **1995**.
12. Roncaroli, F.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1930.
13. Alexander, J. J.; Gray, H. B., *Journal of American Chemical Society*, **1968**, *90*, 4260.
14. Johnson, C. R.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2754.
15. Shepherd, R. E.; Hoq, M. F.; Hoblack, N.; Johnson, C. R., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3249.
16. Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Albores, P.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2416.
17. Forlano, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Della Védova, C. O., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *223*, 37.
18. Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2409.

Apéndice 3.

A.3. Parte Experimental.

A.3.1. Reactivos y Equipamiento.

El compuesto comercial hexafluorofosfato de N-tetrabutilamonio ((TBA)PF₆) fue empleado sin previa purificación.

Los compuestos (TFF)₄[(CN)₅Fe^{III}(μ-CN)Ru^{II}(py)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅] y (TFF)₄[(CN)₅Fe^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅] fueron sintetizados y purificados tal como se encuentran informados en literatura.^{1,2}

El tamiz molecular Sephadex LH - 20 fue provisto por Pharmacia Amersham. Las mediciones espectroscópicas y electroquímicas se realizaron empleando solventes orgánicos anhidros, adquiridos en Sigma - Aldrich. Los mismos fueron guardados en una caja de atmósfera inerte, MBraun Lab Master 130, rellena con nitrógeno. Los solventes empleados para síntesis y purificaciones fueron de calidad p.a.

Las aguas de hidratación fueron determinadas mediante termogravimetría, empleando un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu. Los análisis elementales fueron determinados empleando un equipo Carlo Erba 1108. Ambas determinaciones resultaron consistentes entre sí.

Los espectros UV - vis fueron medidos con un espectrofotómetro de doble haz, Shimadzu UV3100, en el rango 200 - 2700 nm. Los espectros IR fueron medidos en solución, empleando una celda con ventanas de CaF₂, de 3 cm de diámetro, y un espaciador de teflón, de 0.05 cm. Se utilizó un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las medidas de espectroelectroquímica en la región UV - vis - NIR - IR fueron realizadas utilizando una celda de cuarzo (OTTLE³, por sus siglas en inglés), con ventanas de CaF₂ de 20 x 40 mm de tamaño, con un paso óptico de 0.2 mm, aproximadamente, a la cual está adaptado un arreglo de tres electrodos (dos mallas de platino, a modo de electrodo de trabajo (0.25 mm²) y contraelectrodo (0.50 mm²), respectivamente., y un alambre de plata, a modo de electrodo de referencia). La celda está construida de modo tal de poder registrar los cambios espectrales únicamente en la zona en donde está situado el electrodo de trabajo.

Las soluciones de estos compuestos fueron electrolizadas mediante un potencióstato TEQ3.

A.3.2. Determinación de espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.

Estas medidas fueron realizadas haciendo uso de la celda OTTE, anteriormente descrita en la Sección A.3.1. Se prepararon soluciones 0.1 M de (TBA)PF₆ en acetonitrilo y metanol, ambos solventes anhidros. A cada una de ellas se agregó una cantidad conocida del compuesto a medir. Este procedimiento fue realizado dentro de la caja de atmósfera inerte.

Los espectros electrónicos correspondientes al rango UV - vis - NIR fueron medidos haciendo uso del espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV3100. Los espectros de infrarrojo fueron determinados en un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las soluciones fueron electrolizadas en una amplia ventana de potencial, mediante un potencióstato TEQ3. Se trabajó en el modo DC Amperometría, a partir del cual es posible electrolizar a un potencial constante, durante un tiempo determinado. Los espectros fueron registrados una vez que la corriente alcanzara un valor constante.

A.3.3. Modelo de tres estados para el ajuste de las bandas de TCMM.

Se empleó un modelo de tres estados desarrollado para la interpretación de los procesos de TCMM en estos sistemas trinucleares, el cual se encuentra detallado en literatura⁴.

. Referencias.

1. Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6762.
2. Alborés, P. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
3. Kaim, W.; Fiedler, J., *Chem.Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 3373.
4. Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10595.

Capítulo 4.

Parte I.

4.I.1. Introducción.

Habiendo estudiado el acoplamiento electrónico en el par rutenio - hierro, mediado por un cianuro puente, en compuestos dinucleares y trinucleares de valencia mixta, surge el siguiente interrogante: ¿es posible aumentar la interacción entre los fragmentos metálicos, a lo largo del eje internuclear, empleando metales que presentan una mayor extensión radial, como los de la tercera serie de transición? Para responder a esta inquietud se preparó una familia de compuestos trinucleares, de fórmula general $(TFF)_4[(NC)_5M^{III}(\mu-CN)Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)M'^{III}(CN)_5]$, donde M es Os(III) y M', Co(III), Fe(III) u Os(III).

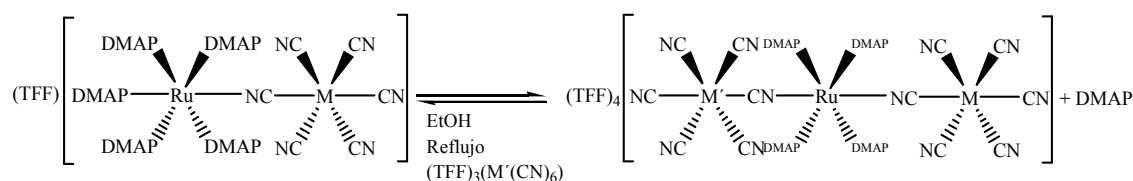
Una de las propiedades interesantes de los complejos dinucleares estudiados en el Capítulo 2 consiste en la gran versatilidad que ofrecen para construir arreglos moleculares de tres centros, simétricos o bien no simétricos, dependiendo de la naturaleza de M. El diseño de estos compuestos, a través de la elección de los ligandos piridínicos, los metales M y M' así como el solvente de trabajo, pretende igualar la energía de los fragmentos a ambos lados del puente cianuro, compensando la asimetría generada por este último. En este caso, el objetivo será semejante.

Nuevamente, se recurrirá a la espectroscopía electrónica y vibracional, así como la espectroelectroquímica para caracterizar a este conjunto de sistemas y, en función de ello, evaluar el acoplamiento electrónico entre los centros metálicos, en las especies [III-II-III] y [II-II-III]. Al mismo tiempo, la estructura cristalina de estos compuestos aportará información contundente acerca de la interacción a lo largo del eje internuclear y los estados redox de los centros metálicos.

4.I.2. Estrategia Sintética.

Los compuestos dinucleares de fórmula $(TFF)[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)M^{III}(CN)_5]$, descritos anteriormente, pueden actuar como bloques de construcción de compuestos trinucleares, puenteados por cianuro. La labilidad de la DMAP *trans*, a temperaturas superiores a 50°C,¹ permite preparar compuestos lineales simétricos o no simétricos, dependiendo de la

identidad del fragmento cianurado. La síntesis de estos compuestos sigue los mismos lineamientos que la informada, en literatura, para otros sistemas trinucleares no simétricos, puenteados por cianuro.² De esta manera, la reacción directa entre un dímero y un hexacianometalato (III), a reflujo, en etanol, da lugar a un trímero de fórmula general $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\mu\text{-NC})\text{M}'^{\text{III}}(\text{CN})_5]$, con una pureza óptima, dada la baja solubilidad del mismo en el solvente de trabajo. El Esquema 4.I.1 resume lo anteriormente mencionado:



Esquema 4.I.1: Síntesis de los trímeros de fórmula $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{M}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\mu\text{-NC})\text{M}'^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (M - M': Os(III) - Co(III); Os(III) - Os(III); Os(III) - Fe(III)).

En todos los casos, se observa la sustitución de la DMAP *trans*. No hay evidencias de sustitución de los ligandos ecuatoriales.

La clave en este paso de síntesis consiste en emplear un exceso del fragmento hexacianometalato (III), a fin de minimizar la formación de compuestos de mayor nuclearidad. En este caso, se trabaja en proporciones 5:1. El trímero precipita de la solución y el exceso del fragmento cianurado queda disuelto en las aguas madres.

Mediante esta ruta sintética es posible preparar los siguientes compuestos trinucleares:

Compuesto	M	M'
1 ^a	Fe	Fe
2	Os	Co
3	Os	Os
4	Os	Fe
5 ^a	Fe	Co

^aLas propiedades de los trímeros **1** y **5** han sido descriptas y analizadas en la tesis doctoral del Dr. Albores. En este caso, los mismos son citados con el propósito de establecer comparaciones entre los distintos sistemas analizados en este capítulo.

Los trímeros obtenidos se aíslan en la configuración electrónica $[M^{III}-Ru^{II}-M^{III}]$, la cual resulta ser la más estable. No obstante, también han sido aislados los compuestos completamente oxidados; para ello, se utilizó una sal de Ce^{IV} , como agente oxidante (ver Apéndice 4). El análisis de la espectroscopía de los distintos estados redox de cada sistema y la comparación de las propiedades a nivel intersistema permite elaborar una hipótesis acerca de los procesos de TC entre los centros metálicos y la dimensión que adquiere cada variable en la comunicación electrónica entre los mismos. En las siguientes secciones se describirán los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

4.I.3. Caracterización Estructural.

La estructura cristalina determinada por cristalografía de Rayos X sobre los monocristales de TFF de los compuestos **3** y **4** evidencia la configuración *trans* de estos sistemas. En la Figura 4.I.1 se presentan las estructuras cristalinas, representadas mediante diagramas de ORTEP. En la Tabla 4.I.1 se describe la información cristalográfica, mientras que en la Tabla 4.I.2 se indican las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

a)

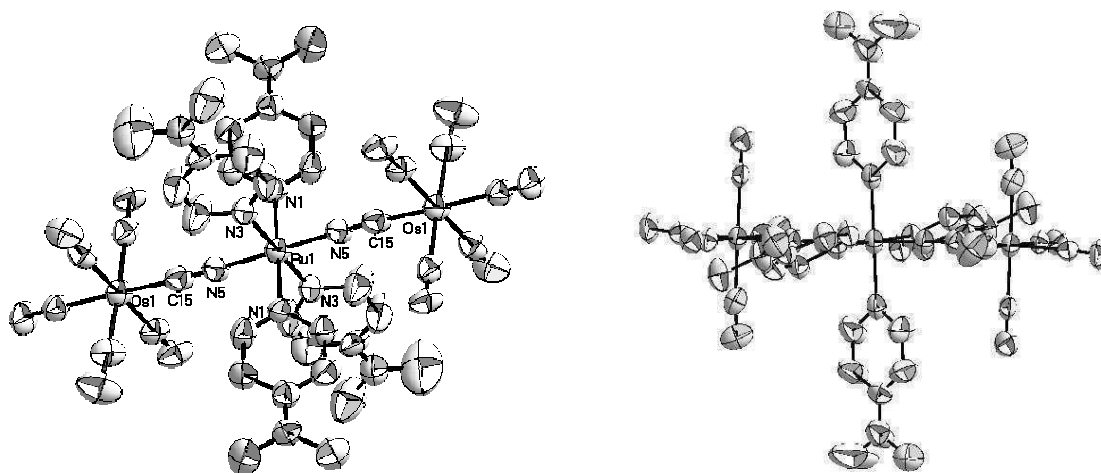


Figura 4.I.1: Ver epígrafe en la página siguiente.

b)

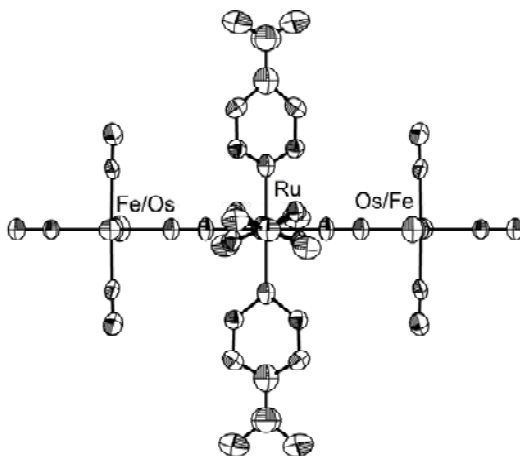


Figura 4.I.1: Estructura cristalina de los compuestos (a) 3 y (b) 4.

Tabla 4.I.1: Datos cristalográficos correspondientes a los compuestos 3 y 4.

	3	4
Fórmula empírica	C ₁₃₆ H ₁₄₂ N ₂₀ O ₁₀ P ₄ Os ₂ Ru	C ₁₃₆ H ₁₁₈ N ₂₀ O ₂₅ P ₄ FeRuOs
Peso molecular	2732.92	2903.50
T(K)	173 (2)	173 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Simetría de la celda	Monoclínica	Monoclínica
Grupo espacial	P2(1)/n	C2/m
Parámetros de la celda		
a (Å)	16.6031 (12)	24.1327 (12)
b (Å)	22.0121 (15)	23.0358 (13)
c (Å)	19.9242 (13)	14.3475 (8)
β (grados)	97.7820 (10)	96.2335 (18)
Volumen (Å ³)	7214.7 (9)	79.28 (7)
Z	2	2
Densidad _{calc} (g/cm ³)	1.258	1.216
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	1.189	1.090
Índices finales (R1)	0.0584	0.0711
I > 2σ(I) (wR2)	0.1539	0.1904
Todos los datos (R1; wR2)	R1= 0.0990 wR2 = 0.1624	R1= 0.1371 wR2 = 0.2131

Tabla 4.I.2: Distancias y ángulos de enlace correspondientes a los compuestos **3** y **4**.

3		4	
Distancias de enlace, Å	Ángulos de enlace, Å	Distancias de enlace, Å	Ángulos de enlace, Å
Ru-Os	N_{DMAP}-Ru-N_{DMAP}	Ru-Os/ Ru-Fe	N_{DMAP}-Ru-N_{DMAP}
5.121	88.3	5.100/5.100	90.00
Ru-N_{DMAP}	91.7	Ru-N_{DMAP}	90.00
2.071	88.3	2.110	90.00
2.106	91.7	2.109	90.00
2.071	N_{CN}-Ru-N_{DMAP}	2.110	N_{CN}-Ru-N_{DMAP}
2.106	88.5 91.5	2.109	90.00
Ru-N_{CN}	91.5 88.5	Ru-N_{CN}	90.40
1.959	90.9 89.1	1.988	90.00
1.959	89.1 88.3	1.988	90.40
Os-C_{eq.}	Ru-N-C_{CNpuente}	Os/Fe-C_{eq.}	Ru-N-C_{CNpuente}
2.028	177.3	2.005	179.90
2.048	177.3	1.995	179.90
2.069	Os-C-N_{CNpuente}	2.000	Os/Fe-C-N_{CNpuente}
2.069	174.9	2.000	177.70
Os-C_{ax.}	174.9	Os/Fe-C_{ax.}	177.70
2.068	C-Os-C_{CNeq.}	1.984	C-Os/Fe-C_{CNeq.}
2.068	89.5	1.984	90.09
Os-C_{puente}	90.0	Os/Fe-C_{puente}	89.89
1.992	90.5	1.970	90.09
1.992	92.4	1.970	89.89
C-N_{eq.}	C-Os-C_{CNeq.} - C_{Nax.}	C-N_{eq.}	C-Os/Fe-C_{CNeq.} - C_{Nax.}
1.162	89.3	1.115	90.20
1.153	91.2	1.146	90.20
1.150	89.4	1.142	90.63
1.152	87.8	1.142	90.63
C-N_{ax.}	C-Os-C_{CNpte} - C_{CNeq.}	C-N_{ax.}	C-Os/Fe-C_{CNpte} - C_{CNeq.}
1.138	89.5	1.135	85.9
1.138	90.0	1.135	91.8
C-N_{puentes}	90.5	C-N_{puentes}	89.36
1.170	92.4	1.142	89.36
1.170	Os-Ru-Os	1.142	Os-Ru-Fe
	179.9		180.0

Los resultados indican que las moléculas poseen una configuración lineal, siendo los ángulos de enlace M - Ru - M de 179.9° y 180.0°, con una separación entre los centros metálicos terminales de 10.242 y 10.200 Å, para los compuestos **3** y **4**, respectivamente. Estas diferencias son consistentes con la identidad de los centros metálicos terminales.

Tal como ha sido observado en la estructura cristalina del compuesto **1**, las dimetilaminopiridinas adoptan la ya mencionada configuración de "aspas de ventilador". En el caso del compuesto **3** se observa que las mismas están en forma alternada; mientras que en el compuesto **4**, se hallan en el mismo plano, tal como se observa para el precursor monomérico [Ru^{II}(DMAP)₆]²⁺.³

Al mismo tiempo, es interesante notar que las distancias Ru - M, en los compuestos **3** y **4**, son simétricas. Quizás, esto resulte más sorprendente en el caso del compuesto **4**, teniendo en cuenta que la identidad de los metales terminales no es la misma. En este caso, el trímero adopta cualquiera de las dos orientaciones posibles y el desorden en la celda unidad da como resultante un promedio de las distancias y ángulos de enlace. Por este motivo, los valores obtenidos tienen menos información.

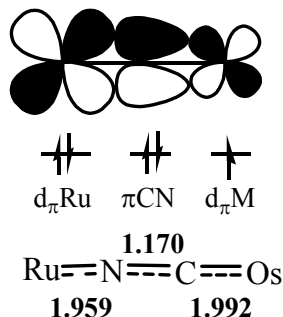
En el caso del compuesto **3**, los dos fragmentos de hexacianometalatos mantienen una geometría octaédrica, con una ligera compresión axial, tal como se concluye a través de las distancias de enlace C - N_{ax} y C - N_{ec} (1.138 vs. 1.154 Å (en promedio)). Al mismo tiempo, la distancia de enlace Os - C_{punte}, en el trímero (1.992 Å), resulta inferior a las halladas para el monómero reducido y oxidado (2.042 y 2.058 Å, respectivamente); mientras que la distancia Ru - N_{CN-puente} es inferior a las encontradas para las especies **1** y **1^{ox}**.

El fragmento central también presenta una geometría octaédrica y, en este caso, la compresión axial es más significativa. Se observa que las distancias Ru - N_{puente} (1.959 Å) son inferiores en relación a las distancias Ru - N_{DMAP} (2.089 Å). En particular, esta última es inferior a la encontrada para el monómero [Ru^{II}(DMAP)₆]²⁺ (2.131 Å) e intermedia con respecto a lo observado para los compuestos **1** y **1^{ox}** (2.104 y 2.069 Å, respectivamente). Por su parte, la distancia de enlace C - N_{puente} (1.170 Å) es ligeramente mayor a la encontrada para los sistemas **1** y **1^{ox}** (1.152 y 1.150 Å, respectivamente). Todos estos datos se resumen en la Tabla 4.I.3.

Tabla 4.I.3: Distancias de enlace relevantes de los trímeros **1**, **1^{ox}**, **3** y los monómeros [Os^{II}(CN)₆]⁴⁻ y [Os^{III}(CN)₆]³⁻.

Compuesto	Distancias de enlace, Å				
	Ru - N _{DMAP}	Ru - N _{CNpuente}	C - N _{puente}	Os - C _{punte}	C - N _{puente}
[Fe ^{III} -Ru ^{II} (DMAP) ₄ -Fe ^{III}](1)	2.104 (5)	2.016 (5)	1.152 (7)		
[Fe ^{III} -Ru ^{III} (DMAP) ₄ -Fe ^{III}](1^{ox})	2.069 (5)	2.012 (5)	1.150 (8)		
[Os ^{III} -Ru ^{II} (DMAP) ₄ -Os ^{III}](3)	2.089 (7)	1.959 (7)	1.170 (9)	1.992 (9)	
[Os ^{II} (CN) ₆] ⁴⁻				2.042 (7)	1.140 (9)
[Os ^{III} (CN) ₆] ³⁻				2.058 (5)	1.146 (6)

Estas observaciones sugieren que la estructura electrónica del compuesto **3** es tal que la carga se encuentra distribuida a lo largo del eje internuclear, confiriendo cierto carácter de doble enlace a los pares Os - C_{punte}, C - N_{punte} y Ru - N_{punte}, tal como se esquematiza a continuación.



En lo referente al compuesto **4**, como consecuencia del desorden presente en la celda unidad, los metales terminales resultan indistinguibles entre sí. Por este motivo, no es posible elaborar un análisis tan minucioso, como el desarrollado para el compuesto **3**. En este sentido, las propiedades espectroscópicas resultarán de mayor utilidad para comprender la estructura electrónica de este compuesto.

Al igual que lo observado para el compuesto **1** así como otros compuestos trinucleares, puenteados por cianuro², en estos casos, también, se observa una configuración eclipsada a lo largo del eje que une a los tres centros metálicos (Figura 4.I.2).

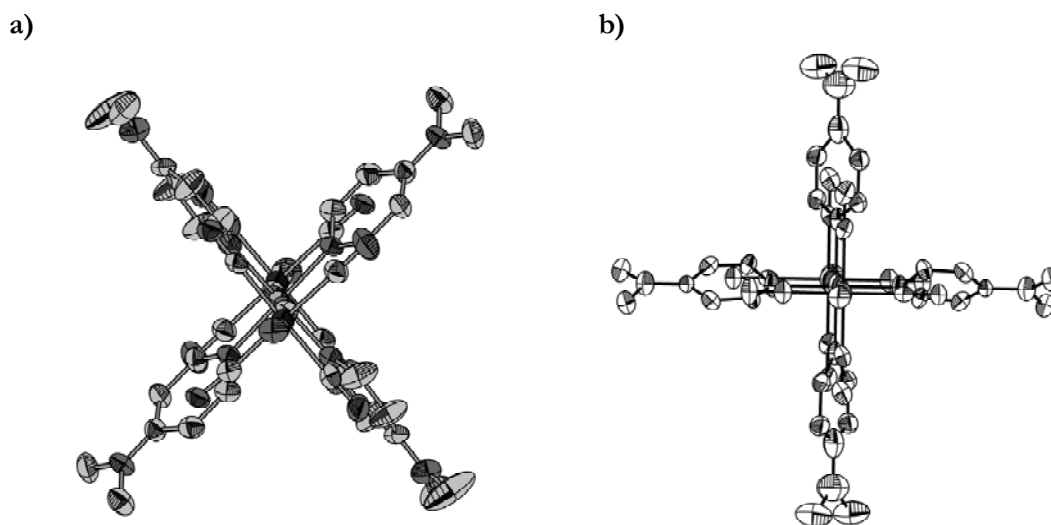


Figura 4.I.2: Vista longitudinal de la estructura de los compuestos (a) **3** y (b) **4**. Se observa que la configuración es eclipsada, a lo largo del eje internuclear.

Tal como se concluyó para el compuesto **1**⁶ y análogos del mismo², esta configuración optimiza la interacción extendida de los orbitales $d\pi$ de los metales, con los orbitales π de los ligandos cianuro puente. Sin embargo, vale destacar que han sido informados otros ejemplos de compuestos puenteados por cianuro, con configuraciones eclipsadas, los cuales no evidencian interacción fuerte entre los centros metálicos, de modo tal que la información estructural no es suficiente para concluir acerca del grado de acoplamiento electrónico presente en este tipo de compuestos. Es por ello que las determinaciones electroquímicas y espectroscópicas resultarán un gran complemento para la comprensión de la interacción electrónica en estos sistemas.

4.I.4. Propiedades Electroquímicas.

La solubilidad de esta familia de trímeros en diferentes solventes orgánicos permitió estudiar su comportamiento electroquímico, en función del NA del solvente. Nuevamente, se emplearon las técnicas de voltametría cíclica y de onda cuadrada. En la Tabla 4.I.4 se listan los potenciales redox de las cuplas correspondientes a los compuestos **1** a **4**.

Tabla 4.I.4: Potenciales redox de la cuplas Ru(III)/(II), Os(III)/(II) y M(III)/(II), de los compuestos trinucleares **1** a **4**.

Compuesto M ₁ -Ru-M ₂	Solvente	E _{1/2} (Ru)/V (ΔE_p /mV)	E _{1/2} (M ₁)/V (ΔE_p /mV)	E _{1/2} (M ₂)/V (ΔE_p /mV)	$\Delta E_{Ru-M1}/V$
1	Acetonitrilo	0.21 (75)	-0.73 (70)	-0.84 (70)	0.94
	Metanol	0.20 (80)	-0.21 (85)	-0.56 (90)	0.41
	Agua				
2	Dimetilacetamida	0.20 (80)	-0.62 (86)	-1.81 (irrev.)	0.82
	Acetonitrilo	0.26 (59)	-0.35 (73)	-1.81 (irrev.)	0.51
	Metanol	0.31 (81)	-0.21 (90)	-0.87 (irrev.)	0.52
	Agua	0.01(40)	0.55 (94)	-	0.54
3	Dimetilacetamida	0.23 (76)	-0.61 (84)	-0.81 (81)	0.84
	Acetonitrilo	0.27 (82)	-0.36 (90)	-0.61 (147)	0.63
	Metanol	0.40 (80)	0.11 (77)	-0.47 (87)	0.29
	Agua	-0.23 (78)	0.50 (128)	-	-0.73
4	Dimetilacetamida	0.19 (90)	-0.72 (87)	-1.02 (98)	0.91
	Acetonitrilo	0.25 (83)	-0.40 (83)	-0.69 (104)	0.65
	Metanol	0.32 (74)	-0.05 (71)	-0.52 (93)	0.37
	Agua	-0.25 (64)	0.50 (63)	0.30 (82)	-0.20
5	Acetonitrilo	0.17 (70)	-0.82 (125)	-1.84 (irrev.)	
	Metanol	0.19 (90)	-0.34 (90)	-	

En primer lugar, se analizará el comportamiento de las cuplas del trímero **2**. En la Figura 4.I.3 se presentan los voltagramas determinados en distintos solventes. Se observa la presencia de tres ondas, una de las cuales resulta irreversible. En primera aproximación, la onda reversible observada a potenciales anódicos corresponde, seguramente, al proceso redox Ru(III)/(II); mientras que, a potenciales catódicos, se aprecian dos ondas, una reversible, asociada a la cupla Os(III)/(II), y la otra, a la cupla Co(III)/(II). Esta última es irreversible y corresponde a la señal que se encuentra a potenciales más negativos. La misma no se observa en solución acuosa pues se halla fuera de la ventana de potencial correspondiente a dicho solvente.

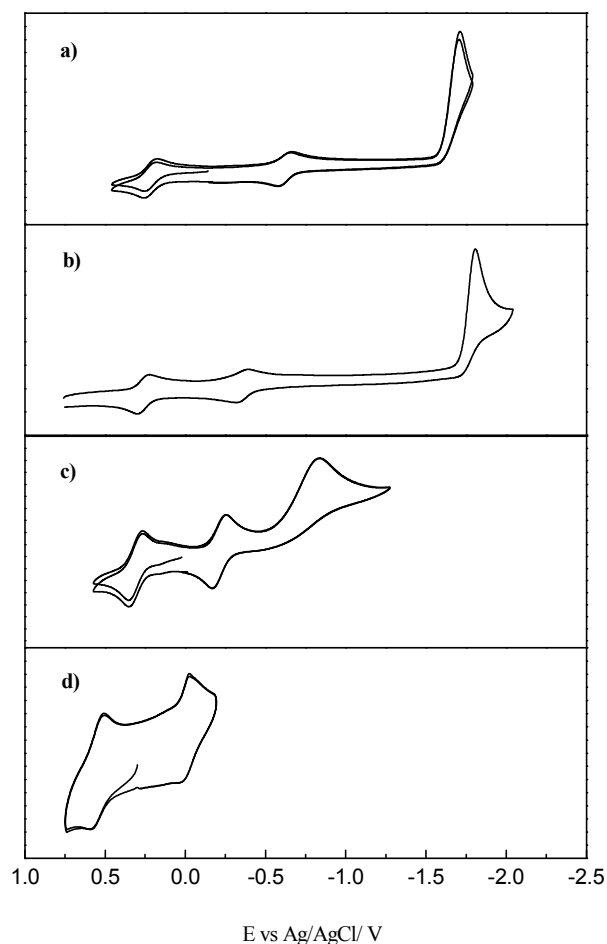


Figura 4.I.3: Voltametrías cíclicas del compuesto **2**, medidas en (a) dimetilacetamida, (b) acetonitrilo, (c) metanol y (d) agua. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.

En la Figura 4.I.4 se muestra el efecto solvente para las dos cuplas reversibles. Para dimetilacetamida, acetonitrilo y metanol se observa un desplazamiento hacia potenciales más anódicos, al aumentar el NA del solvente. Este efecto es más pronunciado para la cupla más catódica; por el contrario, la cupla anódica se mantiene aproximadamente en el mismo potencial. Este comportamiento sugiere que la primera está asociada a la cupla Os(III)/(II), del fragmento {Os(CN)₆}, mientras que la segunda corresponde a la cupla Ru(III)/(II), del fragmento {Ru(DMAP)₄}.

El comportamiento electroquímico en agua es diferente. En este caso, la señal correspondiente a la cupla Os(III)/(II) está centrada en potenciales anódicos, mientras que la cupla Ru(III)/(II) se observa desplazada hacia potenciales catódicos. Esta asignación será fundamentada más adelante, al discutir la espectroscopía electrónica de este sistema, en agua, pero no resulta sorprendente, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo 2.

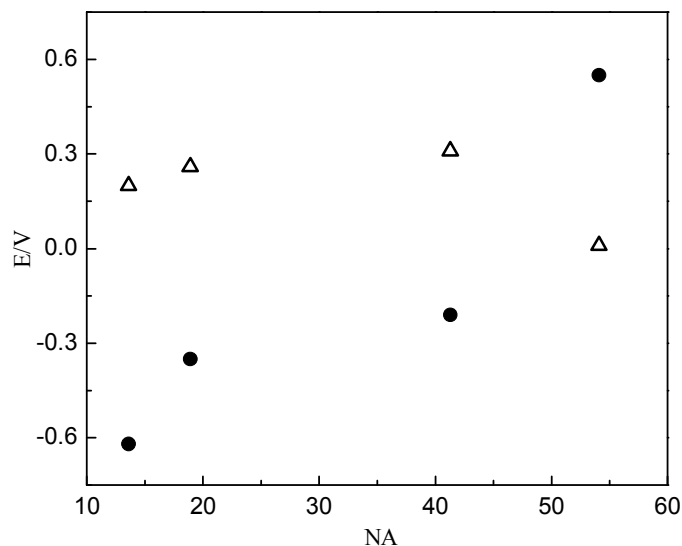


Figura 4.I.4: Correlación entre el potencial redox de las cuplas Ru(III)/(II) y Os(III)/(II), del compuesto **2**, y el NA del solvente. $\Delta E_{1/2}$ Ru(III)/(II); $\bullet$ $E_{1/2}$ Os(III)/(II).

El comportamiento electroquímico de los compuestos **3** y **4** indica la presencia de tres ondas reversibles, tal como era esperable, de acuerdo a su composición. La cupla Ru(III)/(II) se observa a potenciales anódicos, mientras que las cuplas Os(III)/(II) y

Fe(III)/(II) aparecen a potenciales catódicos, en ambos casos. En todos los casos, los procesos redox están asociados al intercambio de un solo electrón. En la Figura 4.I.5 se presentan los voltagramas correspondientes a los compuestos **3** y **4**.

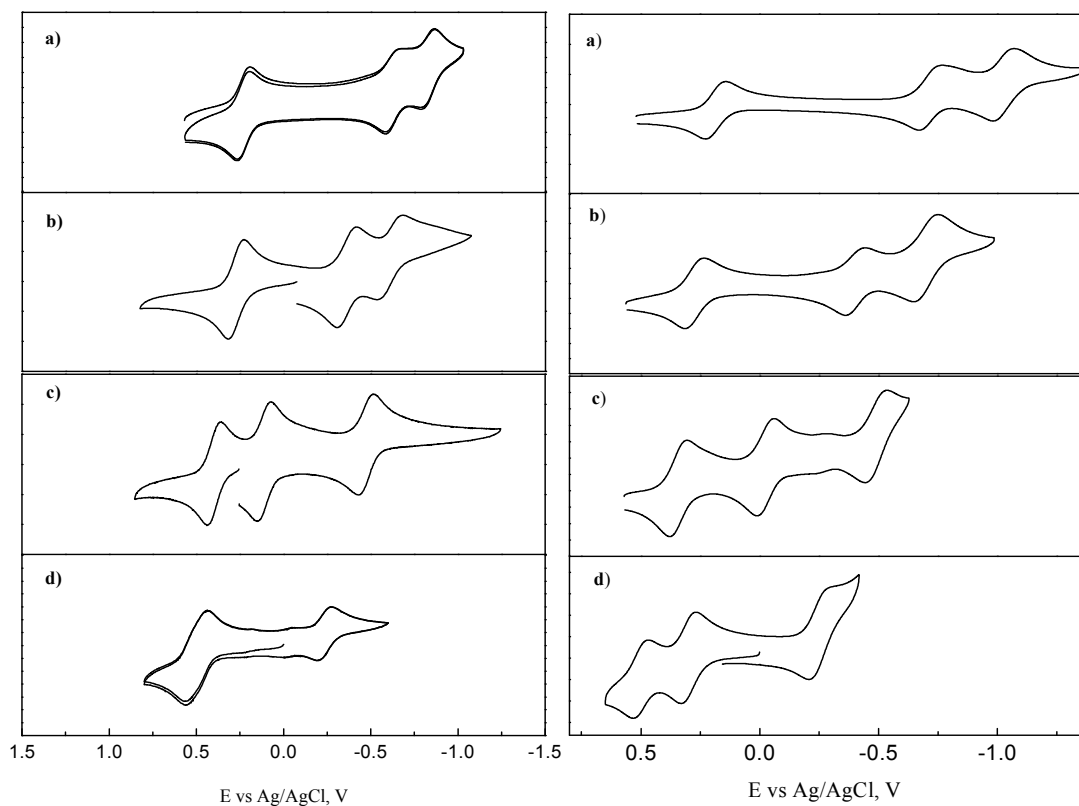


Figura 4.I.5: Voltametrías cíclicas de los compuestos **3** (derecha) y **4** (izquierda), medidas en (a) dimetilacetamida, (b) acetonitrilo, (c) metanol y (d) agua. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl.

En los tres sistemas se observa que la cupla Ru(III)/(II) no presenta cambios significativos al variar el NA del solvente. Este mismo comportamiento es compartido por las tetrapiridinas, en general, teniendo en cuenta que estos ligandos no presentan interacción específica con el solvente.

Por el contrario, el potencial redox de la cupla M(III)/(II) (M: Os, Fe) muestra una fuerte dependencia con la naturaleza aceptora del solvente. Este mismo patrón ha sido

advertido para los otros cianocomplejos informados en este trabajo. En la Figura 4.I.6 se presentan los potenciales redox de las cuplas Ru(III)/(II) y M(III)/(II) (M: Os, Fe), en función del NA del solvente. Una vez más, se observa la marcada dependencia de la cupla M(III)/(II) con dicho parámetro.

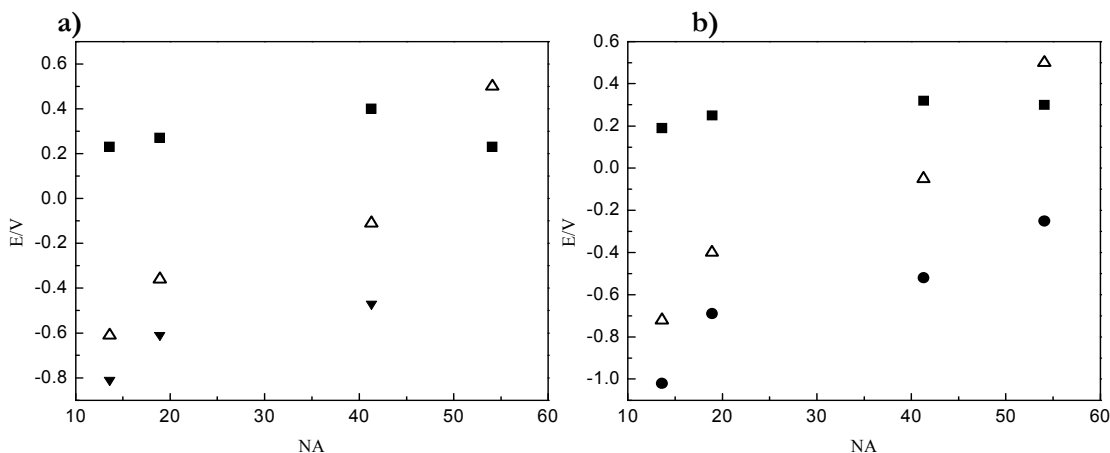


Figura 4.I.6: Correlación entre el potencial redox de las cuplas Ru(III)/(II), Os(III)/(II) y M(III)/(II) y el NA del solvente. (a) **3**; (b) **4**. ■ $E_{1/2}$ Ru(III)/(II); Δ $E_{1/2}$ Os(III)/(II); ● $E_{1/2}$ Fe(III)/(II).

En el caso del trímero **3**, se observa que la diferencia entre los potenciales redox de los dos procesos redox, centrados en los osmios, aumenta al incrementarse el NA del solvente, de un modo similar a lo observado para el análogo de hierro (**1**) (Figura 4.I.7). La excepción, nuevamente, se da en solución acuosa, donde es posible que haya un cambio en la configuración electrónica del trímero, alterando la tendencia en los potenciales redox.

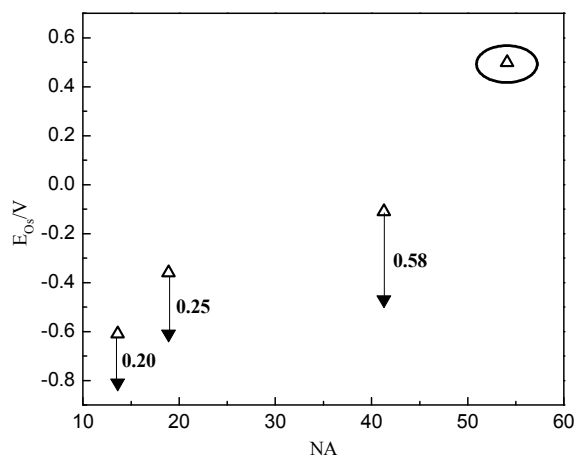


Figura 4.I.7: Correlación entre los $E_{1/2}$ Os(III)/(II) y el NA del solvente, para el compuesto **3**.

En el caso del compuesto **4**, los voltagramas obtenidos presentan tres señales reversibles. La señal centrada en potenciales anódicos guarda similitud con la observada para los demás trímeros, siendo asignada a la cupla Ru(III)/(II). Por otra parte, se observa que este compuesto presenta una cupla a potenciales más catódicos que los encontrados para el complejo **3**, en una región en donde los trímeros **1** y **5** presentan una cupla. El proceso redox faltante se encuentra en una región de potenciales correspondiente a la cupla Os(III)/(II), en los compuestos **2** y **3**. En base a estas observaciones, se asigna, tentativamente, la cupla más catódica al proceso Fe(III)/(II). Esto se confirmará, posteriormente, con el estudio espectroscópico de este proceso.

4.I.5. Propiedades espectroscópicas.

El análisis de las propiedades espectroscópicas se encarará en orden creciente en complejidad. En este sentido, resulta razonable iniciar con el compuesto **2**, teniendo en cuenta que el mismo presenta un único ion Os(III).

A continuación se describirán y examinarán las propiedades espectroscópicas del compuesto simétrico **3**, tomando como herramientas argumentos de simetría así como las conclusiones arribadas para el sistema **2** y la información encontrada en literatura.

El sistema **4** será tratado en otro apartado, teniendo en cuenta que las propiedades espectroscópicas del mismo surgen a raíz de la presencia de dos cromóforos de naturalezas diferentes. La interpretación del comportamiento de este compuesto hace necesario, en primera instancia, familiarizarse con las propiedades de los sistemas conteniendo osmio. Habiendo cumplido con este objetivo y haciendo uso de lo discutido, en el Capítulo 3, para los sistemas conteniendo hierro, se interpretará el comportamiento de este sistema, conteniendo los tres elementos del grupo VIII.

4.I.5.1. Compuestos de fórmula general [Os^{III}-Ru^{II}-M^{III}] (M: Co, Os).

4.I.5.1.1. Espectroscopía visible - NIR del compuesto con el motivo {Os^{III} - Ru^{II} - Co^{III}}.

En el Capítulo 2 se observó que la introducción de un ion cobalto no provoca modificaciones significativas en las propiedades espectroscópicas del compuesto dinuclear,

con respecto a lo observado para el monómero precursor. Este mismo fenómeno ha sido observado en el espectro electrónico del trímero no simétrico de fórmula $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_3\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$,² el cual presenta una sola TCMM, cuya intensidad se encuentra en proporción 1:2 con respecto a la hallada para el compuesto simétrico $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$.⁸ La diferencia en las intensidades es atribuible a la cantidad de sitios aceptores, siendo el doble en el caso del compuesto conteniendo dos iones hierro. Este comportamiento “silencioso” del ion cobalto, en lo referente a las propiedades espectroscópicas, permite simplificar el análisis del acoplamiento electrónico en compuestos de más de dos centros metálicos involucrados en los procesos de TC, para los cuales sólo se evidencia interacción entre centros contiguos.

En base a estos antecedentes, se diseñó el compuesto asimétrico **2** y se analizaron sus propiedades, como paso previo al estudio del comportamiento del trímero simétrico **3**.

En la Figura 4.I.8 se presentan los espectros electrónicos del compuesto **2**, determinados en dimetilacetamida, acetonitrilo y metanol. En la Tabla 4.I.5 se listan los datos espectroscópicos para el trímero **2**, junto con los resultados para trímeros **3** y **4**.

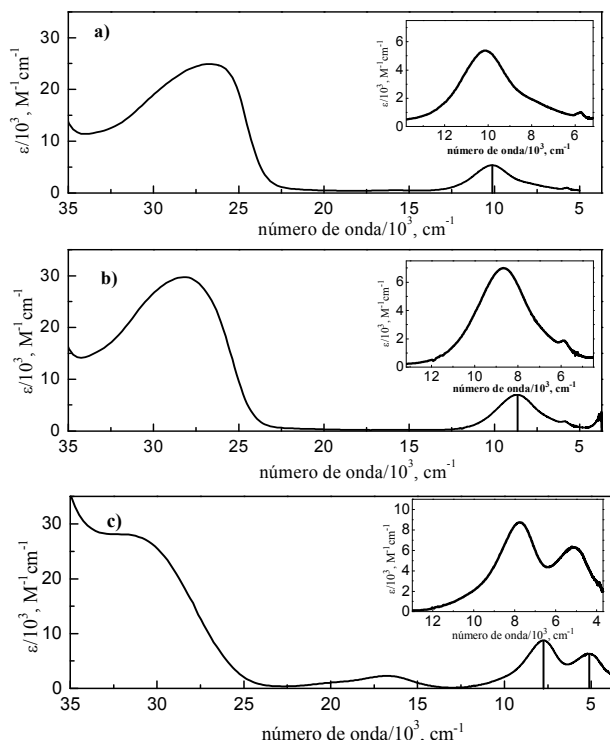


Figura 4.I.8: Espectros electrónicos del compuesto **2**, determinados en (a) dimetilacetamida; (b) acetonitrilo; (c) metanol.

Tabla 4.I.5: Datos espectroscópicos para los compuestos **2**, **3** y **4**, en diferentes solventes.

Compuesto	Solvente	$\pi - \pi^*$ $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	TCML $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	TCLM $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	TCMM $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	IC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
2	Dimetilacetamida	36.9 (31.7)	26.6 (24.9)		10.1 (5.4)	5.7 (1.0)
	Acetonitrilo	37.9 (66.3)	28.2 (29.7)		8.7 (7.0)	5.9 (1.9)
	Metanol	37.2 (66.8)	31.9 (28.4)	16.7 (2.5)/19.8 (1.1)	5.2 (6.3)/7.8 (8.7)	3.9 (2.9)
	Agua	35.7 (49.6)	-	15.5 (8.8)	8.2 (2.6)	-
3	Dimetilacetamida	37.5 (64.4)	27.0 (29.1)		10.0 (10.7)	5.7 (0.9)
	Acetonitrilo	37.7 (68.0)	28.9 (30.2)		8.5 (14.1)	5.9 (2.2)
	Metanol	36.3 (64.6)/37.2 (71.4)	32.6 (32.4)	17.0 (2.0)/20.5 (2.1)	4.8(7.3)/5.7(6.7)/ 7.3(20.8)/7.6(20.6)	3.7(14.1)/3.9(11.3)
	Agua	36.2 (51.3)	-	15.2 (6.0)	8.8. (5.5)	-
4	Dimetilacetamida	37.7 (62.2)	26.6 (26.1)	-	10.2 (5.9)	5.7 (0.5)
	Acetonitrilo	37.9 (56.6)	28.1 (24.3)	-	9.1 (6.5)	5.8 (0.9)
	Metanol	37.3 (51.5)	31.6 (27.3)	16.6 (2.3)/19.9 (1.3)	5.2 (5.4)/7.5 (11.3)	4.1 (3.6)
	Agua	35.7 (52.3)		24.0 (0.9) 15.2 (7.7)	8.1 (2.9)	-

Los espectros electrónicos de este compuesto se caracterizan por la presencia de cuatro a cinco bandas, según el solvente de trabajo. Éstas aparecen en la zona del espectro UV - visible - NIR (infrarrojo cercano, por sus siglas en inglés).

4.I.5.1.1.1. Transiciones de TCML.

Las bandas de TCML, de carácter $d_{\pi}\text{Ru} - \pi^*\text{DMAP}$, aparecen en el rango 26.6 - 31.9 x 10³ cm⁻¹. Se observa que esta banda está modulada por la naturaleza del solvente. Dicho comportamiento surge a resultas de la interacción entre el ion central, coordinado a las DMAP, y los fragmentos cianurados, los cuales presentan interacción específica con el solvente, tal como se enunció en secciones anteriores. Esto vuelve a poner de manifiesto la existencia de una interacción entre los centros metálicos de la molécula. La Figura 4.I.9 confirma lo anteriormente afirmado.

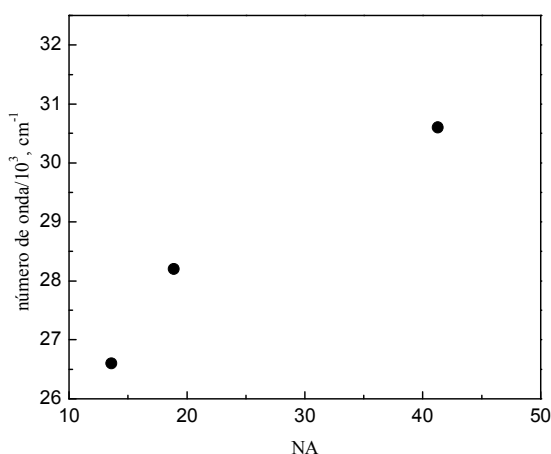
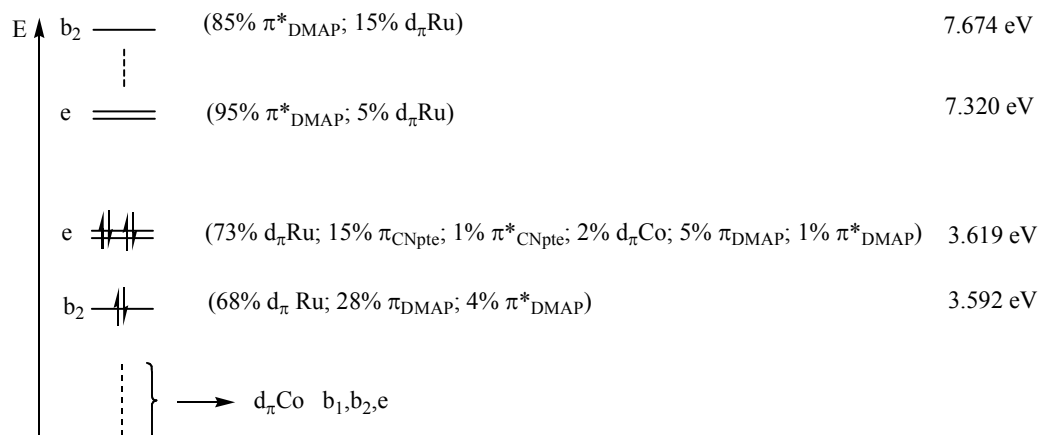


Figura 4.I.9: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCML, para el compuesto 2.

Como primera aproximación para la determinación de la composición de los orbitales de frontera, que pueden estar involucrados en el proceso de TCML, se optimizó la geometría del trímero $[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$,⁷ cuyas propiedades espectroscópicas sólo evidencian la presencia de bandas de TCML. La interpretación de la estructura electrónica de este compuesto es más simple, teniendo en cuenta que el mismo es de capa cerrada. De esta manera, se realizó un cálculo de DFT, en vacío. El diagrama de OM obtenido se presenta a continuación, en donde se asigna la representación irreducible a la cual pertenece cada uno de los orbitales de frontera, teniendo en cuenta que esta molécula pertenece al grupo puntual de simetría D_4 .



Esquema 4.I.2: Diagrama de OM del compuesto $[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$.

Los resultados obtenidos muestran que los componentes principales del HOMO son los orbitales d_π del fragmento central (Ru(II)), mientras que el LUMO está compuesto principalmente por orbitales π^* de las DMAP. Esto último se confirma en la Figura 4.I.10, donde se presentan los OM HOMO y LUMO del trímero analizado.

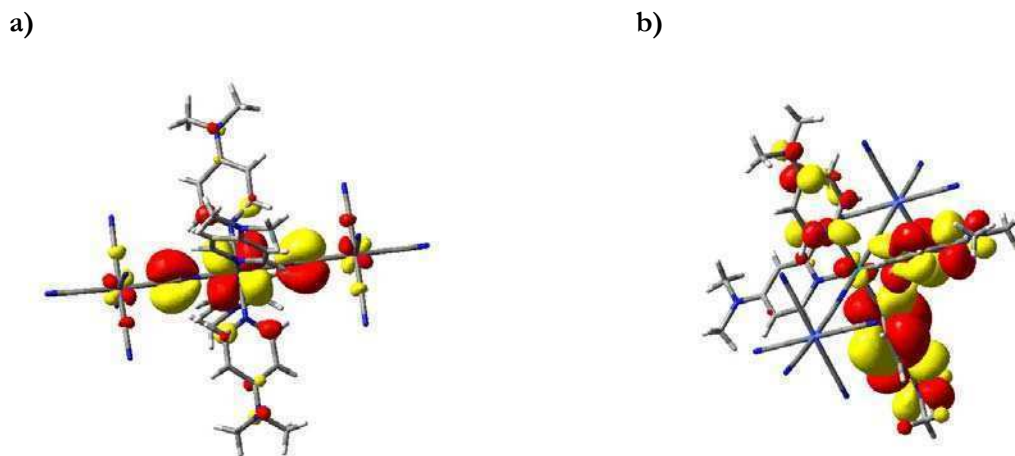


Figura 4.I.10: OM de frontera del trímero $[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^4+$. (a) OM HOMO, centrado en el ion rutenio; (b) OM LUMO, centrado en las DMAP.

4.I.5.1.1.2. Transiciones de TCMM e intraconfiguracionales (IC).

El análisis de la región de menor energía (ver Figura 4.I.8) muestra que los espectros en dimetilacetamida y en acetonitrilo son muy similares, no así en el caso de metanol y agua, los cuales presentan diferencias significativas con respecto a los demás solventes.

En primer lugar, se analizarán los espectros en acetonitrilo y dimetilacetamida. Las bandas intensas a menor energía corresponden a TCMM, que se originan como consecuencia de una transición electrónica que involucra a los orbitales $d_\pi\text{Ru}^{\text{II}}$, como sitio donador, y a los orbitales $d_\pi\text{Os}^{\text{III}}$, como sitio aceptor. Estas transiciones aparecen en la región del infrarrojo cercano, en el rango $5.2 - 10.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Una de las evidencias que sustenta esta asignación consiste en la ausencia de esta banda en el espectro electrónico del

precursor monomérico de rutenio. La segunda evidencia, quizás más contundente, es la desaparición de la misma al oxidar por un electrón el ion rutenio (Ru(II) a Ru(III)). La espectroscopía del compuesto oxidado se presentará más adelante.

Por otra parte, el perfil, la energía, la intensidad y el número de estas bandas dependen de la naturaleza aceptora del solvente. La Figura 4.I.11 muestra la correlación entre la energía de la banda de TCMM y el NA del solvente.

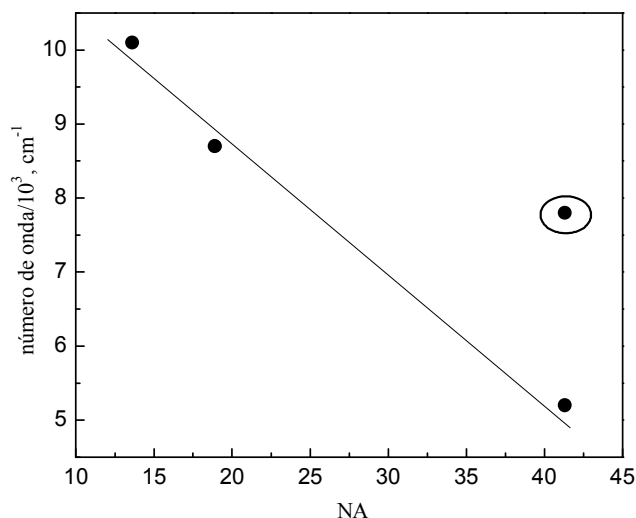


Figura 4.I.11: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCMM, para el compuesto **2**. En metanol (NA: 41.3), la banda se desdobra en dos, debido a la presencia de dos TCMM.

Este resultado establece, en principio, que los metales terminales actúan como centros aceptores de la TC. En la siguiente sección se asignarán, en base a argumentos de simetría, los orbitales donores y aceptores involucrados en estas TC.

Los espectros electrónicos muestran una tercera banda, de baja intensidad, centrada a menores energías, con respecto a la TCMM. Esta banda se encuentra en el rango $3.9 - 5.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. La misma se conoce como transición intraconfiguracional⁹⁻¹⁴ (IC) y surge como consecuencia de una transición electrónica entre los orbitales d del osmio, desdoblados por el efecto de acoplamiento spin - órbita (ASO).

En lo referente al espectro en metanol, tal como se comentó anteriormente, el patrón de bandas es significativamente diferente a lo observado en acetonitrilo y dimetilacetamida. En este caso, en la región del infrarrojo cercano, se observan dos bandas, centradas en 5.2 y $7.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, ambas correspondientes a TCMM. El origen de las mismas será analizado más adelante. En la misma región, se observa una tercera banda, de menor intensidad, centrada en $3.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, de carácter IC. La misma se encuentra a menores energías con respecto a lo hallado en acetonitrilo y dimetilacetamida.

Por último, el espectro en metanol muestra otras dos bandas en la región del visible, centradas en 16.7 y $19.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Estas transiciones electrónicas explican la coloración azul del compuesto **2**, disuelto en metanol. Este tipo de transiciones han sido observadas en el espectro electrónico del complejo $[\text{Ru}(\text{DMAP})_6]^{3+}$ (Sección 1.II.6.2, Capítulo 1), así como en el del dímero $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ (Sección 2.6.5, Capítulo 2), en solución acuosa. Las mismas corresponden a transferencias de carga ligando - metal (TCLM), de carácter $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, y es el único tipo de TC que prevalece, al oxidar por un electrón el ion rutenio. Tal como se verá más adelante, esta TC también se observa en el espectro de la especie oxidada, **2**^{ox}.

4.I.5.1.2. Espectroscopía visible - NIR del compuesto con el motivo {Os^{III} - Ru^{II} - Os^{III}}.

Habiendo demostrado que el ion cobalto no participa del proceso de TCMM en el compuesto **2**, el análisis de las propiedades espectroscópicas de este último servirá de herramienta para la comprensión del comportamiento del compuesto **3**. Este último presenta el doble de sitios aceptores, en relación al análogo no simétrico de cobalto (**2**).

En la Figura 4.I.12 se presentan los espectros electrónicos del complejo **3**, medidos en dimetilacetamida, acetonitrilo y metanol. Tal como se observa, la espectroscopía de este complejo está dominada por la presencia de bandas de TC en la región del visible - infrarrojo cercano (NIR).

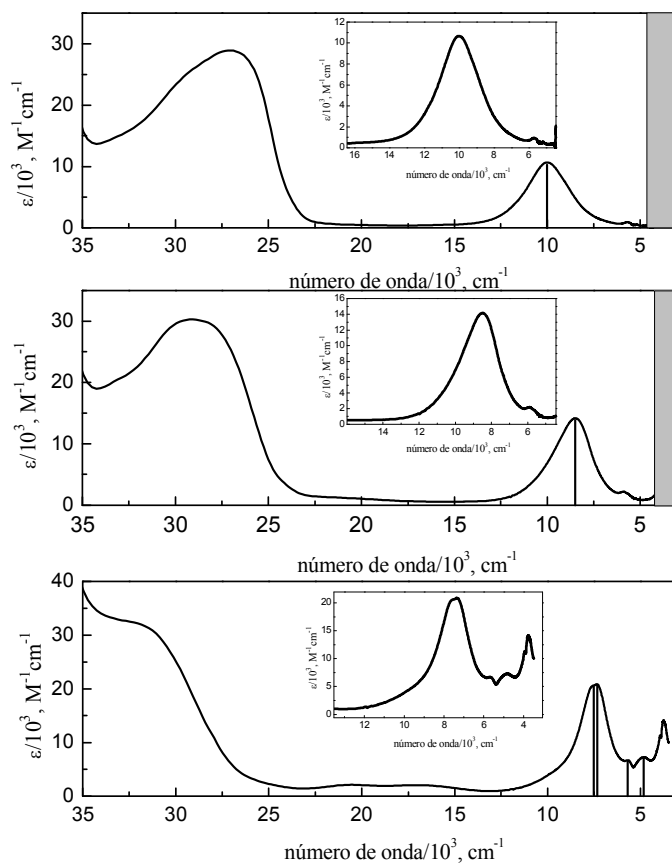


Figura 4.I.12: Espectros electrónicos del compuesto **3**, determinados en (a) dimetilacetamida; (b) acetonitrilo; (c) metanol.

4.I.5.1.2.1. Transiciones de TCML.

Las bandas de TCML, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru} - \pi^*\text{DMAP}$, aparecen en el rango $27.0 - 32.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. En este caso, también se observa la dependencia indirecta de la energía de la banda de TCML con el NA del solvente, a resultas de la interacción específica existente entre este último y el fragmento cianurado (Figura 4.I.13).

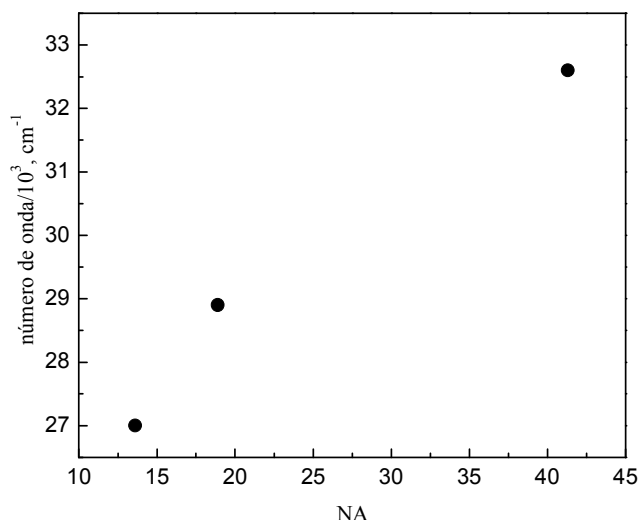


Figura 4.I.13: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCML, para el compuesto **3**.

4.I.5.1.2.2. Transiciones de TCMM e intraconfiguracionales (IC).

La región del infrarrojo cercano se caracteriza por la presencia de bandas de TCMM, tal como sucede en el caso del compuesto **2**. Estas bandas son intensas y se encuentran en el rango $3.9 - 10.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, según el solvente de trabajo. Las mismas se originan como consecuencia de una transición electrónica desde los orbitales $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ a ambos orbitales $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ semillenos.

La comparación de los espectros electrónicos de ambos sistemas, en dimetilacetamida y acetonitrilo, donde la mezcla metal - metal es baja, confirma el comportamiento "silencioso" del cobalto, en el compuesto **2**. La banda de TCMM es equivalente en ambos sistemas (en términos de perfil y energía), exceptuando la intensidad, la cual resulta el doble para el sistema simétrico (**3**), a resultas de la presencia de dos sitios aceptores (ver Tabla 4.I.5). Al igual que en el compuesto **2**, la naturaleza de esta banda se confirma por su ausencia en el espectro electrónico de la especie oxidada, la cual será descrita más adelante.

En este caso, nuevamente se observa de qué manera influye la naturaleza aceptora

del solvente en la interacción entre los centros metálicos. En la Figura 4.I.14 se presenta la correlación entre la energía de las bandas de TCMM y el NA del solvente. El comportamiento en metanol presenta cierta similitud con el observado para el compuesto **2**. La cantidad de bandas de TCMM obtenidas para este último se duplica para el sistema **3**, como consecuencia de la presencia de dos sitios aceptores. Las energías de estas bandas difieren con respecto a las obtenidas para el compuesto **2**. Estas diferencias son atribuibles a la presencia de un segundo ion osmio, el cual introduce un nuevo orbital aceptor y multiplica el número de transiciones (esto se discutirá en la siguiente sección).

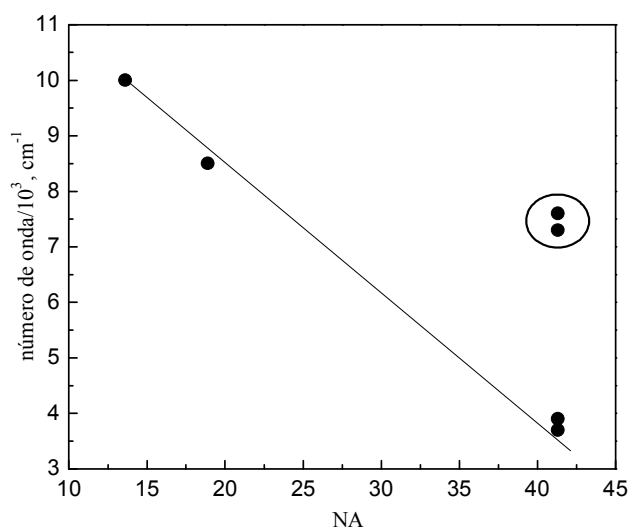


Figura 4.I.14: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCMM, para el compuesto **3**. En metanol (NA: 41.3), la banda se desdobra en cuatro, con motivo de la presencia de dos sitios aceptores y dos TCMM, por cada centro de Os(III).

La región del infrarrojo cercano también está dominada por la aparición de otra serie de bandas, de menor intensidad con respecto a las bandas de TCMM. Éstas se encuentran centradas en el rango $4.8 - 5.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y corresponden a bandas IC. Tal como se señaló para el compuesto **2**, las mismas deben su existencia a transiciones electrónicas entre los orbitales d del osmio.

Análogamente a lo observado en el espectro en metanol del compuesto **2**, en este caso, también se observa la presencia de dos bandas en la región del visible, centradas en 17.0 y $20.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Las mismas se originan como consecuencia de una TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d\pi\text{Ru}^{\text{III}}$.

A continuación, se emplearán argumentos de simetría como herramienta para la identificación de aquellos orbitales que dan origen a las distintas transiciones electrónicas observadas. Este análisis permitirá justificar las observaciones y asignaciones realizadas en esta sección.

4.I.6. Asignación de las transiciones observadas según argumentos de simetría.

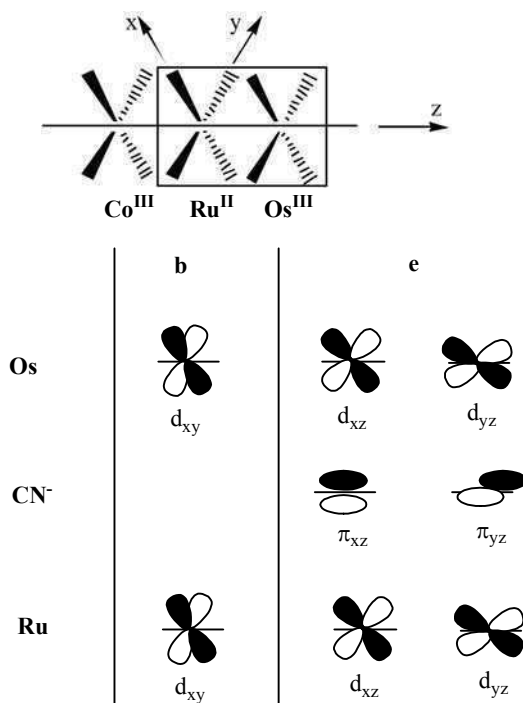
La interpretación de las transiciones electrónicas observadas requiere el conocimiento de la simetría de la molécula, así como la de los OM de frontera.

Las herramientas empleadas para la comprensión de las propiedades espectroscópicas del compuesto trinuclear de hierro, estudiado en el Capítulo 3, resultan insuficientes para comprender el comportamiento de este sistema, para el cual el sitio aceptor ha sido reemplazado por un Os(III). En este caso, la constante de acoplamiento spin - órbita (ξ_{Os}) es significativa, lo cual provoca una mayor complejidad en la espectroscopía de estos sistemas. Consecuentemente, la interpretación de las transiciones electrónicas resulta menos directa que en el caso del análogo de hierro o bien de los compuestos dinucleares, estudiados en el Capítulo 2.

En base a las similitudes estructurales encontradas para los compuestos **3** y **4**, es esperable que el compuesto **2** también presente una estructura lineal, similar a la hallada para sus análogos. Dada la asimetría impuesta por la presencia de dos fragmentos cianurados diferentes, es posible ubicar a este compuesto dentro del grupo puntual de simetría C_4 . Nuevamente, el análisis se centrará en los OM de frontera, siendo estos los más relevantes en lo que atañe a las propiedades espectroscópicas.

En el Capítulo 2 se presentó el diagrama de OM del dímero $[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NHCo^{III}(CN)_5)]$, el cual también pertenece al grupo puntual de simetría C_4 . El mismo refleja una baja interacción metal - metal, tal como se observa en la composición de los OM de frontera. Tomando estos resultados como punto de partida para el análisis del compuesto **2**, se considera que la interacción metal - metal más relevante estará centrada en el par rutenio - osmio, dejando a los orbitales d_{π} del cobalto a menores energías. De esta manera, los OM de relevancia, desde el punto de vista espectroscópico, son aquellos que involucran la participación del rutenio y el osmio, así como el puente cianuro, el cual facilita el proceso de transferencia de carga. Dichos OM se construyen a partir de combinaciones

lineales de orbitales $d\pi$, de los metales, y orbitales π del cianuro puente. Cada uno de ellos transforma según las siguientes representaciones irreducibles:



Esquema 4.I.3: Representaciones irreducibles, bajo las cuales transforman los orbitales d del osmio y el rutenio y los orbitales π del cianuro puente.

En comparación a los sistemas conteniendo el par rutenio - hierro, en estos casos, se espera que la mayor extensión radial de los orbitales $d\pi$ del osmio den lugar a un mayor acoplamiento electrónico donador - aceptor.

Haciendo uso de argumentos de simetría se determinarán los distintos estados involucrados en las posibles transiciones electrónicas presentes entre ambos centros metálicos. Teniendo en cuenta que el estado fundamental presenta una configuración electrónica de capa abierta ($d^5 - d^6$, lo que da lugar a $s = 1/2$) y que el osmio presenta acoplamiento spin - órbita, se encarará el análisis empleando grupos dobles.^{15, 16} En este caso, la molécula pertenece al grupo doble C_4' . La tabla de caracteres correspondiente es la que se presenta a continuación:

C_4'/Γ	E	R	C_4, C_4^3R	C_4R/C_4^3	C_2/C_2R
A'	1	1	1	1	1
B'	1	1	-1	-1	1
E_1'	2	2	0	0	-2
E_2'	2	-2	$2^{1/2}$	$-2^{1/2}$	0
E_3'	2	-2	$-2^{1/2}$	$2^{1/2}$	0

El estado fundamental (en el que, debido a la presencia de dos iones Os(III), el efecto del acoplamiento spin - órbita (ASO) se pone de manifiesto), ahora está definido por el número cuántico j , el cual se compone de una parte espacial (l) y una parte de spin (s). De esta manera, las representaciones irreducibles asociadas a cada estado serán las que derivan del producto de una representación irreducible espacial (Γ_{orb}) y una de spin (Γ_{spin}).

La representación irreducible orbital, descripta a través del grupo C_4' , es aquella que describe el mismo comportamiento del estado fundamental, bajo C_4 , a menos de una operación más, contenida en el grupo doble C_4' (esto es, la rotación R). De esta forma, queda definida como sigue:

$$\Gamma_{orb}(C_4) = E \iff \Gamma_{orb}(C_4') = E_1'$$

En lo referente a la representación irreducible correspondiente al spin, resulta necesario conocer de qué manera transforma el número cuántico s bajo las distintas operaciones de simetría contenidas en el grupo doble C_4' . Cuando s no es un número entero, es posible obtener los caracteres correspondientes a cada operación de simetría, aplicando la siguiente expresión:

$$\chi(\phi) = \frac{\sin[(j + 1/2)\phi]}{\sin[1/2 \phi]} \quad \chi: \text{caracteres correspondientes a cada operación de simetría.}$$

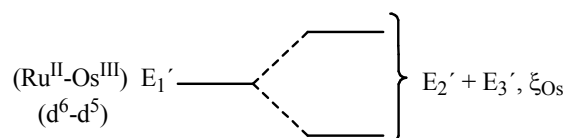
De esta manera, quedan definidas las representaciones irreducibles correspondientes a la parte orbital y la parte de spin, como sigue:

C_4'	E	R	C_4	C_4R	C_2	
Γ_{orb}	2	2	0	0	-2	E_1'
Γ_{spin}	2	-2	$2^{1/2}$	$-2^{1/2}$	0	E_2'

El estado fundamental queda definido por el producto directo entre ambas representaciones irreducibles, resultando:

$$\Gamma_{orb} \times \Gamma_{spin} = E_1' \times E_2' = E_2' + E_3'$$

Este resultado se visualiza en el Esquema 4.I.4, donde se representa el desdoblamiento orbital del estado fundamental del complejo **2**, por efecto de ASO.

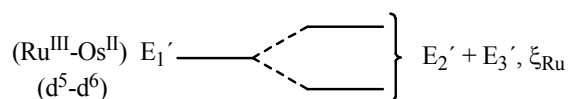


Esquema 4.I.4: Desdoblamiento del estado fundamental del compuesto **2**, por efecto de ASO del Os(III). Vale destacar que, a priori, no es posible conocer cuál representación es la de menor energía.

Es interesante notar que este resultado, representado mediante un sencillo esquema, permite justificar la presencia de la banda observada a bajas energías, en los espectros determinados en solventes orgánicos. En aquellos casos donde la mezcla metal - metal es baja (dimetilacetamida y acetonitrilo), la naturaleza de esos orbitales no se modifica y la energía e intensidad de esta banda no se alteran.

Sabiendo que el estado fundamental transforma según las representaciones irreducibles E_2' o E_3' , es necesario conocer los posibles estados excitados, que surgen a resultas de transiciones electrónicas existentes entre los centros metálicos. El estado

excitado también presenta una configuración electrónica $d^5 - d^6$, en este caso, representada por el motivo $[Ru^{III} - Os^{II}]$. El análisis es equivalente al realizado para el estado fundamental, pues sólo se modifica la naturaleza del metal con configuración electrónica d^5 . De esta forma, surgen dos estados excitados, también descriptos por las representaciones irreducibles $E_2' + E_3'$. Estos estados pueden describirse mediante un esquema similar al presentado para el estado fundamental (Esquema 4.I.5). El desdoblamiento orbital también surge a resultas del fenómeno de ASO, sólo que en el caso de los elementos de transición del primer y segundo período, la constante de acoplamiento spin - órbita es menor que la hallada para los elementos del tercer período. Es por ello que la diferencia de energía existente entre los estados excitados, con motivo del ASO, es menor que la encontrada entre los estados que pueden representar el estado fundamental.



Esquema 4.I.5: Desdoblamiento del estado excitado del compuesto **2**, por efecto del ASO del Ru(III). Nuevamente, no es posible conocer cuál representación es la de menor energía.

Cabe ahora preguntarse cuáles estados son accesibles por absorción de luz, dando lugar a las bandas observadas en los espectros electrónicos. Para ello resulta necesario conocer cómo transforma el operador momento de transición, bajo el grupo puntual de simetría C_4' , y, a continuación, evaluar aquellos estados para los cuales la integral $\langle \psi^* | \vec{\mu} | \psi^0 \rangle$ es distinta de cero. Dada la dificultad en saber predecir bajo qué representación irreducible transforma el estado fundamental, así como el estado excitado, se hace necesario resolver los siguientes elementos de matriz:

$$\langle E_2' | A', E_1' | E_2' \rangle \quad (1)$$

$$\langle E_2' | A', E_1' | E_3' \rangle \quad (2)$$

$$\langle E_3' | A', E_1' | E_2' \rangle \quad (3)$$

$$\langle E_3' | A', E_1' | E_3' \rangle \quad (4)$$

La resolución de la expresiones **(1)** - **(4)** arroja dos posibles transiciones electrónicas, de naturaleza TCMM, ambas permitidas por simetría.

Ahora bien, ¿cómo se adapta este análisis a los resultados experimentales? El espectro en acetonitrilo presenta similitudes con el obtenido para el compuesto análogo de hierro, **1** (ver Capítulo 3, Sección 3.3.1). Tal como se observa, el mismo cuenta con una banda de TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*\text{DMAP}$, centrada en $28.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 29.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y una banda de TCMM, centrada en $8.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 7.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Sin embargo, el aumento en la intensidad de la banda de TCMM del compuesto **2** sugiere una mayor interacción metal - metal, mediada por el cianuro puente, tal como se espera de reemplazar un elemento de la primera serie de transición por uno perteneciente a la tercera serie.

A menores energías se observa la presencia de una banda angosta y de menor intensidad ($5.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $1.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), la cual se presenta a la misma energía, en el espectro en dimetilacetamida. Tal como se concluyó mediante argumentos de simetría, esta banda se asigna a una transición IC. La mayor intensidad, con respecto a las bandas IC observadas para el monómero $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$,⁵ es debida a la mezcla que presenta con el estado excitado que surge a resultas de las TCMM, promovidas por el cianuro puente.¹⁷ Este resultado también ha sido observado en diferentes sistemas dinucleares de osmio, como ser *cis*, *cis*- $[(\text{bpy})_2(\text{Cl})\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{bpy})_2]^{3+}$, *trans*, *trans*- $[(\text{tpy})(\text{Cl})_2\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{tpy})]^+$, $[(\text{tpm})(\text{Cl})_2\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{tpm})]^+$ y $[(\text{Tp})(\text{Cl})_2\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-N}_2)\text{Os}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{Tp})]$,⁹⁻¹² para los cuales las bandas IC presentan intensidades mayores, con respecto a lo observado en los compuestos mononucleares precursores. Esto surge como consecuencia de la mezcla existente entre los orbitales $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II/III}}$ y los orbitales π/π^* del N_2 puente.

De esta manera, se concluye que, en acetonitrilo, el compuesto **2** se comporta como un sistema de valencia mixta de carga localizada, habiendo marcadores que indican la presencia de un Ru(II) (como la banda de TCML) y de Os(III) (en este caso, la banda IC). Este comportamiento localizado se debe a la gran diferencia en energía existente entre los orbitales de frontera de cada fragmento, lo cual se manifiesta en la disimilitud entre los potenciales electroquímicos obtenidos para cada cupla. Análogamente, los resultados obtenidos en dimetilacetamida, también, confirman la presencia de un sistema con carga localizada.

Por el contrario, como ya se mencionó, en metanol se observa un patrón completamente diferente. La banda de TCML se encuentra considerablemente desplazada hacia mayores energías, al tiempo que aparece una banda nueva, centrada en $16.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), presentando un hombro en $19.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($1.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Esta última corresponde a una TCLM, de carácter $\pi^*_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, a pesar de presentar una intensidad inferior a la esperada para un compuesto conteniendo un ion Ru(III).

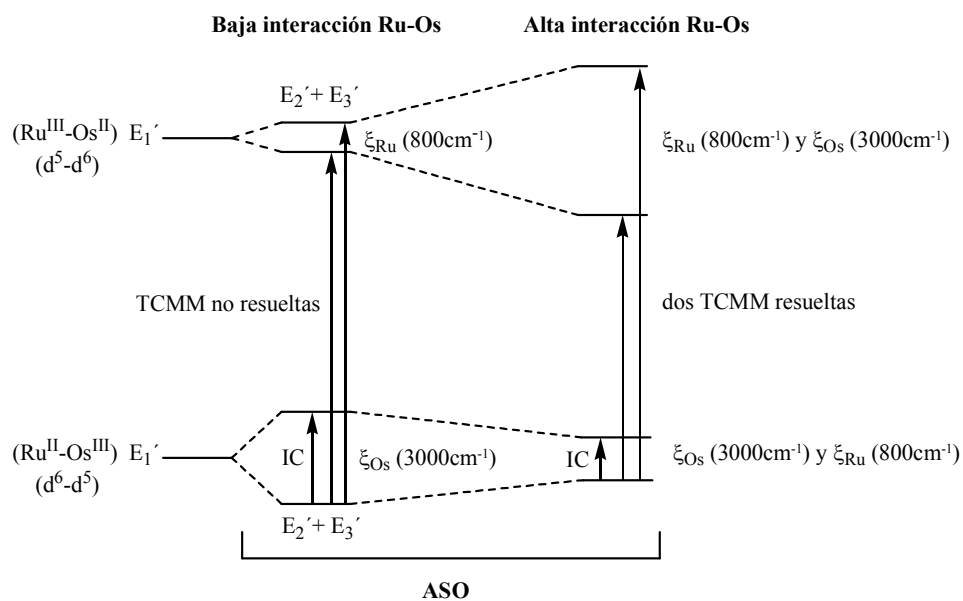
La región del infrarrojo cercano se encuentra dominada por dos bandas, centradas en $5.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($6.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y $7.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($8.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), las cuales corresponden a las dos TCMM, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$, encontradas según el análisis hecho mediante argumentos de simetría. Dada la magnitud del desdoblamiento (2600 cm^{-1}), no es posible interpretar el fenómeno observado tan sólo recurriendo al efecto de ASO por parte del Ru(III), en el estado excitado. Evidentemente, este último también presenta cierto carácter de Os(III). Por otra parte, la banda IC se encuentra desplazada a menores energías ($3.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $2.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), con respecto a lo observado en acetonitrilo.

La amplitud del desdoblamiento de las bandas de TCMM así como la presencia de la banda IC sugieren que tanto el estado fundamental ($d\pi^6(\text{Ru}^{\text{II}}) - d\pi^5(\text{Os}^{\text{III}})$) como el excitado ($d\pi^5(\text{Ru}^{\text{III}}) - d\pi^6(\text{Os}^{\text{II}})$) cuentan, ambos, con carácter de Os(III). En otras palabras, los OM involucrados en estas TC presentan una composición similar (aunque no necesariamente igual) por parte de ambos fragmentos metálicos. Al mismo tiempo, la simultánea presencia de las bandas de TCML y TCLM, involucrando al rutenio y a las DMAP, dan indicios de un estado fundamental y un estado excitado con mezcla de Ru(III) y Ru(II). Por último, la posición de la banda IC, desplazada hacia menores energías con respecto al monómero $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ (5850 cm^{-1}), indica que los orbitales involucrados en esta transición no se encuentran localizados exclusivamente en el ion osmio. Resultados similares han sido observados en los sistemas dinucleares $[(\text{NH}_3)_5\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-pz})\text{Os}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ¹¹ y $[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{II}}(\mu\text{-pz})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$ ^{18, 19} para los cuales las bandas IC se encuentran centradas en el rango $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, esto es, a menores energías que las halladas para los monómeros precursores.²⁰ La energía de estas bandas ha sido asociada a la presencia de sistemas de valencia - mixta con carga delocalizada y las mismas se originan debido a transiciones electrónicas entre estados desdoblados por efecto del ASO, pero no centrados exclusivamente en el ion osmio.

Todas estas evidencias sugieren que la interacción rutenio - osmio, mediada por el ligando puente, es significativamente mayor en metanol. En este solvente, la energía de los orbitales de frontera de ambos fragmentos metálicos se nivela, aumentando así la mezcla entre ambos sitios. La baja intensidad de la banda de TCLM, lo cual sugiere que el ion rutenio presenta un carácter parcial de Ru(III), y la baja energía a la cual se observa la banda IC, lo cual indica que los orbitales d_{π} Os están mezclados con otros orbitales, son factores que refuerzan esta conclusión.

Todas estas propiedades espectroscópicas en metanol, sugieren la presencia de un sistema con propiedades que se asemejan a las existentes en los sistemas con carga delocalizada, informados en literatura.

El Esquema 4.I.6 representa los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas observadas para el sistema **2**, en acetonitrilo y metanol. Notar que en acetonitrilo, donde la mezcla metal - metal es baja, las dos posibles TCMM no se resuelven entre sí. Por el contrario, en metanol, la interacción entre ambos centros metálicos es mayor y, como consecuencia de ello, ambas TC se diferencian entre sí.



Esquema 4.I.6: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas observadas para el sistema **2**, en acetonitrilo (izq.) y metanol (der.). Vale destacar que se excluye el término B (correspondiente al orbital d_{xy}) debido al bajo solapamiento que presenta con los orbitales π del cianuro puente.

A continuación, nos preguntamos: ¿qué impacto tiene, en las propiedades espectroscópicas, el cambio de un ion cobalto por un ion osmio, para dar lugar al sistema simétrico **3**? En este caso, ¿cuántas transiciones estarán permitidas por simetría, en presencia de dos iones osmio?

La simetría del compuesto **3** es mayor y el mismo pertenece al grupo puntual D_4 . En este caso, resulta sumamente complejo analizar este sistema con el mismo detalle con el que se procedió para el caso del compuesto **2**. Es por este motivo que la espectroscopía del sistema simétrico se analizará tomando como base los resultados obtenidos para el sistema **2** y suponiendo, en principio, una baja interacción metal - metal, de modo tal de describir al sistema global como la suma de dos sistemas con configuración $d^6 - d^5$ ($Ru^{II} - Os^{III}$), en el estado fundamental. En otras palabras, el análisis del sistema se encara suponiendo a este último compuesto por dos partes equivalentes, no interactuantes entre sí.

El espectro en acetonitrilo resulta prácticamente idéntico al obtenido para el compuesto **2**, a menos de la intensidad de la TCMM, la cual resulta el doble en el caso del compuesto **3**. Esto es razonable, teniendo en cuenta que este último cuenta con dos sitios aceptores (dos iones $Os(III)$). Al mismo tiempo, la banda IC está centrada en la misma energía que en el caso del compuesto asimétrico. Lo mismo se observa en dimetilacetamida (Figura 4.I.15).

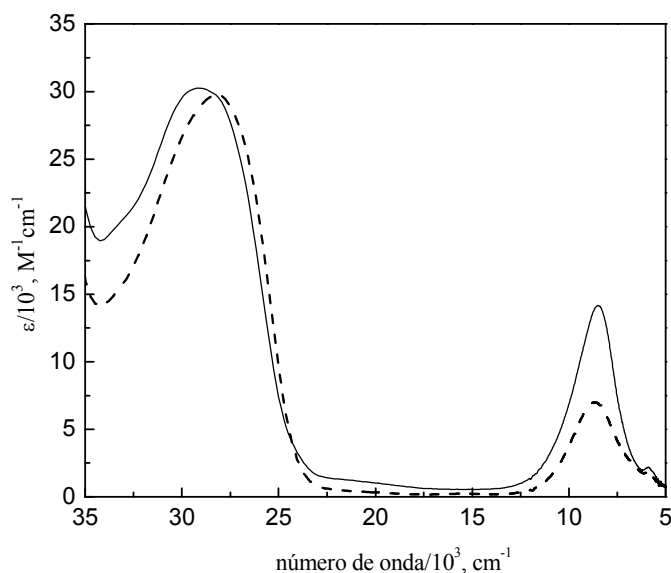


Figura 4.I.15: Espectros electrónicos de los compuestos **2** (trazo punteado) y **3** (trazo continuo), en acetonitrilo.

Por otro lado, al igual que lo observado para el compuesto **2**, el espectro en metanol (Figura 4.I.12) presenta un patrón completamente diferente al observado en el caso de dimetilacetamida y acetonitrilo. La banda de TCML también se encuentra desplazada a menores energías y se evidencian nuevas bandas, centradas en $17.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y $20.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($2.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), asignadas a transiciones de TCLM ($\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$).

La región del infrarrojo cercano se encuentra dominada por un conjunto de bandas asignables a TCMM e IC. Teniendo en cuenta la presencia de dos sitios aceptores, resulta razonable esperar un número mayor de bandas de TCMM, con respecto a lo observado para el sistema **2**. Las mismas se encuentran centradas en $4.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($7.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 5.7 ($6.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 7.3 ($20.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 7.6 ($20.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Las bandas centradas a mayores energías presentan una intensidad mayor a la observada en el espectro en acetonitrilo.

Las dos bandas restantes, centradas en 3.9 ($11.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($14.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), corresponden a transiciones IC. Nuevamente, este resultado está en acuerdo con los sistemas dinucleares de osmio, informados en literatura, para los cuales se observan sus bandas IC en la misma región del espectro infrarrojo cercano.^{9, 11, 12} Es interesante notar que, en este caso, la energía de estas bandas se encuentra muy próxima a la región $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, la cual está asociada a los sistemas cuyo comportamiento es de carga delocalizada.

Vale destacar que, por efecto del ASO sobre los estados excitados $\text{Os}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Os}^{\text{III}}$ y $\text{Os}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Os}^{\text{II}}$, así como la naturaleza intrínseca del sistema, las múltiples bandas de TCMM se encuentran poco espaciadas entre sí. Esto dificulta la implementación de modelos, mediante los cuales es posible obtener parámetros del sistema, haciendo uso de las propiedades de estas bandas.

De esta manera, el análisis de las propiedades del espectro en metanol evidencia un mayor grado de mezcla rutenio - osmio y supone la presencia de un sistema con carga delocalizada, cuyo estado fundamental puede ser descrito como una combinación de tres posibles configuraciones $\text{Os}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Os}^{\text{III}}$, $\text{Os}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Os}^{\text{III}}$ y $\text{Os}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Os}^{\text{II}}$, con estados redox intermedios para ambos centros metálicos, en acuerdo a lo observado en la estructura cristalina.

Esta metodología de obtención no demanda pasos posteriores de purificación. El análisis elemental de los compuestos **2^{ox}** y **3^{ox}** indica que los mismos precipitan con 6 y 10 aguas de hidratación, respectivamente (Ver Apéndice 4). El comportamiento electroquímico de estos compuestos es equivalente al de las especies de las cuales derivan (esto es, **2** y **3** respectivamente).

4.I.7.2. Espectroscopía electrónica.

Los espectros electrónicos de estas especies se encuentran dominados por bandas de transferencia de carga ligando - metal (TCLM), de naturaleza π^* DMAP - $d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$. Las mismas aparecen en el rango $14.8 - 15.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, para el compuesto **2^{ox}**, y $14.8 - 15.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, para el compuesto **3^{ox}**.

Estas transiciones han sido observadas, previamente, en el espectro electrónico del monómero $[\text{Ru}(\text{DMApy})_6]^{+3}$, el cual presenta una banda intensa en la región del visible, responsable de su coloración azul. Esta TC surge como consecuencia de la naturaleza donora de la DMAP sobre los orbitales d_π del Ru(III). La identidad de esta banda ha sido confirmada mediante cálculos de TD - DFT del compuesto mononuclear, presentados en el Capítulo 1. En la Figura 4.I.16 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos **2^{ox}** y **3^{ox}**, determinados en acetonitrilo y metanol, y en la Tabla 4.I.6 se listan las energías de todas las bandas observadas, en conjunto con la asignación de cada una de ellas.

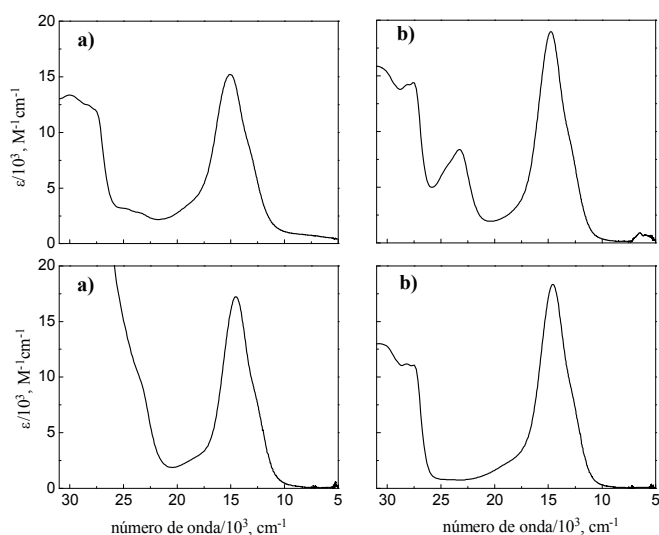


Figura 4.I.16: Espectros electrónicos del compuesto **2^{ox}** (arriba) y **3^{ox}** (abajo), determinados en (a) acetonitrilo y (b) metanol.

Tabla 4.I.6: Datos espectroscópicos de los compuestos **2^{ox}** y **3^{ox}**, en diferentes solventes.

Compuesto	Solvente	$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
2^{ox}	Dimetilacetamida	27.6(13.3)/28.2(13.2)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		23.0(3.9)/24.0(3.5)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		15.0(26.3)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		5.7 (0.8)	IC
	Acetonitrilo	28.2(12.4)/29.9(13.4)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		23.3(2.7)/24.8(3.1)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		15.1(15.2)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
	Metanol	27.6(14.4)/28.1(14.2)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		23.6(8.4)/24.5(6.8)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		14.8(19.0)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		5.9(0.8)	IC
	Agua	27.3(8.9)/27.6(9.0)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		24.0(3.2)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		13.5(8.9)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		6.0(0.9)	IC
3^{ox}	Dimetilacetamida	27.9(15.0)/30.5(18.3)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		23.1(61.1)/24.3(5.5)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		14.8(16.3)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		5.7(0.7)	IC
	Acetonitrilo	27.6(13.2)/29.9(19.7)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		23.3(3.3)/24.6(3.9)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		14.9(16.71)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		5.7(0.9)	IC
	Metanol	28.1(10.9)/30.3(14.8)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		24.0(3.1)/25.0(3.5)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		14.4(15.1)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		5.7(2.1)	IC
	Agua	27.6(12.1)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		23.9(3.5)/25.0(4.3)	TCLM, $\pi_{\text{CN}} - d_p\text{Os}^{\text{III}}$
		13.2(13.2)	TCLM, $d\pi_{\text{DMAP}} - d_\pi\text{Ru}^{\text{III}}$
		5.0(7.0)	IC

En secciones anteriores se determinó el grupo puntual de simetría al cual pertenecen los compuestos **2** (C_4) y **3** (D_4), así como también la simetría de los orbitales de frontera de estos sistemas. Se observó que estos últimos transforman según la representación irreducible E. Al mismo tiempo, dada la naturaleza donora de las DMAP, resulta razonable suponer que los orbitales aceptores del metal central correspondan al par

d_{xz} , d_{yz} (E), los cuales, por cierto, presentan la simetría adecuada para solapar con los orbitales π de las DMAP. En la Tabla 4.I.7 se presentan los resultados del análisis de la simetría de las TCLM, observadas en los compuestos 2^{ox} y 3^{ox} .

Tabla 4.I.7: Análisis de la simetría para la TCLM, de naturaleza π^* DMAP - $d_{\pi}Ru^{III}$, para los compuestos 2^{ox} y 3^{ox} .

Compuesto (simetría)	Estado Fundamental, ψ^0 [simetría]	Estado Excitado, ψ^* [simetría]	Producto Directo $\Gamma_0 \times \Gamma_e$
2^{ox} (C_4)	$e^1(Os) e^1(Ru)$ [2A+2B]	$e^1(Os) e^1(DMAP)$ [2A+2B]	8A+8B
3^{ox} (D_4)	$e^1(Os) e^1(Os)$ $e^1(Ru)$ [4E]	$e^1(Os) e^1(Os)$ $e^1(DMAP)$ [4E]	16(A ₁ +A ₂ +B ₁ +B ₂)

Habiendo analizado la simetría de los estados fundamentales y excitados, resta evaluar la integral $\langle \psi^* | \bar{\mu} | \psi^0 \rangle$, y determinar si las transiciones planteadas están permitidas por simetría. En otras palabras, es necesario calcular los siguientes elementos de matriz:

$$C_4: \langle A|A, E|A \rangle ; \langle A|A, E|B \rangle ; \langle B|A, E|A \rangle ; \langle B|A, E|B \rangle$$

$$D_4: \langle E|A_2, E|E \rangle$$

Los resultados indican que, en ambos compuestos, estas transiciones de TCLM están permitidas, en acuerdo con lo observado experimentalmente.

Por último, resta mencionar que las propiedades de esta banda (energía e intensidad) están levemente moduladas por la naturaleza aceptora del solvente. Si bien la DMAP no presenta interacción específica con las moléculas de solvente, la mezcla metal - metal promueve este comportamiento, a través de la interacción específica entre el fragmento cianurado y el solvente. Este mismo fenómeno ha sido observado en las bandas de TCML, correspondientes a los compuestos **2** y **3** (ver Sección 4.I.6.1.1. y 4.I.6.1.2.).

Los espectros muestran la presencia de otros dos tipos de bandas, cuyas propiedades resultan prácticamente equivalentes para ambos compuestos. Las primeras se

encuentran centradas en el rango $23 - 30.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y están asociada a las bandas de TCLM, del fragmento cianurado ($\pi_{\text{CN}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$)²¹. Las segundas están centradas en el rango $5.0 - 6.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas han sido observadas en el compuesto $(\text{TFF})_3[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{5-}$ y son asignadas a transiciones IC, las cuales ocurren debido al efecto de ASO, presente en iones Os(III).

4.I.8. Caracterización espectroscópica mediante espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.

Con la intención del completar la caracterización espectroscópica de estos sistemas se empleó la técnica de espectroelectroquímica, una herramienta sumamente útil, mediante la cual es posible acceder a los distintos estados redox de cada sistema. En estos casos, se abarcaron las regiones visible, infrarrojo cercano (NIR) e infrarrojo (IR), en acetonitrilo y metanol. A continuación se describirán los resultados obtenidos para los compuestos **2** y **3**.

4.I.8.1. Comportamiento del sistema {Os - Ru - Co}, en acetonitrilo.

Previamente se han descripto y analizado las propiedades espectroscópicas de las especies **2** y **2^{ox}**. Estos resultados facilitarán la interpretación de las determinaciones espectroelectroquímicas y estas últimas, a su vez, enriquecerán el conocimiento del comportamiento de este sistema.

En la Figura 4.I.17 se presentan los resultados de las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos de oxidación y reducción en la región visible - NIR, del compuesto **2**, y en la Tabla 4.I.8 se listan las energías e intensidades de las bandas observadas y sus correspondientes asignaciones.

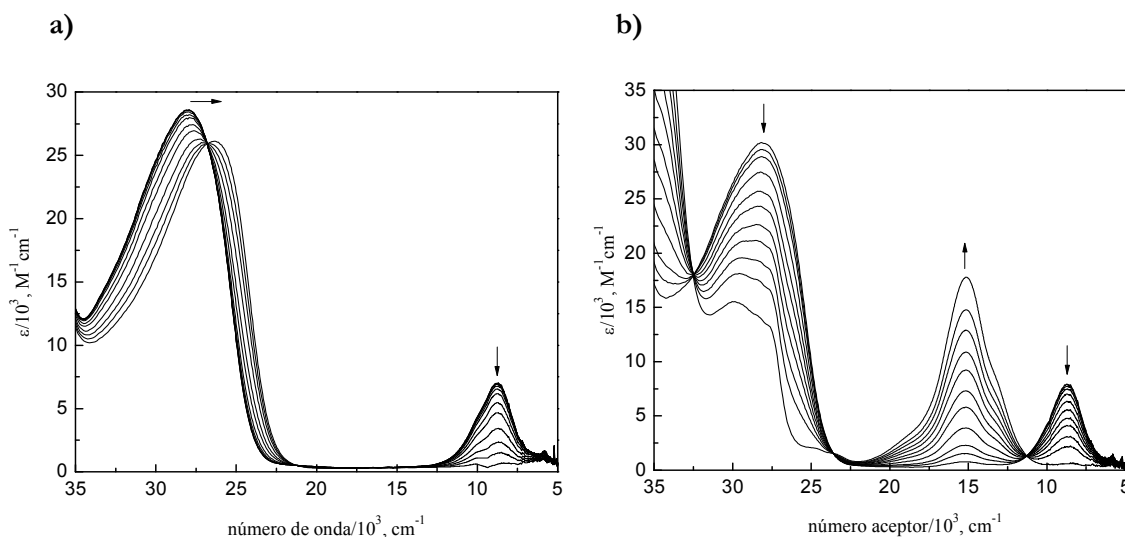


Figura 4.I.17: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **2**, medida en acetonitrilo. (a) Reducción $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$; (b) Oxidación $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$. La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, así como el desplazamiento en energía de las mismas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.

Tabla 4.I.8: Datos espectroscópicos de las especies **2^{ox}**, **2** y **2^{red}**, en la región del NIR. Solvente: acetonitrilo.

Compuesto	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
2^{ox}	28.2 (12.4)/29.9 (13.4) 23.3 (2.7)/24.8 (3.1) 15.1 (15.2) 5.7 (0.5)	TCML, $\pi_{\text{CN-}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCML, $\pi_{\text{CN-}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCML, π_{DMAP} - $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$ IC
2	28.2 (29.7) 8.7 (7.0) 5.9(1.9)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ IC
2^{red}	26.3 (26.1)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP}

La Figura 4.I.17 a) corresponde a la espectroelectroquímica del proceso de reducción del compuesto **2**, para dar lugar a la especie **2^{red}**. Los cambios espectrales principales indican un desplazamiento de la banda de TCML hacia menores energías y una disminución en la intensidad de la banda de TCMM, centrada en $8.7 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$, hasta desaparición completa.

El cambio observado para la TCML, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi_{\text{DMAP}}$, es consistente con la presencia de una especie más rica en electrones. Esto desestabiliza el orbital donador $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$, provocando un corrimiento de la TC hacia menores energías. La reducción por un electrón genera el compuesto de capa llena, 2^{red} , con configuración electrónica $d\pi^6 - d\pi^6$ (se omite al ion Co(III), pues no interviene en estas TC), motivo por el cual desaparece la TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$. Al mismo tiempo, la banda IC decae en intensidad hasta anularse completamente. Estos resultados son consistentes con la formación de la especie reducida $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Os}^{\text{II}}]$.

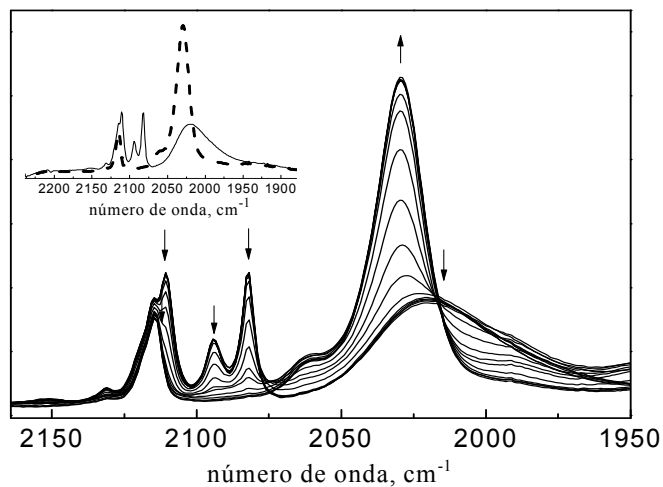
En la Figura 4.I.17 b) se observa la espectroelectroquímica correspondiente al proceso de oxidación. Como producto de este proceso, las bandas de TCML y TCMM desaparecen completamente. Entre estas dos bandas, crece en intensidad la banda de TCLM, de carácter $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, responsable de la coloración azulada de la especie oxidada 2^{ox} . Vale destacar que las bandas que figuran en los rangos $24.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y $27.8 - 29.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las TCLM, de carácter $\pi_{\text{CN}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$, tal como han sido asignadas en el espectro de la especie 2^{ox} , previamente presentado en la Sección 4.I.7.2. Por último, la banda IC permanece, prácticamente, inalterada en energía, sólo que su intensidad decae en un 50%, con respecto a lo observado en la especie de valencia mixta. Esto es consistente con lo previamente señalado en la Sección 4.I.6.

En la Figura 4.I.18 se presenta la espectroelectroquímica correspondiente a los procesos de oxidación y reducción, en la región del infrarrojo. En la Tabla 4.I.9 se listan las energías de las bandas encontradas en el espectro IR.

Tabla 4.I.9: Datos espectroscópicos de las especies 2^{ox} , 2 y 2^{red} , en la región del IR. Solvente: acetonitrilo.

Compuesto	$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	Asignación
2^{red}	2114	$\nu_{\text{CN}} - ([\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2060, 2030	$\nu_{\text{CN}} - ([\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-})$
2	2114	$\nu_{\text{CN}} - ([\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2110, 2094, 2082	$\nu_{\text{CN}} - ([\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2019	$\nu_{\text{CN-pte}} (\text{Ru} - \text{NC} - \text{Os})$
2^{ox}	2119	$\nu_{\text{CN}} - ([\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2082	$\nu_{\text{CN}} - ([\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$

a)



b)

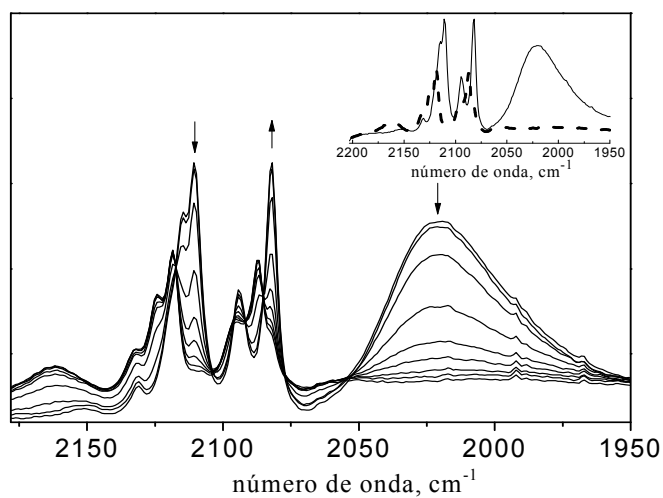


Figura 4.I.18: Espectroelectroquímica IR del compuesto **2**, medida en acetonitrilo. (a) Reducción $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ (**2**) a $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$ (**2^{red}**). Ampliación: **2^{red}** (trazo punteado); **2** (trazo continuo). (b) Oxidación $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ (**2**) a $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ (**2^{ox}**). Ampliación: **2^{ox}** (trazo punteado); **2** (trazo continuo). La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.

El espectro infrarrojo de la especie reducida, **2^{red}**, muestra la presencia de tres bandas, la más intensa de ellas centrada en 2030 cm^{-1} , seguida de un hombro en 2060 cm^{-1} , y la última de ellas, a mayores energías, centrada en 2114 cm^{-1} . Estas bandas se hallan en la región del infrarrojo donde habitualmente se presentan los estiramientos C-N, propios de los ligandos cianuro. Las primeras se encuentran cercanas, en energía, a los valores determinados para el monómero $\text{Na}_4\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, para el cual se evidencian tres señales, con motivo del desdoblamiento del modo F_{3u} ($2023, 2050, 2067\text{ cm}^{-1}$).⁴ De esta manera, este grupo de bandas revela la presencia de un centro de Os(II).

La banda a 2114 cm^{-1} está asociada a los estiramientos C-N, propios de los ligandos cianuro del fragmento $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, también observada en el compuesto trinuclear $(\text{TFF})_4(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$.⁷ Este resultado evidencia la presencia de un ion Co(III).

El espectro infrarrojo de la especie completamente oxidada, **2^{ox}**, muestra dos bandas intensas, centradas en 2082 cm^{-1} y 2119 cm^{-1} , cada una de las cuales presenta hombros a mayores energías. La primera corresponde al estiramiento C-N, presente en el fragmento $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, en acuerdo con lo observado para el monómero $(\text{TFF})_3[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, en solución de acetonitrilo. Este monómero no resulta estrictamente octaédrico, como consecuencia de una pequeña distorsión geométrica. Este hecho da lugar a la presencia de otras señales, ubicadas a mayores energías, también asociadas a estiramientos C-N, tal como se evidencia en su espectro infrarrojo. (Figura 4.I.19).

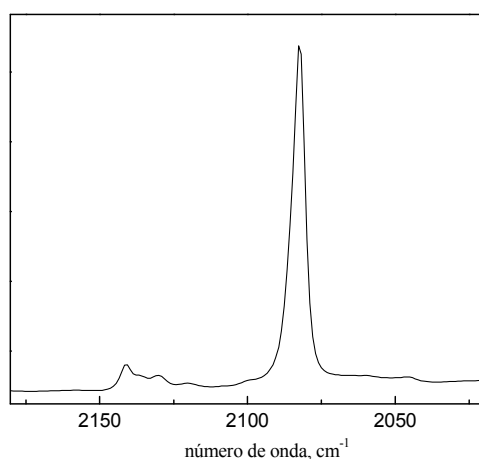


Figura 4.I.19: Espectro infrarrojo del monómero $(\text{TFF})_3[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, determinado en acetonitrilo.

La señal restante (2119 cm^{-1}) corresponde a los estiramientos C-N del fragmento $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, tal como se observa, también, en el espectro de la especie 2^{red} .

Por último, la oxidación por un electrón de la especie 2^{red} da lugar a la especie **2**. El espectro infrarrojo de este último muestra la presencia de una banda ancha e intensa, centrada en 2019 cm^{-1} , y otras cuatro bandas más angostas, centradas en 2082, 2094, 2110 y 2114 cm^{-1} , respectivamente. Este conjunto de bandas presenta cierta similitud con lo observado en el espectro de la especie 2^{ox} . La diferencia entre ambos casos estriba en que, en la especie **2**, el ion Ru(II) es más rico en electrones; esto introduce una nueva asimetría, de carácter electrónico (sumada a la asimetría geométrica existente, al no tratarse estrictamente de un compuesto octaédrico), entre los cianuros pertenecientes al fragmento cianurado de Os(III). Consecuentemente, se da un aumento en el número de señales. De esta manera, la señal más característica, centrada en 2082 cm^{-1} , indica la presencia de un centro de Os(III).

El espectro en acetonitrilo muestra otra banda ancha, a menores energías (2019 cm^{-1}). Esta banda presenta dos particularidades. En primer lugar, está ausente en los espectros de las especies 2^{red} y 2^{ox} . El hecho de que resulte distinguible de las señales asociadas a los cianuros restantes permite suponer que la misma es debida al estiramiento del cianuro puente. Esta transición está ausente en el sistema análogo $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$,⁷ cuyo espectro infrarrojo se presenta en la Figura 4.I.20, en conjunto con el espectro del compuesto **2**.

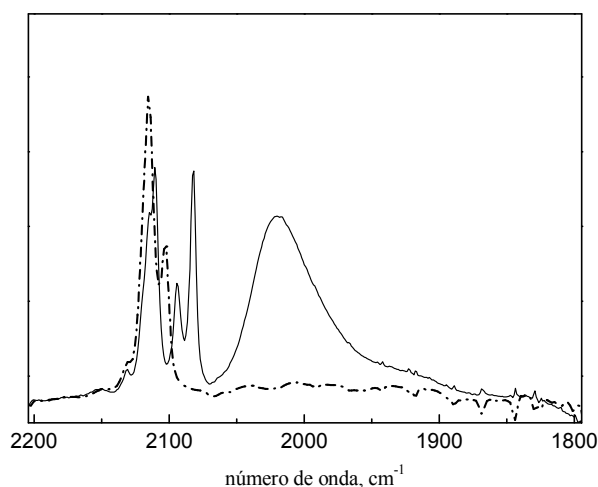


Figura 4.I.20: Espectros infrarrojo de los compuestos $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (trazo punteado) y $(\text{TFF})_4[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (**2**, trazo continuo), en acetonitrilo.

Tal como se observa, el espectro del sistema análogo sólo presenta dos bandas, la de mayor energía asociada al estiramiento C-N del fragmento $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y la de menor energía, debida al estiramiento C-N del fragmento $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. La señal ancha observada a menores energías, en el caso del compuesto **2**, está ausente en el espectro del sistema en cuestión.

La segunda particularidad de esta señal consiste en su considerable intensidad, así como su significativo ancho de banda a media altura ($\Delta\nu_{1/2}$), tomando un valor de 52 cm^{-1} . Esta magnitud es mayor que lo observado habitualmente en transiciones vibracionales, sugiriendo que su origen es debido a una transición electrónico - vibracional (vibrónica).

Para el caso en el que el complejo pueda describirse como completamente delocalizado, en la escala de tiempo vibracional ($10^{-12} - 10^{-13}\text{ s}$), se esperarían bandas de estiramiento en una posición diferente a la observada para las especies conteniendo Os(II) u Os(III). Por el contrario, en una situación de localización completa, se esperarían señales provenientes de los fragmentos $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. En este último caso, el espectro infrarrojo podría describirse como la suma de los espectros de las especies reducida y oxidada.

La Figura 4.I.21 muestra que, exceptuando la señal debida al cianuro puente, el espectro de la especie **2** se semeja más al obtenido para la especie **2^{ox}** (en el rango $2082 - 2119\text{ cm}^{-1}$), el cual presenta las bandas características de centros de Co(III) y Os(III). Esto indica la presencia de un sistema con carga localizada, lo cual está en acuerdo con las conclusiones arribadas para la espectroscopía electrónica de esta especie. Estas observaciones permiten concluir que el sistema **2** en acetonitrilo puede ubicarse dentro de la *Clase II*, según la clasificación de Robin - Day.²²

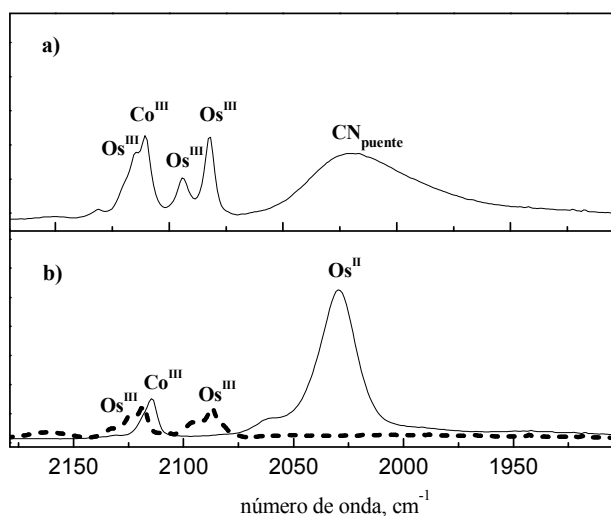


Figura 4.I.21: Espectros infrarrojo de las especies: (a) **2**; (b) **2^{red}** (trazo continuo) y **2^{ox}** (trazo punteado), medidos en acetonitrilo.

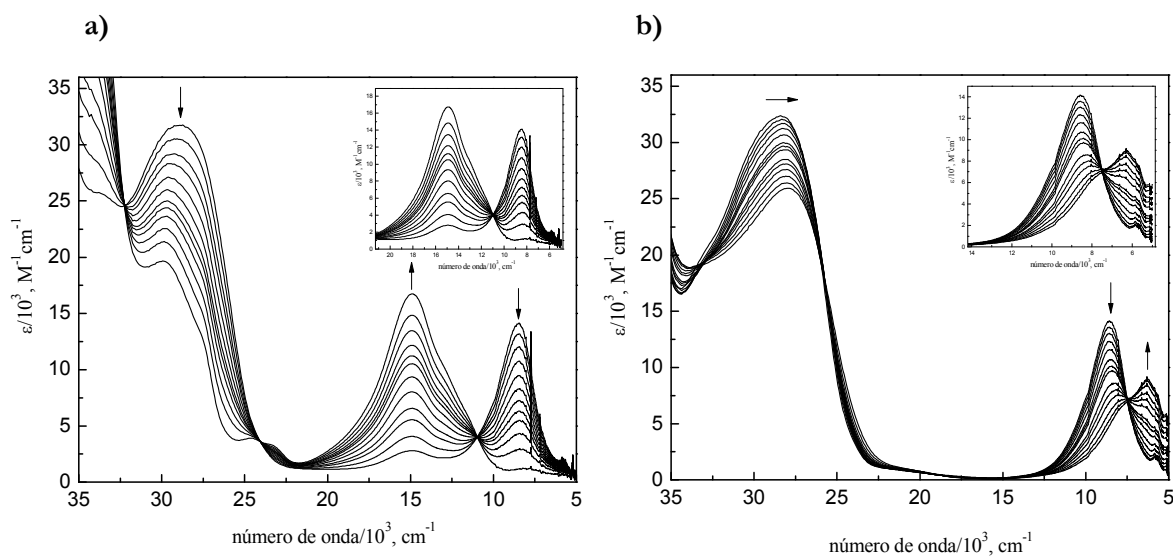
De esta forma, los resultados obtenidos en la región del infrarrojo enriquecen la información espectroscópica de este sistema. Los espectros electrónico e infrarrojo presentan marcadores propios de un sistema con carga localizada. Sin embargo, la señal ancha, asociada al estiramiento C-N del cianuro puente indica que, en este sistema, la mezcla metal - metal resulta mayor que la encontrada en el sistema análogo de hierro, como consecuencia de la mayor extensión radial de los orbitales d de los elementos del tercer período, dando lugar a un solapamiento $d\pi - d\pi$ (mediado por el cianuro puente) más efectivo.

4.I.8.2. Comportamiento del sistema {Os - Ru - Os}.

4.I.8.2.1. Determinaciones en acetonitrilo.

El comportamiento espectroelectroquímico de este compuesto resulta más difícil de interpretar, principalmente en la región del infrarrojo. No obstante, el análisis realizado, previamente, sobre la especie **3**, así como la especie completamente oxidada, **3^{ox}**, permiten facilitar la comprensión de los resultados obtenidos mediante esta técnica.

En la Figura 4.I.22 se presentan los resultados de las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos de oxidación y reducción del compuesto **3**, en la región visible - NIR. En la Tabla 4.I.10 se informan las energías e intensidades de las bandas observadas, junto con sus asignaciones.



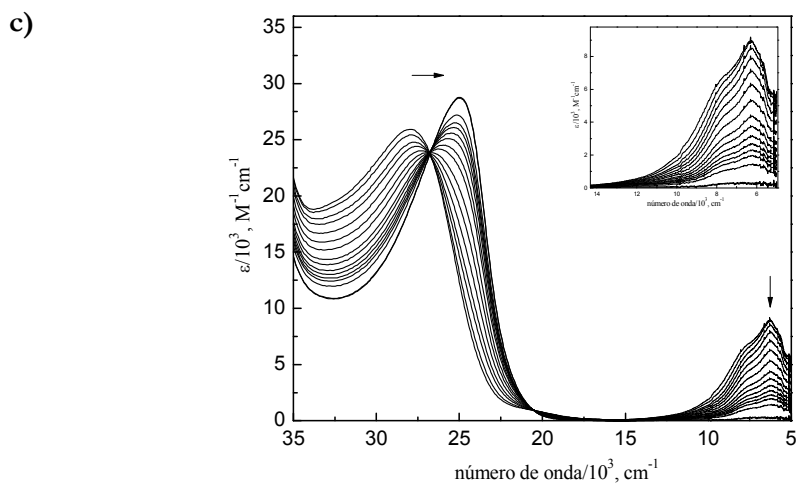


Figura 4.I.22: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **3**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$. (b) Primera reducción por un electrón $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$. (c) Segunda reducción por un electrón $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$ a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$. La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, así como el desplazamiento en energía de las mismas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.

Tabla 4.I.10: Datos espectroscópicos de las especies **3^{ox}**, **3**, **3^{red}** y **3^{red2}**, en la región del NIR y resultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM, en **3^{red}**. Solvente: acetonitrilo.

Compuesto	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
3^{ox}	27.6 (13.2)/29.9 (19.7) 23.3 (3.3)/24.6 (3.9) 14.9 (16.7) 5.7 (0.9)	TCML, $\pi_{\text{CN-}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCML, $\pi_{\text{CN-}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCML, π_{DMAP} - $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$ IC
3	28.9 (30.2) 8.5 (14.1) 5.9(2.2)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ IC
3^{red}	27.9 (25.9) 7.5 (6.9)/6.3 (8.9)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$
3^{red}	24.9 (28.8)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP}
3^{red a}	5.6 (3.7) 6.4 (4.9) 7.8 (5.4)	TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$

^aResultados obtenidos por deconvolución de las bandas de TCMM del compuesto **3**.

En la Figura 4.I.21 a) se presenta la espectroelectroquímica del proceso de oxidación del compuesto **3**, para dar lugar a la especie 3^{ox} . Se observan las mismas figuras de interés, previamente descritas en la Sección 4.I.7.2. La banda de TCML desaparece y aparecen, en el mismo rango de energía, las bandas de TCLM, de naturaleza $\pi_{CN} - d_{\pi}Os^{III}$. La banda de TCMM, también, decae en intensidad, hasta completa desaparición, al tiempo que aumenta en intensidad la banda de TCLM, de carácter $\pi_{DMAP} - d_{\pi}Ru^{III}$. Análogamente a lo observado para el compuesto **2**, la energía de la banda IC permanece prácticamente inalterada, sólo que su intensidad se reduce en un 50%, en relación a la hallada para la especie **3**.

Las propiedades espectroscópicas de la especie **3** han sido descritas y analizadas con anterioridad.

Por otra parte, el espectro de la especie 3^{red2} , obtenida por reducción de dos electrones (Figura 20 c)), muestra la presencia de una banda de TCML, centrada en $24.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($28.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), la cual se encuentra a menores energías, con respecto a lo observado para la especie **3**. En este caso, la mayor densidad electrónica del ion Ru(II) desestabiliza los orbitales $d\pi$ del mismo, provocando un corrimiento de la banda en cuestión hacia menores energías. Por otro lado, la banda de TCMM decae en intensidad hasta completa desaparición, habida cuenta que los orbitales $d\pi$ de los iones osmio se encuentran llenos.

Finalmente, el producto de reducción por un electrón da lugar a la verdadera especie de valencia mixta, $[Os^{III} - Ru^{II} - Os^{II}]$. En la Figura 4.I.23 se presenta el espectro de la especie en discusión.

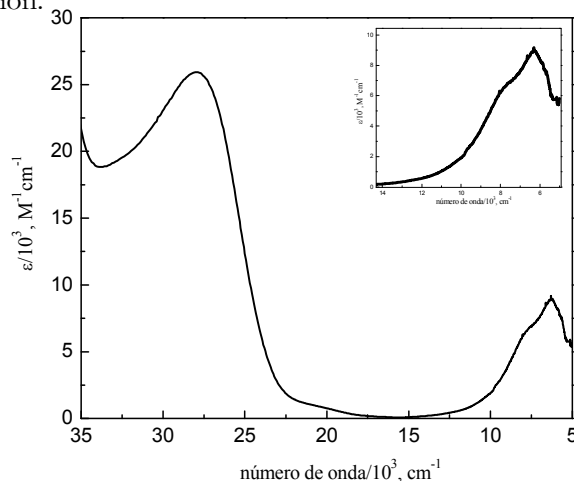


Figura 4.I.23: Espectro electrónico de la especie de valencia mixta $[Os^{III} - Ru^{II} - Os^{II}]$, medido en acetonitrilo.

El mismo muestra una banda de TCML, centrada en $27.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($25.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Nuevamente, dada la naturaleza más donora del ion Ru(II) sobre los orbitales π^* de las DMAP, es razonable encontrar esta banda a menores energías que lo observado para la especie **3**.

Por otra parte, en la región del NIR se observan dos bandas, centradas en $7.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($6.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y $6.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($8.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), esta última presentando un hombro a menores energías. Las mismas son angostas y asimétricas. De acuerdo al rango de energías en el que aparecen, así como sus intensidades, éstas pueden asignarse a TCMM, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ y $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$. Este mismo comportamiento se presenta en el sistema análogo de hierro (ver Capítulo 3), para el cual se observan dos bandas de TCMM, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ y $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$.

El análisis de las propiedades espectroscópicas de este sistema resulta complejo. Si bien las bandas de TCMM son asimétricas, como primera instancia se intentó deconvolucionar las mismas, empleando gaussianas. La mejor aproximación para describir el perfil de estas bandas hace uso de tres gaussianas, centradas en 7.8 , 6.4 y $5.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. En la Figura 4.I.24 se presenta el espectro experimental, en conjunto con las bandas obtenidas por deconvolución.

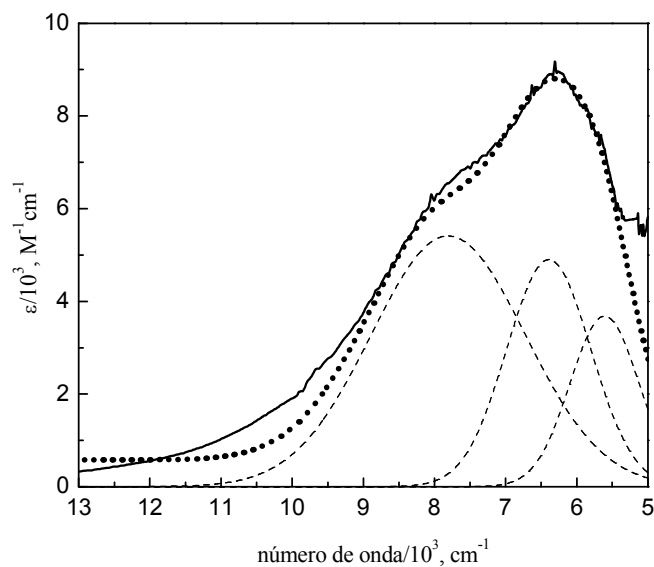
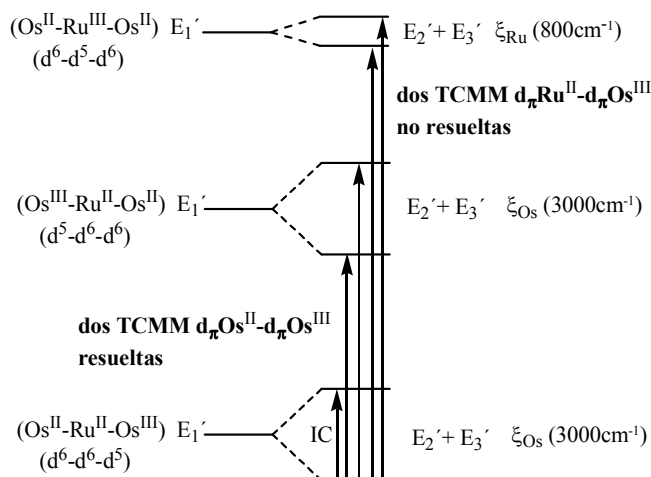


Figura 4.I.24: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie **3^{red}**, en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas (trazo punteado) para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (negro, trazo punteado).

Suponiendo una baja mezcla metal - metal y tomando como base los resultados obtenidos para el sistema **2**, en acetonitrilo, se debería observar una banda de TCMM, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$, en conjunto con dos nuevas bandas de TCMM, en este caso, de naturaleza $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$, con motivo del ASO del ion $\text{Os}(\text{II})$. Teniendo en cuenta la energía de la banda de TCMM en el compuesto **2** (el cual se toma como fragmento modelo, de dos centros interactuantes) y la encontrada para la especie **3^{red}**, en principio, se puede postular que la banda ubicada a mayores energías corresponde a la transición electrónica $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$. De esta manera, las dos bandas restantes corresponderían a las dos transiciones remotas $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$, las cuales se hallan más cercanas en energía. En el Esquema 4.I.8 se representan las posibles transiciones electrónicas para la especie **3^{red}**.



Esquema 4.I.8: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas observadas para el sistema **3^{red}**, en acetonitrilo.

La espectroelectroquímica en la región del infrarrojo, también, aporta información relevante de este sistema. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.I.25 y en la Tabla 4.I.11 se listan las energías y asignaciones correspondientes, para cada especie.

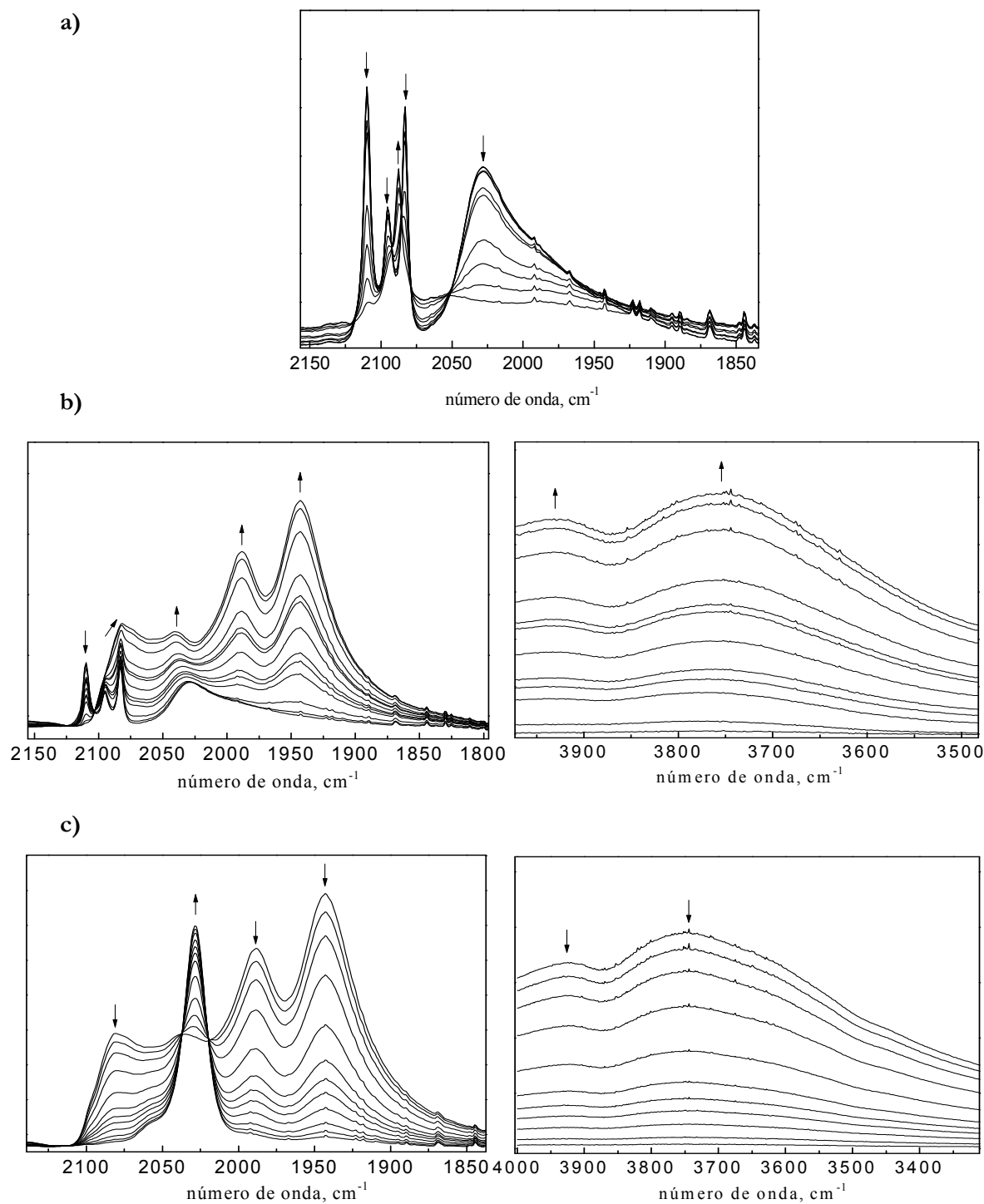


Figura 4.I.25: Spectroelectroquímica IR del compuesto **3**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ (**3**) a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ (**3^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ (**3**) a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$ (**3^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$ (**3^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$ (**3^{red2}**).

Tabla 4.I.11: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , en la región del IR.

Solvente: acetonitrilo.

Compuesto	ν_{max} , cm^{-1}	Asignación
3^{red2}	2056	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{4-})$
	2028	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{4-})$
3^{red}	3754	IC
	3929	IC
	2081	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2039	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{3-})$
	1988	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
	1942	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
3	2109	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2095	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2085	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2029	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
		$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
3^{ox}	2088	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$

El espectro de la especie totalmente reducida, 3^{red2} , presenta una gran similitud con el obtenido para el compuesto 2^{red} . La presencia de una señal intensa centrada en 2028 cm^{-1} , seguida de un hombro a 2056 cm^{-1} , son señales características de estiramientos C-N, pertenecientes a un centro de Os(II).

Por otra parte, el espectro de la especie completamente oxidada, 3^{ox} , presenta una señal intensa, centrada en 2088 cm^{-1} , la cual se asigna a un estiramiento C-N de un centro de Os(III), en acuerdo a lo observado para el monómero hexacianoosmato (III).

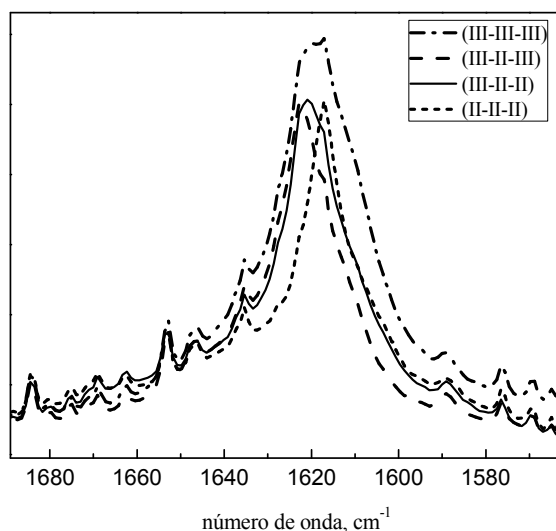
El espectro infrarrojo de la especie 3 resulta, prácticamente, equivalente al determinado para la especie 2 . Nuevamente, se observan tres bandas intensas y agudas, centradas en 2109 , 2095 y 2083 cm^{-1} , y una banda ancha, centrada en 2029 cm^{-1} . El comportamiento es similar al observado para el compuesto asimétrico de cobalto, correspondiendo la señal ancha al estiramiento C-N del cianuro puente.

El patrón de bandas de la especie 3^{red} es más complejo que los anteriormente analizados. Se observan bandas centradas en 2081 y 2039 cm^{-1} , indicando la presencia de centros de Os(III) y Os(II), respectivamente. Al mismo tiempo, se observan otras dos bandas, centradas en 1988 y 1942 cm^{-1} , muy intensas, sugiriendo acoplamiento vibrónico. En otras palabras, estos modos vibracionales están asociados a transiciones electrónicas,

indicando el rol del cianuro puente en la comunicación electrónica entre los centros metálicos. Sin embargo, el hecho de que se observen dos bandas indica indefectiblemente la presencia de una asimetría redox a lo largo del eje internuclear.

A mayores energías se observan dos bandas, centradas en 3929 y 3754 cm^{-1} . Las mismas están ausentes en los espectros de las demás especies. Estas transiciones se encuentran a menores energías que las observadas para la especie **3** y **3^{ox}**. Este comportamiento ha sido señalado en otros sistemas conteniendo osmio,^{9, 10, 12} para los cuales se postula que las transiciones no son de carácter $d\pi - d\pi$ puras (transiciones IC), sino que involucran otros orbitales, que no están centrados exclusivamente en el ion osmio. En este caso, las intensas señales de los cianuros puente sugieren que las vibraciones C-N podrían estar acopladas a este tipo de transiciones electrónicas.

Por otra parte, resulta interesante investigar la región donde se presentan las señales de estiramiento del grupo $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$, propias del ligando DMAP. En este caso, también se observan cambios al reducir, por uno y dos electrones, la especie **3**. La Figura 4.I.26 muestra las señales correspondientes a estos grupos funcionales, para las especies **3^{ox}**, **3**, **3^{red}** y **3^{red2}**.



Compuesto	ν, cm^{-1}
3^{ox}	1619(ancha)
3	1623
3^{red}	1621
3^{red2}	1617

Figura 4.I.26: Espectros infrarrojo de las especies **3^{ox}**, **3**, **3^{red}** y **3^{red2}**, medidos en acetonitrilo. La banda presentada corresponde a uno de los modos vibracionales de estiramiento del grupo $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$, de los ligandos DMAP.

Resulta interesante notar que la banda en cuestión, presente en el compuesto $\mathbf{3}^{\text{red}}$, no puede describirse como suma de las bandas correspondientes a las demás especies. Resultados similares han sido observados por Rocha *et. al.*,¹³ en el sistema dinuclear $[(\text{bpy})_2\text{ClOs}^{\text{II}}(\mu\text{-pz})\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, en el cual la banda correspondiente al estiramiento C=C y C=N de los ligandos bipyridina, se encuentra en una posición intermedia a la hallada para las especies completamente reducida y oxidada. Este comportamiento ha sido asociado al fenómeno de coalescencia de las vibraciones de las especies oxidadas y reducidas, el cual se observa en sistemas donde la dinámica de intercambio electrónico es más rápida que la escala de tiempo correspondiente a las técnicas vibracionales. En este caso, dicho comportamiento indicaría la presencia de una barrera térmica pequeña y, consecuentemente, una conversión rápida entre los isómeros electrónicos. Otra posible alternativa es que el sistema presente carga delocalizada; sin embargo, la evidencia actual no permite distinguir ambas situaciones.

En función de los distintos resultados obtenidos es posible plantear una hipótesis acerca del comportamiento de los sistemas $\mathbf{3}$ y $\mathbf{3}^{\text{red}}$, en acetonitrilo. El patrón de bandas correspondiente al primero, en la región visible - NIR, indica la presencia de un sistema con carga localizada. Sin embargo, en la escala de tiempo correspondiente a la dinámica vibracional, se observan señales que evidencian comunicación electrónica entre los centros metálicos, mediada por el cianuro puente.

El verdadero sistema de valencia mixta $\mathbf{3}^{\text{red}}$ presenta un comportamiento más controvertido. A resultas de las distintas propiedades espectroscópicas del mismo, surge el siguiente interrogante: ¿se trata de un sistema localizado o delocalizado? Y de ser delocalizado, ¿el fenómeno involucra los tres centros metálicos o sólo dos de ellos?

A continuación, se enumeran los aspectos más relevantes de las propiedades espectroscópicas de este sistema, en la región visible - NIR - IR.

✓ Espectro visible - NIR:

. No se evidencian bandas de TCLM, de carácter $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$; por el contrario, se presenta una banda de TCML, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi_{\text{DMAP}}^*$, marcador característico de un centro de Ru(II). No obstante, esta banda se encuentra a mayores energías que en el caso de la especie totalmente reducida, $\mathbf{3}^{\text{red2}}$. Este resultado indica que, si bien el ion rutenio

tiene, principalmente, carácter de Ru(II), sus orbitales $d\pi$ están más estabilizados en energía, con respecto a la especie 3^{red2} . Esto sucede con motivo de la interacción metal - metal, la cual resulta más intensa en esta especie que en las especies completamente oxidada y reducida.

. Se observan dos nuevas figuras de interés en la región NIR, asignadas a TCMM, de naturaleza $d\pi Os^{II} - d\pi Os^{III}$, las cuales se suman a la transición $d\pi Ru^{II} - d\pi Os^{III}$. Esto indica que, en el estado de valencia mixta, a la interacción inmediata rutenio - osmio, se suma la interacción remota osmio - osmio.

✓ Espectro IR:

. El marcado aumento en la intensidad de las señales asociadas al estiramiento C-N, de los cianuros puente, indica que este modo vibracional está acoplado a una transición electrónica. En función de ello, es posible concluir que el fragmento puente participa, activamente, del proceso de TC entre los centros metálicos. Sin embargo, la presencia de dos señales evidencia una asimetría redox entre los fragmentos remotos, lo cual sugiere cierto grado de localización electrónica.

. Las bandas observadas en el rango $3754 - 3929\text{ cm}^{-1}$ están en acuerdo con lo observado en otros sistemas de valencia mixta conteniendo osmio, para los que se propone que los orbitales que participan en dichas transiciones no están centrados únicamente en el ion osmio.

. La energía intermedia de la banda asociada al estiramiento $N-(CH_3)_2$, de los ligandos DMAP, en el espectro de valencia mixta, indica que es posible que la señal se origine debido a la coalescencia de las bandas correspondientes a las especies conteniendo los iones Ru(II) (**3**) y Ru(III) (**3^{ox}**).

Las observaciones anteriormente enunciadas permiten elaborar una hipótesis acerca del comportamiento del sistema de valencia mixta, en acetonitrilo. La banda de TCML (y la ausencia de una banda de TCLM), indicando la presencia de un ion Ru(II), sugiere que el sistema no presenta mayor acoplamiento rutenio - osmio, en relación a lo observado en la especie **3**. Por el contrario, la presencia de las bandas centradas en el rango $3929 - 3754$

cm⁻¹ indican que en la especie **3^{red}** la mezcla osmio - cianuro puente es mayor en relación a lo encontrado para la especie **3**. En otras palabras, los orbitales que surgen de la combinación del par osmio - cianuro puente presentan una contribución significativa de ambos fragmentos. De esta manera, puede suponerse al fragmento [CN-Ru^{II}(DMAP)₄-NC], como mediador en el proceso de TC entre los iones osmio. La energía intermedia de las señales de estiramiento del grupo N-(CH₃)₂, en los ligandos DMAP, en **3^{red}**, indicaría una rápida transferencia electrónica entre los dos isómeros. Sin embargo, la presencia de marcadores propios de los iones Ru(II), Os(III) y Os(II), así como la evidencia de dos señales asociadas a los estiramientos C-N de los cianuros puente (lo cual indica la presencia de una asimetría redox) sugiere que las propiedades de esta especie se ajustan a las características propias de un sistema con carga localizada.

En la Tabla 4.I.12 se presentan las energías y asignaciones de las distintas transiciones electrónicas y vibracionales observadas en la mayoría de los sistemas conteniendo osmio, informados en literatura. Estos resultados guardan cierto paralelismo con lo encontrado para el compuesto **3**, en sus distintos estados.

Tabla 4.I.12: Datos espectroscópicos de compuestos conteniendo osmio.

Compuesto	$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
⁹ [(NH ₃) ₅ Os ^{II} (pz)Os ^{III} (NH ₃) ₅] ⁵⁺	3.4 (3.0)	IC
	3.0 (4.0)	IC
	4.5 - 6.7	IC
¹⁰ [(NH ₃) ₅ Os ^{II} (N ₂)Os ^{III} (NH ₃) ₅] ⁵⁺	11.2 (2.7)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	3.4 (3.0)	IC
	3.0 (4.0)	IC
¹² [(bpy) ₂ ClOs ^{II} (N ₂)Os ^{III} (bpy) ₂ Cl] ⁵⁺	13.4 (0.9)	TCMM
	11.3 (5.2)	TCMM
	6.4 (0.4)	TCMM
	5.2 (1.2)	IC
	3.7 (1.1)	IC
¹² [(tpy)Cl ₂ Os ^{II} (N ₂)Os ^{III} (tpy)Cl ₂] ⁵⁺	11.7 (1.3)	TCMM
	11.3 (0.7)	TCMM
	4.7 (0.5)	IC
	3.2 (6.1)	IC

Tabla 4.I.12: Datos espectroscópicos de compuestos conteniendo osmio.

Compuesto	$\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
$^{12}[(\text{tpm})\text{Cl}_2\text{Os}^{\text{II}}(\text{N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{tpm})\text{Cl}_2]^{5+}$	12.8 (0.8)	TCMM
	11.4 (2.1)	TCMM
	5.2 (0.2)	IC
	3.5 (1.5)	IC
$^{12}[(\text{Tp})\text{Cl}_2\text{Os}^{\text{II}}(\text{N}_2)\text{Os}^{\text{III}}(\text{Tp})\text{Cl}_2]^{5+}$	13.1 (1.5)	TCMM
	11.7 (5.1)	TCMM
	5.2 (0.9)	IC
	3.6 (3.7)	IC
$^{12}[\text{Os}^{\text{III}}(\text{tpm})\text{Cl}_2(\text{NCCH}_3)]^+$	4.3 (0.2)	IC
	6.6 (0.1)	IC
$^{12}[\text{Os}^{\text{III}}(\text{tpy})\text{Cl}_2(\text{NCCH}_3)]^+$	4.1 (0.01)	IC
	6.7 (0.1)	IC
$^{17}[(\text{bpy})_2\text{ClOs}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$	8.3 (1.9)	TCMM
	5.8 (1.4)	IC
	4.2 (1.4)	IC
$^{18}[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}(\text{pz})\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{5-}$	11.9 (7.9)	TCMM
	7.2 (6.6)	TCMM
	4.9 (1.7)	
	3.9 (0.7)	
	1.9 (7.0)	
$[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\text{NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$	7.8 (8.7)	TCMM
	5.2 (6.3)	TCMM
	3.9 (2.9)	IC
$[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\text{NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$	7.5 (11.3)	TCMM
	5.1 (1.4)	TCMM
	4.2 (1.4)	IC
$[(\text{NC})_5\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\text{NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$	7.6 (20.6)	TCMM
	7.3 (20.8)	TCMM
	5.7 (6.7)	TCMM
	4.8 (7.3)	TCMM
	3.9 (11.3)	IC
	3.7 (14.1)	IC
$^5[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	5.9	IC
	5.2	IC

4.I.8.2.2. Determinaciones en metanol.

Dado el comportamiento encontrado para la especie **3**, en metanol, resulta tentador preguntarse si la especie de valencia mixta se presenta como un sistema de carga delocalizada, en dicho solvente. Para ello, se empleó la misma técnica en solución metanólica. Los resultados obtenidos, en la región IR, se presentan en la Figura 4.I.27. En la Tabla 4.I.13 se enuncian las energías e intensidades de las bandas encontradas, en conjunto con sus respectivas asignaciones.

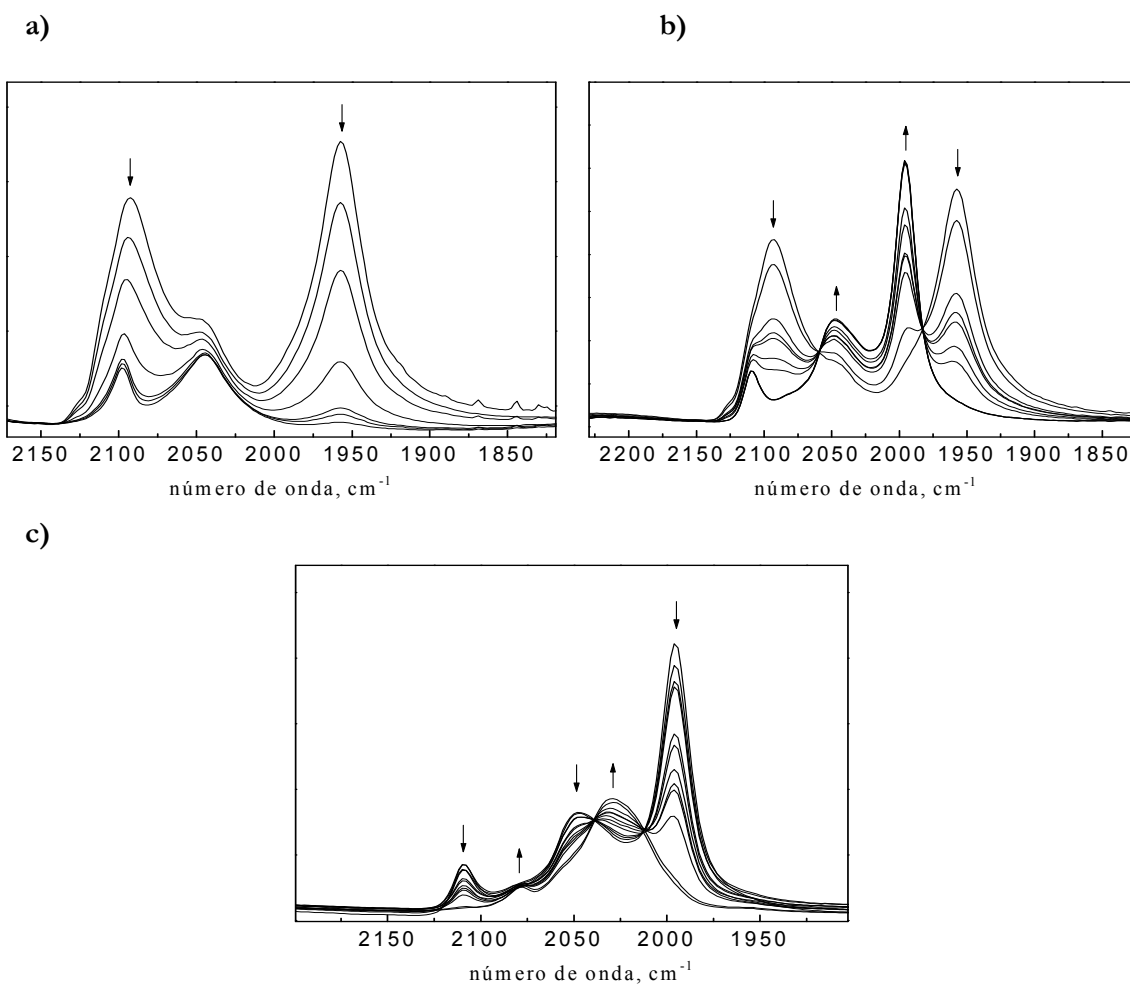


Figura 4.I.27: Espectroelectroquímica IR del compuesto **3**, medida en metanol. (a) Oxidación [Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}] (**3**) a [Os^{III}-Ru^{III}-Os^{III}] (**3^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, [Os^{III}-Ru^{II}-Os^{III}] (**3**) a [Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}] (**3^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, [Os^{III}-Ru^{II}-Os^{II}] (**3^{red}**) a [Os^{II}-Ru^{II}-Os^{II}] (**3^{red2}**).

Tabla 4.I.13: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , en la región del IR. Solvente: metanol.

Compuesto	ν_{max}, cm^{-1}	Asignación
3^{red2}	2078	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{4+})$
	2029	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{4+})$
3^{red}	2109	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2047	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{4+})$
	1995	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
3	2092/2049	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	1957	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
3^{ox}	2097	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2044	$\nu_{CN-} (Ru - NC - Os)$

La especie completamente reducida, 3^{red2} , presenta un espectro con señales características de ligandos cianuro coordinados a un centro de Os(II) (2029 cm^{-1}).

El espectro de la especie totalmente oxidada, 3^{ox} , presenta una señal centrada en 2097 cm^{-1} , propia de los estiramientos C-N observados en el fragmento $[Os^{III}(CN)_6]^{3-}$. La señal centrada en 2044 cm^{-1} , ausente en el espectro en acetonitrilo, puede estar asociada al estiramiento de los cianuros puente. Esto no es de extrañar, teniendo en cuenta que el ion Os(III) tiene cierto carácter donador. Este fenómeno también ha sido observado en otros sistemas puenteados por cianuro,^{23, 24} incluyendo el sistema análogo de hierro, analizado en el Capítulo 3.

La espectroscopía infrarrojo de la especie 3 muestra dos señales intensas, centradas en 2092 (presentando un hombro) y 1957 cm^{-1} . La primera es compatible con la frecuencia de estiramiento de los ligandos cianuro, coordinados a un centro de Os(III). La segunda es debida al cianuro puente. La marcada intensidad de esta última permite suponer que la transición no es, intrínsecamente, vibracional y, en su lugar, se supone a la misma acoplada a una transición electrónica. Esto último está en acuerdo con la hipótesis, previamente planteada, acerca del mayor grado de acoplamiento electrónico entre los centros metálicos de esta especie, en solución metanólica.

La reducción por un electrón del compuesto 3 genera la especie 3^{red} . Los cambios más relevantes consisten en la aparición de una banda, centrada en 2109 cm^{-1} , la cual da cuentas de la presencia de un ion Os(III). La señal centrada en 2047 cm^{-1} puede asociarse a

un ion Os(II). La misma se encuentra a mayores energías, en relación a la especie 3^{red2} , lo cual resulta razonable, teniendo en cuenta que, en este caso, dicho ion presente cierto carácter de Os(III). La banda restante, centrada en 1995 cm^{-1} , está asociada a alguno de los modos normales de estiramiento de los cianuros puente. De esta manera, si bien el espectro de esta especie presenta una banda intensa correspondiente a uno de los cianuro puente, lo cual indica comunicación electrónica metal - metal, la presencia de marcadores de Os(III) y Os(II), permiten suponer que el sistema 3^{red} no presenta más mezcla metal - metal que la especie de partida, **3**.

En la Figura 4.I.28 se presentan las espectroelectroquímicas determinadas en la región visible - NIR y en la Tabla 4.I.14 se encuentran los datos espectroscópicos de las distintas especies.

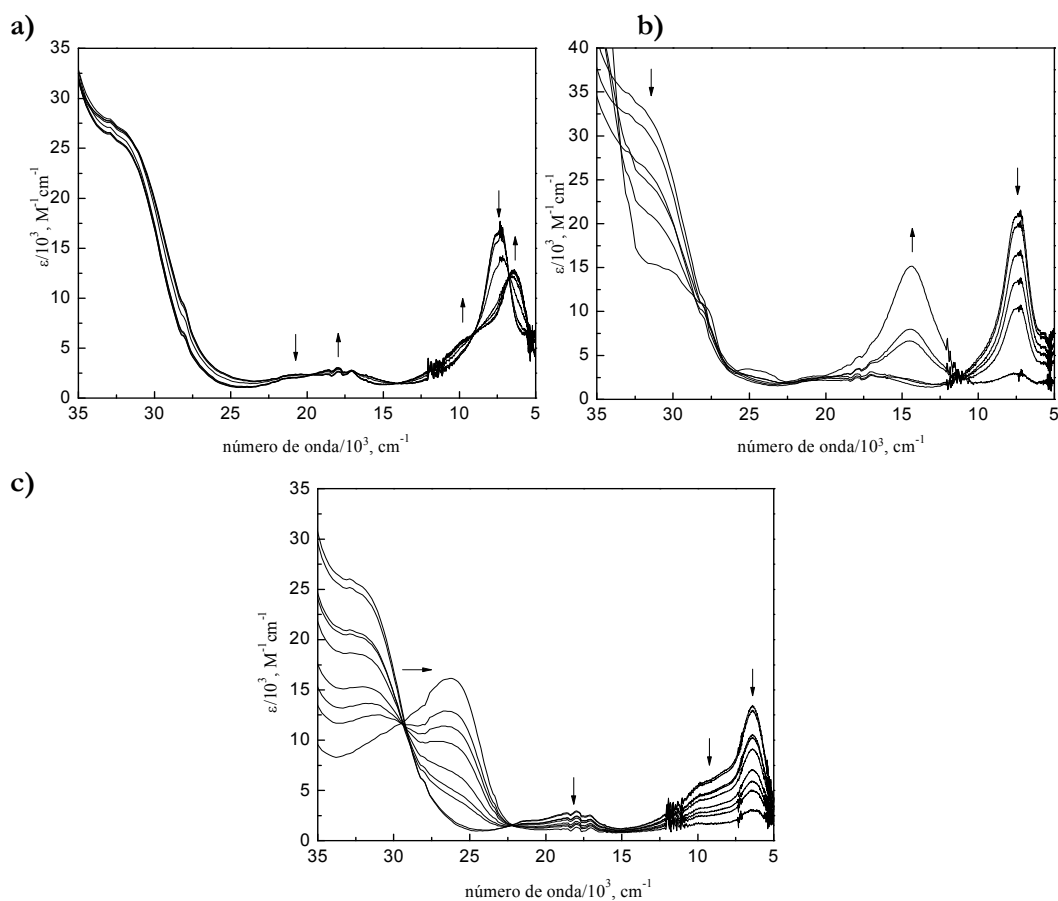


Figura 4.I.28: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **3**, medida en metanol. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}]$. (b) Primera reducción por un electrón $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}]$ a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$. (c) Segunda reducción por un electrón $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$ a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}]$.

Tabla 4.I.14: Datos espectroscópicos de las especies 3^{ox} , 3 , 3^{red} y 3^{red2} , en la región del NIR y resultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM, en 3^{red} . Solvente: metanol.

Compuesto	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
3^{ox}	28.1 (10.9)/30.3 (14.8) 24.0 (3.1)/25.0 (3.5) 14.4 (15.1) 5.7 (2.1)	TCML, π_{CN-} - $d_{\pi}Os^{III}$ TCML, π_{CN-} - $d_{\pi}Os^{III}$ TCML, π_{DMAP} - $d_{\pi}Ru^{III}$ IC
3	32.5 (27.2) 17.7 (2.7)/20.5 (2.4) 7.3(17.0)/7.6 (16.5) 4.8 (6.5)/5.7(6.5) 3.7(14.1)/3.9(11.3)	TCML, $d_{\pi}Ru^{II}$ - π_{DMAP} TCML, π_{DMAP} - $d_{\pi}Ru^{III}$ TCMM, $d_{\pi}Ru^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$ TCMM, $d_{\pi}Ru^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$ IC
3^{red}	32.6 (26.2) 17.9 (3.0)/20.7 (2.0) 8.5 (7.0)/10.0(5.5) 6.4 (12.7)	TCML, $d_{\pi}Ru^{II}$ - π_{DMAP} TCML, π_{DMAP} - $d_{\pi}Ru^{III}$ TCMM, $d_{\pi}Os^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$ TCMM, $d_{\pi}Ru^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$
3^{red}	26.9 (13.4)	TCML, $d_{\pi}Ru^{II}$ - π_{DMAP}
$3^{red\ a}$	10.0 (3.8) 8.3 (4.0) 6.4 (11.3)	TCMM, $d_{\pi}Os^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$ TCMM, $d_{\pi}Os^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$ TCMM, $d_{\pi}Ru^{II}$ - $d_{\pi}Os^{III}$

^aResultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM de la especie 3^{red} .

La espectroelectroquímica del proceso de oxidación, para dar lugar a la especie 3^{ox} , se describe de manera análoga a lo observado en acetonitrilo. El espectro correspondiente muestra una banda IC, diagnóstica de la presencia de un ion $Os(III)$. En el caso de la especie completamente reducida, 3^{red2} , el espectro de la misma también presenta un patrón comparable a lo observado en acetonitrilo.

Las propiedades espectroscópicas de la especie 3 han sido descriptas anteriormente, en la Sección 4.I.5.1.2.

El comportamiento de la especie reducida por un electrón, 3^{red} , merece una mirada más minuciosa. En la Figura 4.I.29 se presenta el espectro electrónico de esta especie.

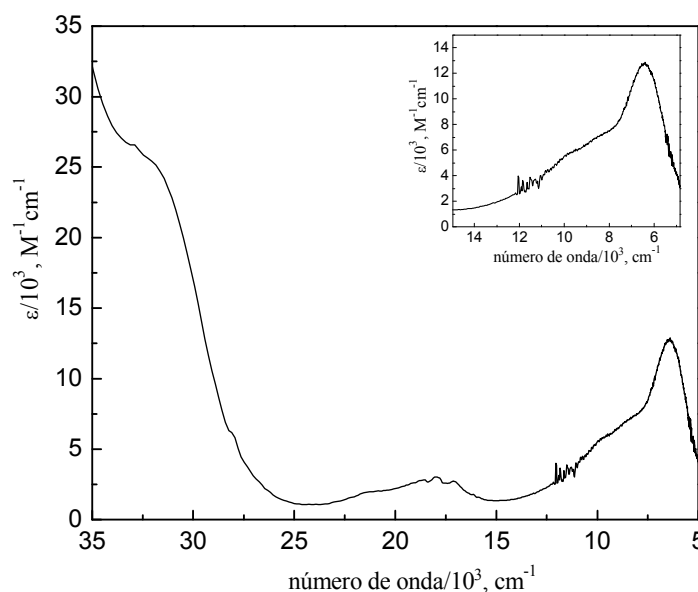


Figura 4.I.29: Espectro electrónico de la especie de valencia mixta [Os^{III} - Ru^{II} - Os^{II}], medido en metanol.

Se observa la presencia de una banda de TCML, de naturaleza $d_{Ru^{II}} - \pi^*_{DMAP}$, centrada en $32.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Es interesante notar que la misma se encuentra desplazada hacia mayores energías con respecto a lo obtenido para la especie completamente reducida, 3^{red2} , y a prácticamente la misma energía, en relación a lo hallado para la especie **3**.

Al mismo tiempo, se observa la banda de TCLM, previamente descrita en el espectro de la especie **3**. Al respecto de esta última, vale destacar que se encuentra ligeramente desplazada hacia mayores energías, con respecto a la especie **3**, y presenta una intensidad semejante. Estas mismas observaciones fueron señaladas para el trímero análogo de hierro, para el que se sugirió que el orbital aceptor, para esta TC, está parcialmente localizado sobre el ion rutenio, apuntando a un estado fundamental con una configuración electrónica intermedia entre las correspondientes a los estados $Fe^{II} - Ru^{II} - Fe^{III}$ y $Fe^{II} - Ru^{III} - Fe^{II}$.

En la región del NIR, aparecen tres bandas de TCMM, dos de ellas muy próximas en energía. Nuevamente, se deconvolucionó estas bandas. El resultado se presenta en la Figura 4.I.30.

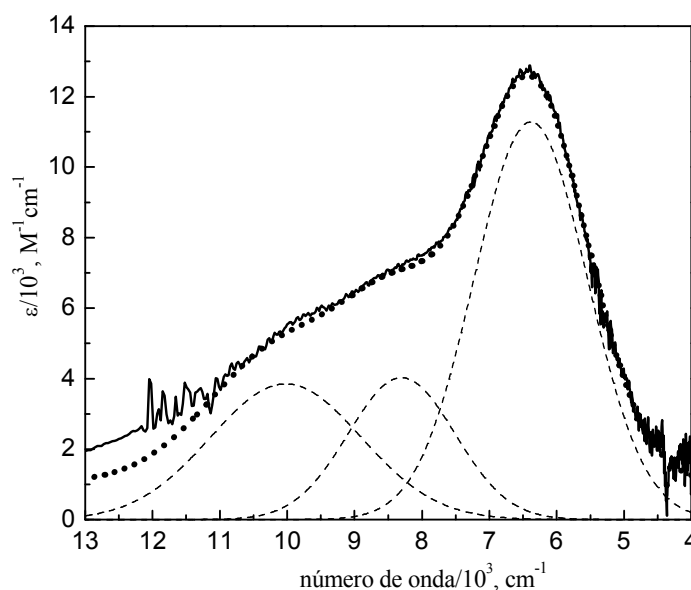


Figura 4.I.30: Deconvolución de las bandas de TCM de la especie 3^{red} , en metanol. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (negro, trazo punteado).

En este caso, el perfil queda descrito por tres gaussianas, centradas en 10.0, 8.3 y $6.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. El origen de las mismas será interpretado en función del análisis, en conjunto, de las propiedades espectroscópicas más relevantes, en solución metanólica. Las mismas se destacan a continuación:

✓ Espectro IR:

- . La señal centrada en 2109 cm^{-1} evidencia la presencia de un centro de Os(III).
- . La señal centrada en 2047 cm^{-1} está asociada a un centro de Os(II) (aunque se encuentra a mayores energías que en el caso de la especie 3^{red2}).
- . La señal intensa, correspondiente al cianuro puente, indica que hay comunicación electrónica entre los centros metálicos. Sin embargo, la misma se halla desplazada a mayores energías, con respecto a la especie **3**. A diferencia de lo observado en acetonitrilo, en este caso, se obtiene una sola banda.

✓ Espectro visible - NIR:

. Se evidencia una banda de TCML, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$. Pese a que esta especie presenta más densidad electrónica que la especie de partida (**3**), las características de esta banda permanecen esencialmente inalteradas, en términos de energía e intensidad.

. También, se evidencia una banda de TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$. Sin embargo, la misma presenta prácticamente la misma energía e intensidad que las encontradas para la especie **3**.

. El patrón de bandas de TCMM se diferencia significativamente con respecto al observado para el compuesto **3**.

. Al resultar dificultoso precisar los anchos de banda a media altura, en el espectro experimental, como primera aproximación se determinó este parámetro para las bandas gaussianas obtenidas por deconvolución. Los valores encontrados ($\nu(\Delta\nu_{1/2})$: $10.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($2.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$); $8.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($1.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) y $6.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($2.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) se encuentran en el límite del rango asociado a los sistemas de *Clase II* ($\Delta\nu_{1/2} \geq 2000 \text{ cm}^{-1}$).²²

. Vale destacar que, en este caso, no se observan bandas IC en la región del visible - NIR. Es posible que éstas se encuentren en la región del IR. Los espectros disponibles, a la hora de escribir la tesis, mostraron la presencia de bandas en la región $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, de gran intensidad, saturando el espectro, por lo que no se pudo precisar su posición.

Estas observaciones, en conjunto con los resultados obtenidos en acetonitrilo, parecieran indicar que la reducción por un electrón genera el fragmento $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4+}$ (más básico que su par $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3+}$), cuya densidad electrónica está más comprometida con las moléculas de metanol, las cuales presentan mayor carácter ácido que el acetonitrilo. Esto promueve la mezcla entre el rutenio central y el otro fragmento terminal; consecuentemente, puede suponerse a la banda de TCMM centrada en $6.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$; luego, las dos bandas restantes serían asignadas a TCMM remotas, de carácter $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$.

Contrariamente a lo esperado, el sistema **3^{red}** no evidencia un mayor grado de mezcla metal - metal, con respecto a lo observado para la especie **3**. Más aún, la especie **3^{red}** presenta una interacción metal - metal similar a la observada en el sistema análogo de hierro, descrito en el Capítulo 3. Aquí también, en la reducción por un electrón de la

especie **3**, el mayor carácter básico del fragmento $\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\}$, en relación a su par $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\}$, y las propiedades ácidas del solvente promueven, en conjunto, el desacople de uno de los fragmentos terminales, anulando así la interacción a lo largo de todo el eje internuclear. Evidentemente, se trata de una situación de compromiso, para la que termina primando la interacción ácido - base, entre los grupos cianuro y el solvente, en desmedro de la interacción metal - metal, entre los tres centros metálicos.

En conclusión, en los casos analizados hay evidencia de delocalización para el par $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Os}^{\text{III}}$, en los sistemas **2**, **3** y **3^{red}**, en metanol. Los otros sistemas de valencia mixta presentan marcadores de estados redox definidos y sugieren que, si bien la interacción es importante, aún pertenecen a la Clase II.

El efecto de la variación de la temperatura, sin lugar a dudas ampliaría y enriquecería la información existente acerca de la configuración electrónica y la dinámica de los procesos de transferencia electrónica en estos sistemas.

4.I.9. Análisis de las propiedades espectroscópicas de las especies [Os - Ru - Co] y [Os - Ru - Os], en solución acuosa. Isomería electrónica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en metanol, cabe preguntarse: ¿cómo influirá el aumento del NA del solvente, en las propiedades espectroscópicas de los compuestos **2** y **3**? Este interrogante surgió a resultas de las propiedades de estos complejos en metanol, en donde se evidenciaron marcadores que dan cuentas de sistemas con comportamiento próximo a la delocalización electrónica. Dada la interacción específica entre los grupos cianuro y las moléculas de solvente, el propósito es evaluar si, en solución acuosa, el comportamiento de estos compuestos se acerca más al de los sistemas con carga delocalizada.

En la Figura 4.I.31 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos **2** y **3**, determinados en solución acuosa.

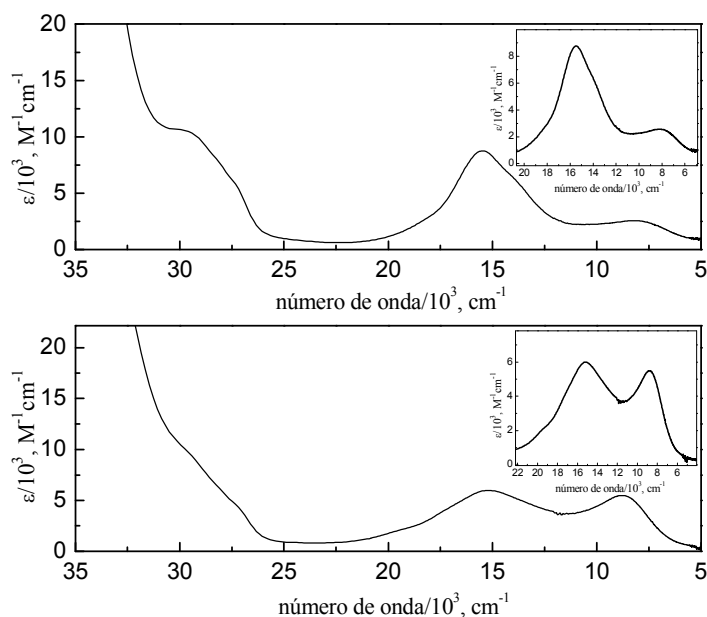


Figura 4.I.31: Espectros electrónicos de los compuesto **2** (arriba) y **3** (abajo), determinados en solución acuosa.

Los espectros electrónicos de los compuestos **2** y **3** presentan un patrón de bandas muy similar. En la región del visible, en el rango $15.2 - 15.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, se observa una banda compatible, en perfil y energía, a la TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d\pi\text{Ru}^{\text{III}}$, presente en las especies oxidadas de estos compuestos. Sin embargo, la misma se halla desplazada hacia mayores energías y presenta una intensidad inferior con respecto a lo observado en las especies completamente oxidadas.

En la región del NIR ($8.2 - 8.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) se distingue otra banda, de menor intensidad, con respecto a las anteriormente citadas. Esta región es típica de las bandas de TCMM. Ahora bien, cabe preguntarse: ¿cuál es el origen de esta banda? En otras palabras, ¿cuál es la especie predominante de estos compuestos, en solución acuosa?

Las propiedades electroquímicas del compuesto **3**, en agua, son significativamente diferentes a lo observado en solventes orgánicos. Sólo se observan dos señales redox, siendo la de mayor potencial debida a un proceso de intercambio de dos electrones. ¿A cuáles cuplas corresponde esta señal? Teniendo en cuenta el carácter ácido de este solvente

y la interacción específica que mantiene con los ligandos cianuro, es de esperar que la densidad electrónica de los fragmentos cianurados esté más comprometida con las moléculas de agua. Como consecuencia de ello, resulta más difícil oxidar los fragmentos terminales, motivo por el cual ocurre una inversión en los potenciales redox. De esta forma, la señal observada a 0.5 V puede asignarse a las cuplas Os(III)/(II). Por analogía a lo observado para este compuesto, de igual modo es posible suponer que, en el compuesto **2**, el potencial anódico (0.55 V) corresponde a la cupla Os(III)/(II).

Por otro lado, a través de los espectros electrónicos es posible realizar los siguientes señalamientos:

- ✓ No hay evidencias de bandas IC, lo que supone ausencia de centros de Os(III).
- ✓ La presencia de la banda de TCLM indica que el ion rutenio tiene carácter de Ru(III). Sin embargo, las propiedades de la misma (mayor energía y menor intensidad que en el caso de los compuestos **2^{ox}** y **3^{ox}**) suponen al ion central con una densidad electrónica mayor que la presente en las especies totalmente oxidadas. A partir de esta última observación, así como la ausencia de bandas IC, es posible concluir que los iones terminales tienen carácter de Os(II). El mayor carácter básico de este último, con respecto al Os(III), explica el desplazamiento de la banda de TCLM hacia mayores energías.
- ✓ La intensidad de la banda de TCMM del sistema **2** está disminuida en un 50% con respecto a lo observado en el caso del sistema **3**. Esto pone de manifiesto que el compuesto **3** presenta el doble de grupos cromóforos, en este caso, sitios donores (Os(II)), que el sistema asimétrico.

En función de las observaciones espectroscópicas así como el comportamiento electroquímico de estas especies, es posible concluir que las TCMM son de naturaleza $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$. De esta forma, las especies predominantes corresponderían a los isómeros $[\text{Os}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Os}^{\text{II}}]$ y $[\text{Os}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{Co}^{\text{III}}]$. En este sentido, debido al efecto de ASO del Os(III), en el estado excitado, deberían esperarse dos TCMM, en el caso del compuesto **2**, y cuatro de estas últimas, para el caso del compuesto **3**, teniendo en cuenta que posee dos centros de Os(II). Es posible que las mismas estén muy próximas en energía y queden ocultas por la TCLM, más intensa.

En base a la información espectroscópica, para ambos compuestos se propone una isomerización electrónica, la cual ocurre relativamente rápido. En el caso del compuesto **2**, se obtiene la especie $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{III}}]$, cuyo espectro se condice con lo esperado.

El compuesto **3** isomeriza, dando lugar a la especie $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{III}}]$, la cual participa de una reacción redox, obteniéndose la especie $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$, cuyo espectro experimental, nuevamente, es consistente con lo que se esperaría, en este caso. No es sencillo poder precisar la identidad del agente reductor, en esta reacción. Sin lugar a dudas, las determinaciones de espectroelectroquímica en agua aportarían información relevante acerca del comportamiento espectroscópico de este sistema, en dicho solvente.

Es interesante destacar que las propiedades espectroscópicas de estos compuestos ($[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{III}}]$, $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$) indican la presencia de sistemas con menos mezcla metal - metal, con respecto a lo hallado para las especies **2** y **3**, respectivamente, en metanol. Esto no sólo se pone de manifiesto en los espectros electrónicos, sino también en las propiedades electroquímicas. El hecho de que ambos iones osmio posean el mismo potencial redox (o muy cercano) indica que la reducción de uno de estos centros metálicos no afecta al otro centro terminal; en otras palabras, las cuplas $\text{Os}(\text{III})/(\text{II})$ resultan indistinguibles entre sí. Este hecho apunta a un sistema donde el acoplamiento electrónico está disminuido. Este mismo fenómeno fue observado en el espectro electrónico del sistema dinuclear, en solución acuosa (ver Capítulo 2), para el que no se logró observar la transición *Clase II - Clase III* debido a las fuertes interacciones entre las moléculas de agua y los cianuros terminales. Esto provoca que el sistema adopte la configuración más estable, en este caso, $[\text{Os}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}]$. Una vez más, estos resultados ponen de manifiesto la habilidad del solvente para localizar la carga en un sistema de valencia mixta.

Parte II.

4.II.1. Compuesto con el motivo {Os - Ru - Fe}. Propiedades espectroscópicas en la región visible - NIR.

Dado el comportamiento encontrado en los trímeros **2** y **3**, surgió la inquietud de investigar de qué manera influye la sustitución de un ion osmio por un ion hierro, en el compuesto simétrico **3**. ¿Las propiedades de este nuevo sistema estarán emparentadas con las encontradas para el compuesto **1** o el **3**, o, en su defecto, presentará un comportamiento diferente a ambos sistemas simétricos?

En respuesta a esta incógnita, se sintetizó el compuesto **4** y se analizaron sus propiedades estructurales, electroquímicas y espectroscópicas. Las dos primeras han sido desarrolladas en la Sección 4.I.3 y 4.I.4, respectivamente, y las últimas serán descritas a continuación.

En la Figura 4.II.1 se presentan los espectros electrónicos del compuesto **4**, determinados en distintos solventes, y en la Tabla 4.II.1 se listan las energías y asignaciones de cada una de las bandas observadas.

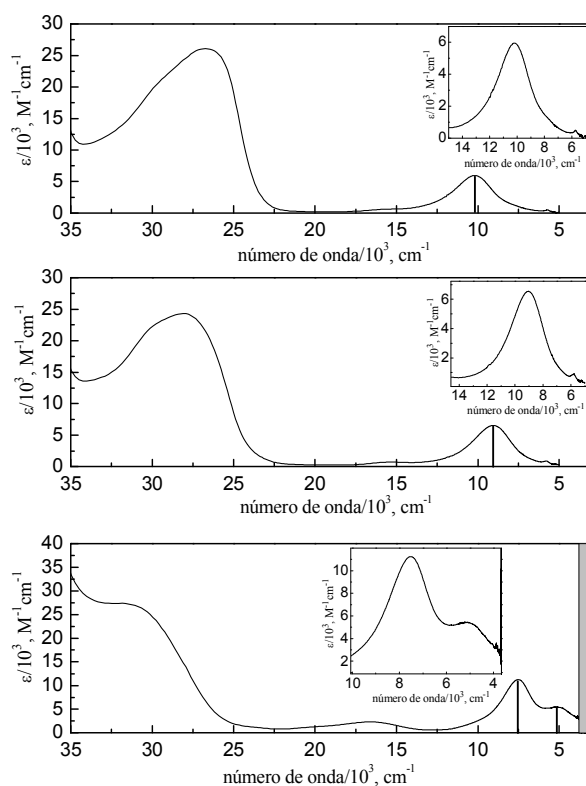


Figura 4.II.1: Espectros electrónicos del compuesto **4**, determinados en (a) dimetilacetamida; (b) acetonitrilo y (c) metanol.

Tabla 4.II.1: Datos espectroscópicos del compuesto **4**, determinados en diferentes solventes.

Compuesto	Solvente	$\pi - \pi^*$ $\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	TCML $\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	TCLM $\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	TCMM $\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	IC $\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
4	Dimetilacetamida	37.7 (62.2)	26.6 (26.1)	-	10.2 (5.9)	5.7 (0.5)
	Acetonitrilo	37.9 (56.6)	28.1 (24.3)	-	9.1 (6.5)	5.8 (0.9)
	Metanol	37.3 (51.5)	31.6 (27.3)	16.6 (2.3)/19.9 (1.3)	5.2 (5.4)/7.5 (11.3)	4.1 (3.6)
	Agua ^a	35.7 (52.3)	-	24.0 (0.9) 15.2 (7.7)	8.1 (2.9)	-

^aLas propiedades espectroscópicas en agua serán discutidas más adelante.

El patrón de bandas es muy similar al obtenido para el compuesto **2**. Se observan bandas de TCML, de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$, en el rango $26.6 - 31.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (exceptuando el espectro en agua, el cual no presenta este tipo de transición). Las mismas, también, presentan efecto solvente, estando desplazadas hacia mayores energías a medida que aumenta el NA del solvente.

El espectro en metanol presenta otra banda, en el rango $16.6 - 19.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, cuyas propiedades guardan relación con las descritas para el proceso de TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$. Esta banda ha sido previamente descrita y analizada en los espectros electrónicos de los compuestos **2** y **3**, en metanol.

En la región del NIR, en el rango $5.2 - 10.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, se observan las bandas características de estos compuestos de valencia mixta, esto es, las TCMM. La energía e intensidad de estas últimas son comparables a lo observado para el compuesto **2** (más adelante se discutirá el origen de las mismas). La naturaleza de estas bandas se confirma al estar ausentes en el espectro electrónico de la especie oxidada, así como en los espectros electrónicos de los monómeros precursores de este trímero asimétrico.

El comportamiento frente a la identidad del solvente sigue los mismos lineamientos que lo observado para los compuestos **2** y **3**, siendo que la energía e intensidad de esta banda dependen del NA del solvente. La similitud, anteriormente señalada, con el compuesto **2** se vuelve a poner de manifiesto en esta propiedad. En la Figura 4.II.2 se presenta la dependencia de la energía de la banda de TCMM con el NA del solvente.

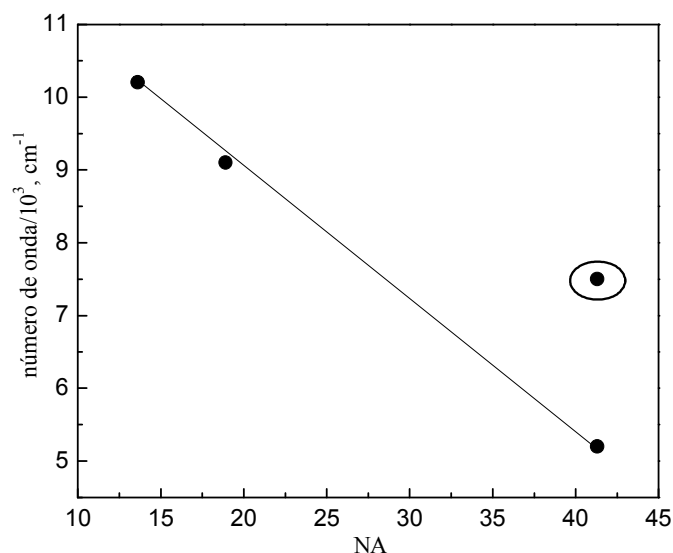


Figura 4.II.2: Correlación entre el NA del solvente y la energía de la TCMM, para el compuesto **4**. En metanol (NA: 41.3), la banda se desdobra en dos, con motivo de la presencia de un ion Os(III).

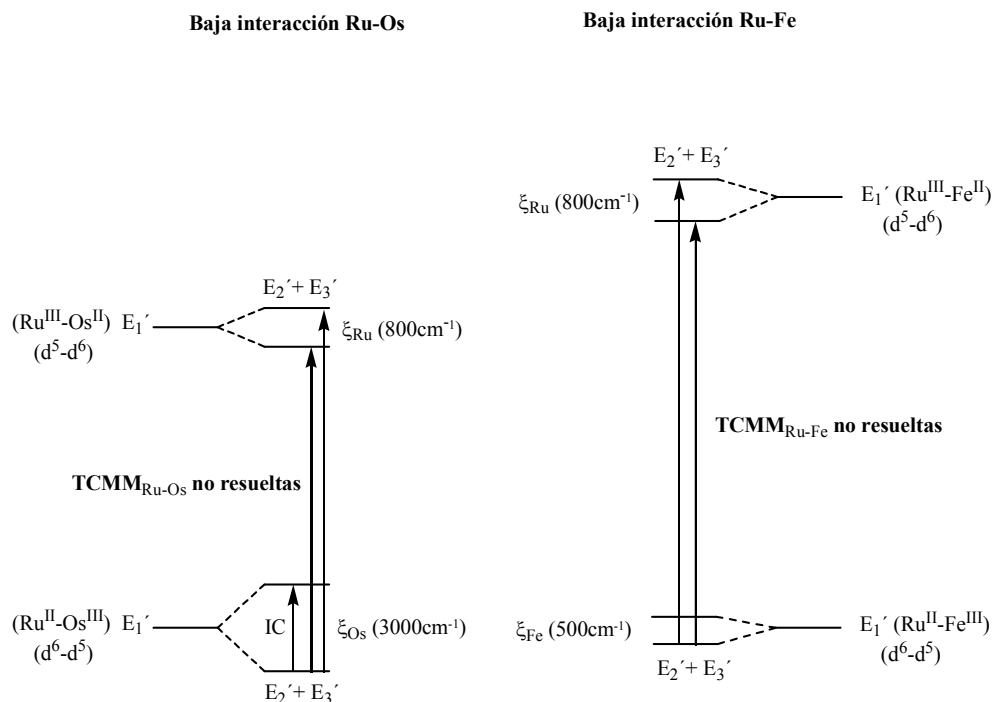
En solventes cuyo NA es bajo, como ser dimetilacetamida y acetonitrilo, se distingue una sola banda de TCMM. Por el contrario, al trabajar en metanol, se observan dos bandas. En este solvente, los compuestos **2** y **3** manifiestan un incremento en la mezcla rutenio - osmio; consecuentemente, el estado excitado se desdobra en dos, por efecto del ASO de ambos metales, dando lugar a más de una TCMM.

En la región del NIR, en el rango $4.1 - 5.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, se observan bandas menos intensas que las bandas de TC y, en acuerdo con lo observado en compuestos de valencia mixta conteniendo Os(III), las mismas corresponden a transiciones IC.

Ahora bien, ¿cuántas bandas deberían observarse para el compuesto **4**, en acetonitrilo, y cuál es el origen de las mismas?

Al igual que el complejo **2**, el compuesto **4** pertenece al grupo puntual de simetría C_4' . En el límite de baja interacción y suponiendo que hay un sitio donador (el ion Ru(II)) y dos sitios aceptores (Os(III) y Fe(III)), en principio, es posible describir la molécula mediante dos fragmentos, no interactuantes entre sí.

En el Esquema 4.II.1 se representa esta descripción.



Esquema 4.II.1: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas esperadas para el sistema **4**, en acetonitrilo. La magnitud de las TCMM_{Ru-M} se deduce de los espectros electrónicos de los compuestos **2** y **5**, donde uno de los fragmentos terminales contiene al ion Co(III).

De acuerdo a la descripción propuesta, deberían observarse dos bandas de TCMM, de naturaleza $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Os^{III}$ y $d_{\pi}Ru^{II} - d_{\pi}Fe^{III}$, respectivamente. Al mismo tiempo, siendo que el fenómeno de ASO es más intenso en los elementos del tercer período, debería observarse sólo una banda IC (las constantes de ASO ξ_{Fe} y ξ_{Ru} son pequeñas; consecuentemente, las transiciones $d_{\pi} - d_{\pi}$ en estos iones presentan muy baja intensidad).

En este caso, tal como lo señala el diagrama, se espera que la TCMM_{Ru-Os} se encuentre a menores energías que la TCMM_{Ru-Fe}. En efecto, esto se constata a través de los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroelectroquímica en la región infrarrojo (Sección 4.II.2), en donde se observa que el primer proceso de reducción (partiendo de la

especie **4**) corresponde a la cupla Os(III)/(II); en otras palabras, en este compuesto, resulta más difícil reducir al ion Fe(III). Por este motivo, es de esperar que la TCMM_{Ru-Fe} se ubique a mayores energías.

A modo comparativo, se presentan los espectros electrónicos de los análogos (TFF)₄[(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Co^{III}(CN)₅] (**2**) y (TFF)₄[(CN)₅Fe^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Co^{III}(CN)₅] (**5**). Este último presenta una banda de TCMM, de naturaleza d_πRu^{II} - d_πFe^{III}, centrada en 10.3 x 10³ cm⁻¹, la cual se encuentra a energías mayores a la TCMM (d_πRu^{II} - d_πOs^{III}), presente en el compuesto **2**. Esto se observa en la Figura 4.II.3, donde se presentan los espectros electrónicos correspondientes a los sistemas **2**, **4** y **5**.

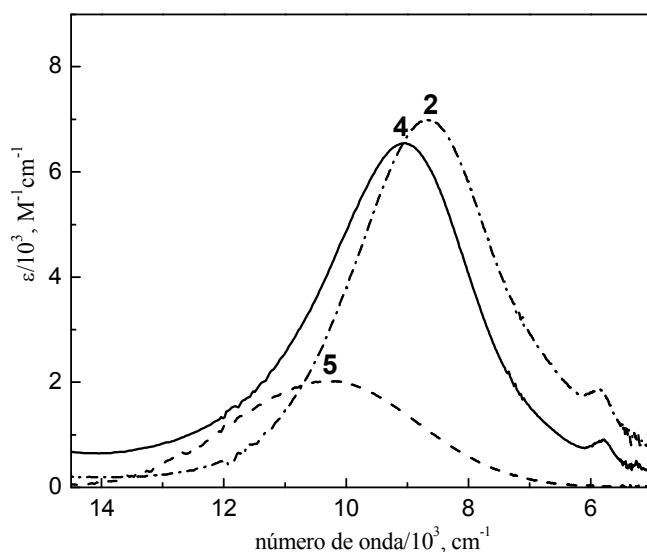


Figura 4.II.3: TCMM de los compuestos **2**, **4** y **5**. Solvente: acetonitrilo.

Es interesante notar que las bandas de TCMM de los compuestos **2** y **5** están muy próximas, en energía. Sin embargo, las mismas presentan una diferencia significativa en sus intensidades. Estas observaciones permiten suponer que la transición electrónica de carácter d_πRu^{II} - d_πFe^{III} está presente en el espectro electrónico del compuesto **4**, sólo que la banda correspondiente a este proceso queda oculta bajo la banda de TCMM_{Ru-Os}, de mayor intensidad. De hecho, la deconvolución de este espectro resulta en dos bandas gaussianas, las cuales presentan un parecido notable con las propiedades de las bandas de

TCMM_{Ru-Os} y TCMM_{Ru-Fe}, en los compuestos **2** y **5**, respectivamente. En la Figura 4.II.4 se presentan estos resultados.

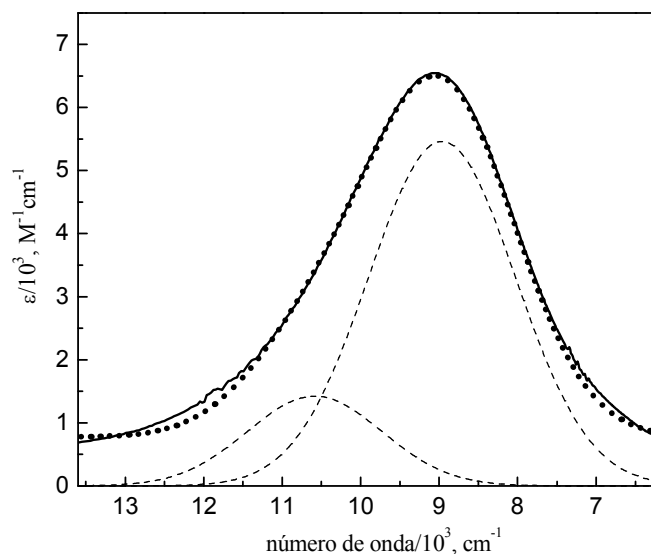


Figura 4.II.4: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie **4**, en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).

En base a estos resultados, es razonable suponer que, en el espectro de la especie **4**, existe una banda de TCMM_{Ru-Fe} y que la misma se ubica a mayores energías que la banda de TCMM_{Ru-Os}, sólo que la primera no se distingue en el espectro experimental, pues presenta una energía comparable y una intensidad menor, con respecto a la segunda.

Por otra parte, el espectro en metanol revela la presencia de dos bandas de TCMM resueltas entre sí. Al igual que en los solventes anteriormente analizados, las mismas también guardan similitud con lo observado para el compuesto **2**, a menos de las intensidades, las cuales resultan mayores en el caso del compuesto **4**.

A partir del análisis de las propiedades espectroscópicas del compuesto **2**, en metanol, se concluyó que la mezcla rutenio - osmio aumenta al pasar de acetonitrilo (donde el sistema presenta un comportamiento de carga localizada) a metanol. En este último, las dos bandas de TCMM esperadas se resuelven entre sí, con motivo del incremento en la interacción intermetálica. Tomando esta conclusión como premisa para el análisis del

compuesto **4**, de igual forma es posible esperar un incremento en la mezcla entre los metales, al aumentar el NA del solvente. Para ello, deberían esperarse, al menos, tres bandas de TCMM, dos de ellas de naturaleza $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ y la tercera, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$.

En este caso, también se intentó deconvolucionar estas bandas y la mejor aproximación que reproduce el perfil de las mismas hace uso de tres gaussianas. En la Figura 4.II.5 se presenta el espectro experimental, en conjunto con el perfil obtenido mediante la suma de las bandas gaussianas. Esta descomposición no es única, pero muestra que es posible interpretar este espectro de un modo semejante al espectro en acetonitrilo, como la superposición de las bandas que involucran a los dos aceptores

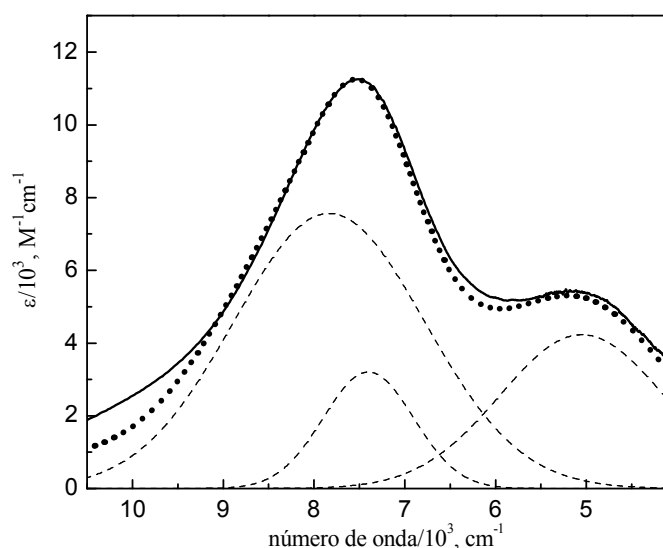


Figura 4.II.5: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie **4**, en metanol. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).

En la Figura 4.II.6 se presentan los espectros experimentales de los compuestos **2**, **4** y **5**, medidos en metanol, y en la Tabla 4.II.2 se informan las energías e intensidades de las bandas obtenidas por deconvolución del espectro del compuesto **4**, en conjunto con los datos experimentales de los distintos trímeros estudiados.

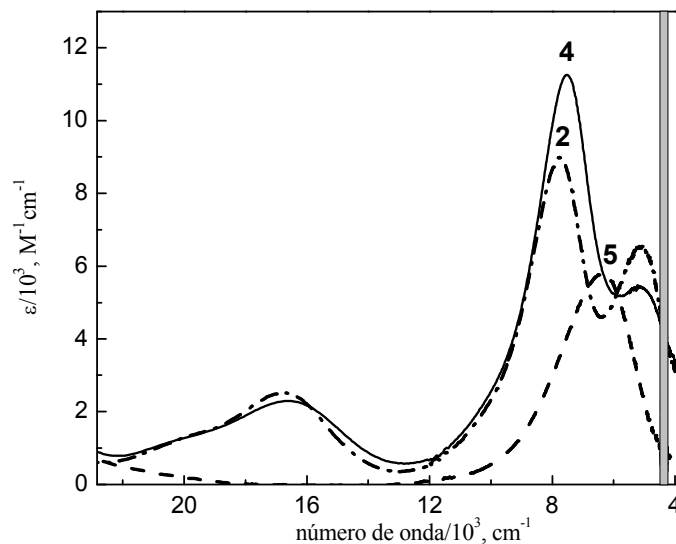


Figura 4.II.6: TCM de los compuestos 2, 4 y 5. Solvente: metanol.

Tabla 4.II.2: Energía e intensidad de las bandas obtenidas por deconvolución de los espectros de la especie 4 y datos espectroscópicos experimentales de los trímeros analizados.

Compuesto	Solvente	TCMM $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	TCLM $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1	Acetonitrilo	10.2 (4.4)	-
	Metanol	6.5 (10.2)	-
2	Acetonitrilo	8.7 (7.0)	-
	Metanol	5.2 (6.3)/7.8 (8.7)	16.7 (2.5)/19.8(1.1)
4	Acetonitrilo	9.0 (6.5)	-
	Metanol	5.2 (5.4)/7.5 (11.3)	16.6 (2.3)/19.9 (1.3)
5	Acetonitrilo	10.3 (2.0)	-
	Metanol	6.4 (5.7)	-
4 ^a	Acetonitrilo	8.9 (5.5)/10.6 (1.4)	-
	Metanol	5.0 (4.2)/7.4 (3.2)/7.8 (7.6)	-

^aResultados obtenidos por deconvolución de las bandas de TCM del compuesto 4.

Habiendo llegado a esta instancia, surge el siguiente interrogante: ¿la mezcla involucra a los tres centros metálicos, o sólo a dos de ellos? En respuesta a esta inquietud, se citan los factores más sobresalientes, a la hora de interpretar el comportamiento espectroscópico del compuesto **4**. Estos son:

- ✓ El aspecto del espectro en acetonitrilo se asemeja más al del compuesto **2** (Figura 4.II.4). El patrón de bandas, en este último, indica que se comporta como un sistema con carga localizada. De igual forma, es posible arribar a la misma conclusión para el compuesto **4**.
- ✓ El espectro del compuesto **5**, en metanol, presenta sólo dos figuras de interés: una TCML y una TCMM. En el caso del complejo **2** se suma un tercer tipo de TC, esto es, una TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$. Esta última, también, se presenta en el espectro del sistema **4** (Figura 35). Por el contrario, no se evidencia este tipo de TC para el compuesto **5**; incluso, el espectro del complejo $(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ (**1**), previamente discutido en el Capítulo 3, tampoco da muestras de una banda de TCLM, en metanol. Tal como se concluyó en la Sección 4.I.5 y 4.I.6, la presencia simultánea de la TCML y la TCLM y las distintas bandas de TCMM indican una mayor mezcla entre los centros metálicos, con respecto a lo observado en acetonitrilo.

Todas estas observaciones, en conjunto, dan cuentas de una mayor similitud en el comportamiento de los sistemas **2** y **4**. Esto no es de sorprender, teniendo en cuenta la mayor extensión radial de los orbitales $d\pi$ del ion osmio. De hecho, esta característica actúa en detrimento de la interacción rutenio - hierro, en acuerdo con la menor intensidad y el desplazamiento de la $\text{TCMM}_{\text{Ru-Fe}}$ hacia mayores energías, en relación a lo observado en la especie **5**.

En analogía a lo analizado para los complejos **2** y **3**, el espectro del compuesto **4**, en metanol, presenta marcadores que dan a suponer que el sistema presenta un aumento en la mezcla rutenio - osmio, con respecto a lo observado en dimetilacetamida y acetonitrilo. La presencia simultánea de las bandas de TCML y TCLM, así como el incremento en el

número de bandas de TCMM indican que el mayor carácter aceptor de este solvente promueve la comunicación electrónica a lo largo del eje internuclear Ru - NC - Os.

4.II.2. Caracterización espectroscópica mediante espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.

En este caso, también se analizó el comportamiento espectroscópico de las especies obtenidas por reducción de uno y dos electrones, empleando la técnica de espectroelectroquímica.

4.II.2.1. Determinaciones en acetonitrilo.

En primer lugar, se analizarán los resultados obtenidos en acetonitrilo, en la región del infrarrojo. Los espectros correspondientes se presentan en la Figura 4.II.7 y las energías y asignaciones de las señales se listan en la Tabla 4.II.3.

Tabla 4.II.3: Datos espectroscópicos de las especies 4^{ox} , **4**, 4^{red} .

Compuesto	ν_{max} , cm^{-1}	Asignación
4^{red}	2104	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2100	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2055	$\nu_{CN-} ([Os^{II}(CN)_6]^{4-})$
	2031	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
4	2110	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2105	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2094	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2082	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2023	$\nu_{CN-pte} (Ru - NC - Os)$
4^{ox}	2108	$\nu_{CN-} ([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2095	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$
	2088	$\nu_{CN-} ([Os^{III}(CN)_6]^{3-})$

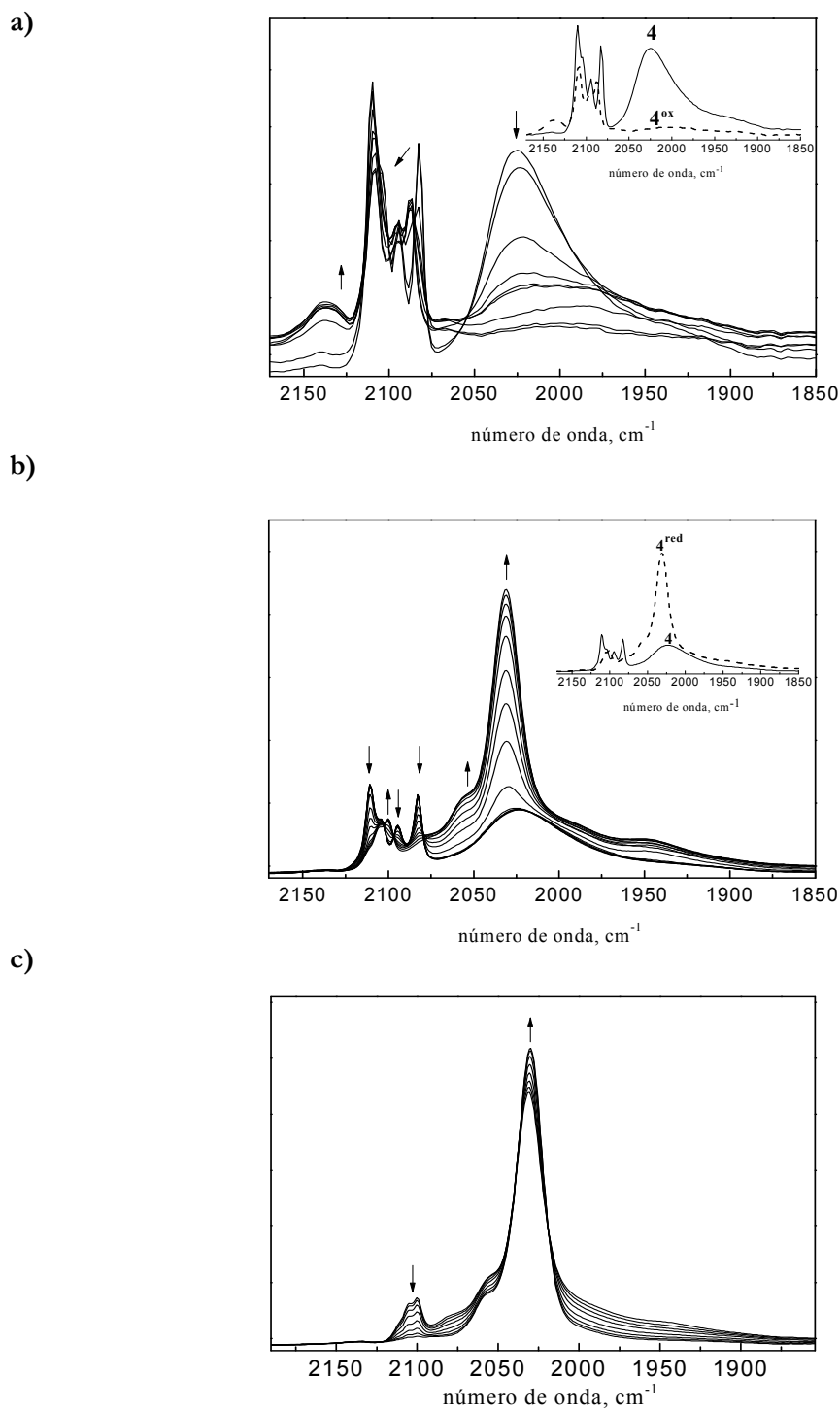


Figura 4.II.7: Espectroelectroquímica IR del compuesto **4**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$ (**4^{red2}**).

La espectroelectroquímica correspondiente al proceso de oxidación no presenta diferencias significativas con lo observado para los sistemas **2** y **3**. El espectro de la especie oxidada, **4^{ox}**, presenta las señales de estiramiento C-N características de los fragmentos cianurados $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, quedando la señal de este último superpuesta con una de las señales del osmicianuro (2108 cm^{-1}).

El espectro de la especie **4** muestra las señales características de un centro de Fe(III) y Os(III). Sin embargo, a menores energías, centrada en 2023 cm^{-1} , figura una banda relativamente intensa y ancha, asignable al estiramiento C-N del ligando cianuro puente, en acuerdo con lo observado en los espectros IR de las especies **2** y **3**. En los tres sistemas, el perfil de la banda aparece prácticamente inalterado, en términos de energía e intensidad.

El espectro de la especie **4^{red}** presenta tres señales clave. Aquellas centradas en 2104 cm^{-1} y 2055 cm^{-1} revelan la presencia de los iones Fe(III) y Os(II), respectivamente. Este resultado está en acuerdo con la información existente, hasta el momento, acerca de los estiramientos C-N en estos fragmentos cianurados. Esto confirma la hipótesis, previamente propuesta, acerca del comportamiento electroquímico de este compuesto, para el cual la cupla Os(III)/(II) resulta más oxidante que la cupla Fe(III)/(II). Por otra parte, a menores energías se observa una banda intensa, centrada en 2031 cm^{-1} . La misma está ausente en los espectros de las especies restantes y su intensidad da a entender que se trata de una banda de naturaleza vibrónica. En base a estas características resulta razonable suponer que se trata de un modo normal de estiramiento C-N, de uno de los cianuros puente. Este resultado es indicativo de que los centros metálicos presentan comunicación electrónica y que la misma está mediada por el ligando puente. Sin embargo, debido a la presencia de marcadores de Fe(III) y Os(II) no es posible afirmar que el sistema es delocalizado, en la escala de tiempo vibracional.

Vale destacar que, si bien se exploró la región de potenciales catódicos, no se logró acceder a la especie **4^{red2}**. Así lo indica la Figura 4.II.7 c). Si bien se observan cambios alrededor de 2100 cm^{-1} , la banda centrada en 2031 cm^{-1} resulta prácticamente equivalente a la banda asignada al cianuro puente, para la especie **4^{red}**. La intensidad de la misma sugiere que no se trata de una banda puramente vibracional, tal como se esperaría para el fragmento $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4+}$, en la especie completamente reducida. De todas formas, el aporte de esta figura es relevante pues la disminución en la intensidad de la banda centrada en

2104 cm^{-1} confirma, nuevamente, que el segundo proceso de reducción corresponde al fragmento hexacianoferrato.

Ahora bien, ¿qué información aportan las medidas realizadas en la región del visible - NIR? En la Figura 4.II.8 se presentan las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos de oxidación y reducción del compuesto **4**.

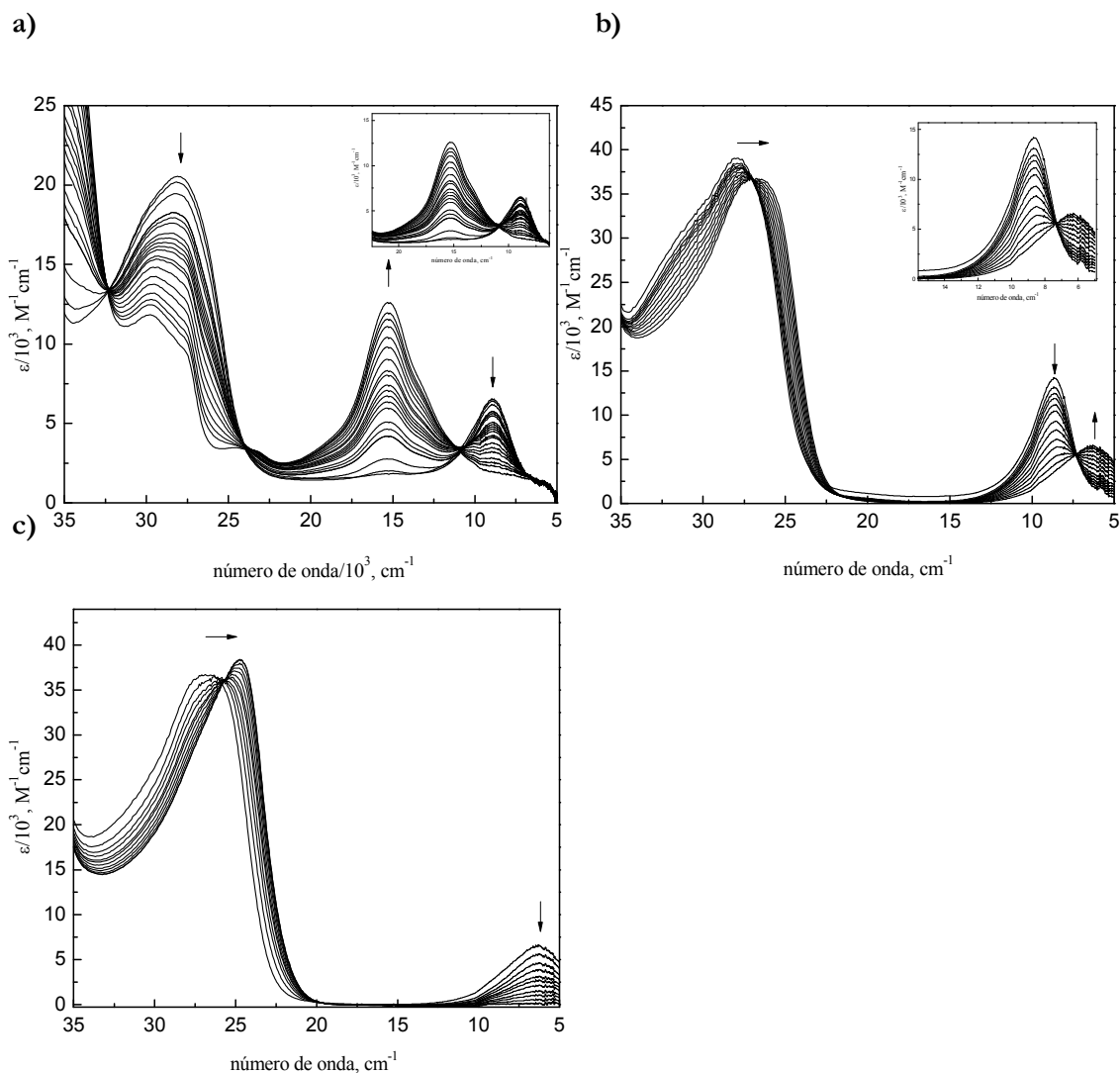


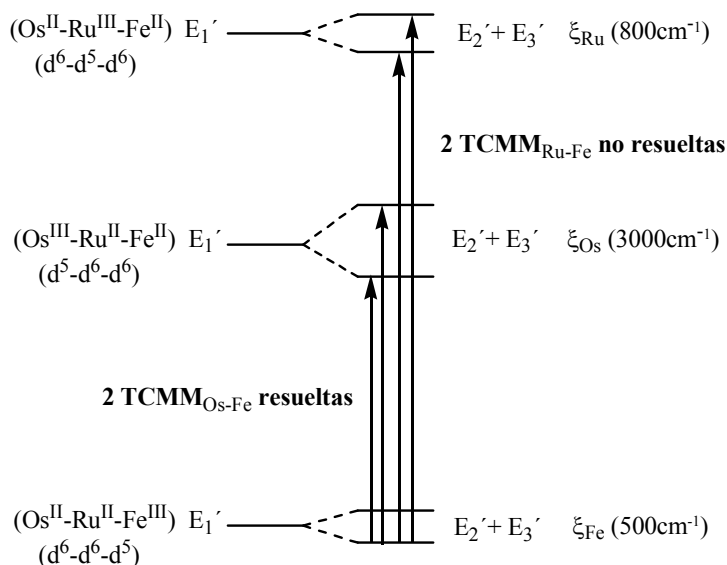
Figura 4.II.8: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **4**, medida en acetonitrilo. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$ (**4^{red2}**).

El proceso de oxidación genera la especie 4^{ox} , cuyo espectro presenta la característica banda de TCML, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, centrada en $15.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, en conjunto con otras TCML, en este caso, de carácter $\pi_{\text{CN}^-} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ y $\pi_{\text{CN}^-} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$, centradas en 29.8 y 23.5 - $24.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Las TCMM desaparecen, al igual que la TCML ($d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$).

El espectro de la especie completamente reducida, $4^{\text{red}2}$, no presenta diferencias relevantes con respecto a los espectros de las especies 2^{red} y $3^{\text{red}2}$. En esta especie, los orbitales $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ están más desestabilizados con respecto a la especie **4**; por este motivo, la banda de TCML se desplaza a menores energías ($24.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ vs. $26.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

El espectro de la especie reducida por un electrón, 4^{red} , presenta una banda de TCML desplazada a menores energías. A su vez, la banda de TCMM de la especie **4** desaparece y crece una nueva banda, en la región del NIR, centrada en $6.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

En el Esquema 4.II.2 se representan las posibles transiciones electrónicas para esta especie, suponiendo una baja interacción entre los centros metálicos.



Esquema 4.II.2: Representación de los distintos estados involucrados en las transiciones electrónicas esperadas para el sistema 4^{red} , en acetonitrilo.

Según el esquema propuesto, habrían de observarse una banda de $\text{TCMM}_{\text{Ru-Fe}}$ y dos bandas de $\text{TCMM}_{\text{Os-Fe}}$, con motivo del ASO del ion osmio. No resulta sencillo distinguir la

presencia de todas ellas; no obstante, por deconvolución del espectro experimental en la región del NIR, se obtienen tres bandas gaussianas, asociadas a cada uno de los procesos de TC. En la Figura 4.II.9 se presentan estos resultados y en la Tabla 4 se informan las energías e intensidades de las bandas correspondientes a cada especie, en conjunto con los resultados obtenidos por deconvolución del espectro de la especie **4^{red}**.

Tabla 4.II.4: Datos espectroscópicos de las especies **4^{ox}**, **4**, **4^{red}** y **4^{red2}**, en acetonitrilo.

Compuesto	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
4^{ox}	27.7 (9.7)/ 29.8 (11.8) 23.5 (3.3)/24.6 (3.5) 15.3 (12.6)	TCLM, π_{CN^-} - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ TCLM, π_{CN^-} - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ TCLM, π_{DMAP} - $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
4	28.1 (24.3) 9.1 (6.5) 5.8(0.9)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ / $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$ IC
4^{red}	26.7 (36.7) 9.4 (2.6) 6.3 (6.4)/	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
4^{red2}	24.7 (38.4)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP}
4^{red a}	8.1 (2.5) 5.3 (2.8)/6.6 (2.5)	TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
1^{red}	25.6 (29.0) 10.0 (2.3) 5.5 (2.8)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$

^aResultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM del compuesto **4^{red}**.

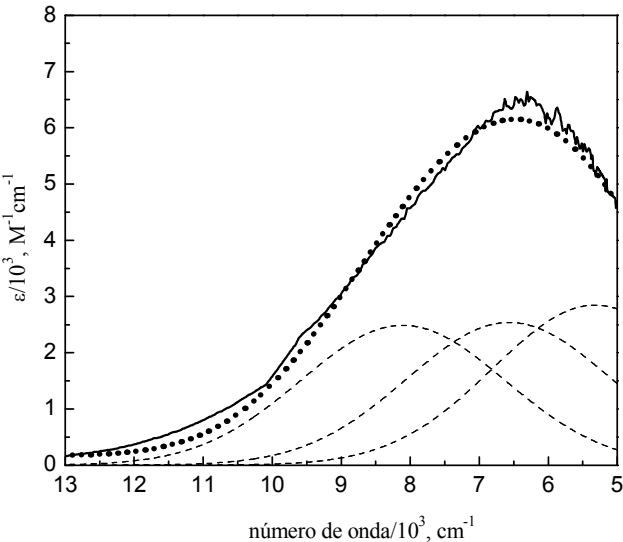


Figura 4.II.9: Deconvolución de las bandas de TCMM de la especie **4^{red}**, en acetonitrilo. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (negro, trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).

En el esquema propuesto se supone a la transición $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$, la de mayor energía. Esta suposición es consistente con las propiedades espectroscópicas del sistema 1^{red} , para el que se observa que la energía de la banda de $\text{TCMM}_{\text{Ru-Fe}}$ está centrada en $10.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 4.II.4), lo cual no dista, significativamente, de lo observado en este caso. De esta manera, sería correcto suponer que las bandas restantes corresponden a las TC remotas, de carácter $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$.

Los resultados hasta aquí obtenidos no demuestran que la reducción por un electrón del compuesto **4** genere una especie cuyo comportamiento se asemeje al de un sistema con carga delocalizada. Esta conclusión se sostiene con motivo de la presencia de señales características de Fe(III) y Os(II), en la región del IR.

Al mismo tiempo, la banda asignada a una TCML, en la región del visible, es indicativa del estado redox del ion central, correspondiente a Ru(II). Por último, las bandas gaussianas que representan a cada TCMM, obtenidas por deconvolución del espectro experimental, tienen un ancho de banda propio de sistemas con carga localizada ($\Delta\nu_{1/2} = 3.6, 3.5$ y $3.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, en orden ascendente de energía para estas TCMM). Vale destacar que esta última es una aproximación, teniendo en cuenta que las bandas experimentales se encuentran superpuestas entre sí, como para lograr determinar el verdadero ancho de banda efectivo.

La Figura 4.II.10 muestra los espectros electrónicos de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} , en acetonitrilo.

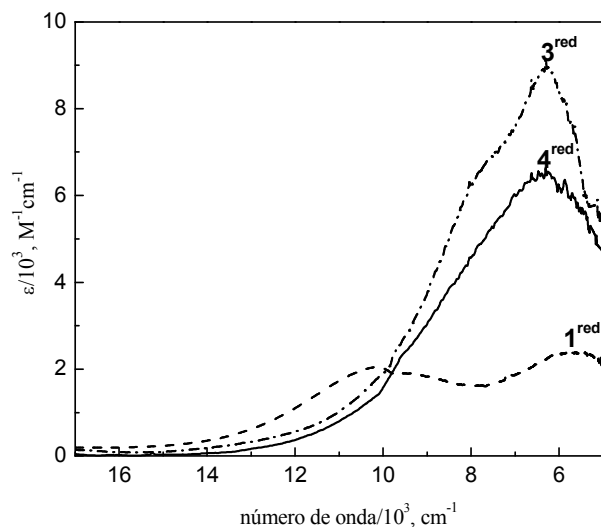


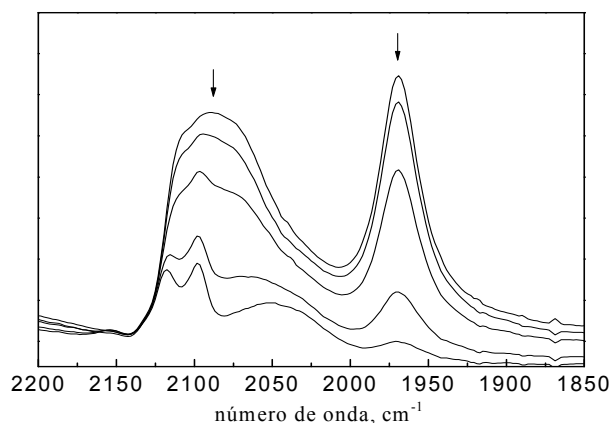
Figura 4.II.10: TCMM de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} , en acetonitrilo.

Se observa que las bandas de TCMM del sistema 4^{red} presentan mayores similitudes con respecto a lo observado para la especie de valencia mixta 3^{red} . Si bien el parecido no es exacto, las discrepancias son menores en relación a lo obtenido para el sistema 1^{red} . Estas observaciones, en conjunto con lo concluido a partir de las determinaciones de espectroelectroquímica, permiten suponer que la configuración $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ es la que mejor describe al sistema 4^{red} , en acetonitrilo.

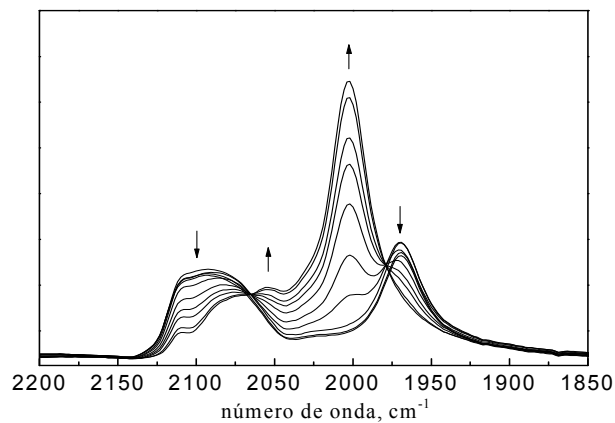
4.II.2.2. Determinaciones en metanol.

Al igual que en el compuesto **3**, en este caso, también, se estudió el comportamiento en metanol. Las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos redox de oxidación y reducción se presentan en la Figura 4.II.11 y en la Tabla 4.II.5 se listan las energías de las bandas observadas. Nuevamente, se encarará el análisis comenzando por la región del IR.

a)



b)



c)

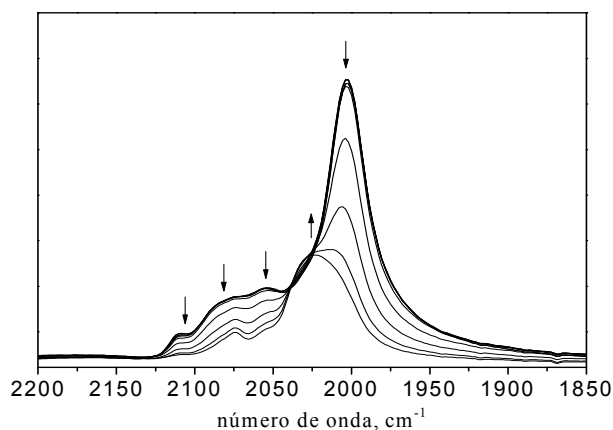


Figura 4.II.11: Espectroelectroquímica IR del compuesto **4**, medida en metanol. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$ (**4^{red2}**). La dirección de las flechas indica el crecimiento y decrecimiento de la intensidad de las bandas, en función de la evolución de las especies involucradas en la reacción redox.

Tabla 4.II.5: Datos espectroscópicos de las especies **4^{ox}**, **4**, **4^{red}** y **4^{red2}**.

Compuesto	ν_{max} , cm^{-1}	Asignación
4^{red2}	2073	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-})$
	2022	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-})$
4^{red}	2108	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2054	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-})$
	2003	$\nu_{\text{CN-pte}} (\text{Ru} - \text{NC} - \text{Os})$
4	2107	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2089	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	1969	$\nu_{\text{CN-pte}} (\text{Ru} - \text{NC} - \text{Os})$
4^{ox}	2151	$\nu_{\text{CN-pte}} (\text{Ru} - \text{NC} - \text{Fe})$
	2117	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2098	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
	2051	$\nu_{\text{CN-}} ([\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-})$
		$\nu_{\text{CN-pte}} (\text{Ru} - \text{NC} - \text{Os})$

El espectro de la especie **4** presenta señales características de estiramientos C-N, de los fragmentos cianurados de Fe (III) y Os(III) (2107 y 2089 cm^{-1} , respectivamente). La señal restante, hallada a menores frecuencias (1969 cm^{-1}), puede asignarse al estiramiento de alguno de los cianuros puente. Los espectros de los trímeros **2** y **3**, para los que estas señales se encuentran centradas en 1969 y 1957 cm^{-1} , respectivamente, confirman la naturaleza de esta banda, siendo asignable al ligando cianuro puente enlazado al centro de Os(III). La intensidad de la misma da cuentas del carácter vibrónico de esta transición. Es posible que la señal correspondiente al cianuro puente ligado al centro de Fe(III) quede oculta por las señales anchas e intensas, correspondientes a los ligandos cianuro restantes.

El espectro de la especie oxidada, **4^{ox}**, presenta cierto parecido al obtenido para la especie **1^{ox}** y **3^{ox}**, en el mismo solvente. Se observan las bandas propias de los estiramientos C-N, de los cianuros enlazados a los fragmentos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2117 y 2098 cm^{-1} , respectivamente). Al mismo tiempo, se encuentran otras dos bandas menos intensas, centradas en 2151 y 2051 cm^{-1} . En acuerdo a lo observado para la especie **1^{ox}**, la primera corresponde al estiramiento C-N del cianuro puente enlazado al hexacianoferrato (III). La segunda es asignable al cianuro puente restante, lo cual resulta consistente con lo observado para el caso de la especie **3^{ox}**.

El espectro de la especie completamente reducida, **4^{red2}**, cuenta con señales características de centros de Fe(II) y Os(II).

Por último, el patrón de bandas de la especie reducida por un electrón, **4^{red}**, indica la presencia de centros de Fe(III) y Os(II) (2108 y 2054 cm^{-1} , respectivamente). Al mismo tiempo, se observa una señal intensa centrada en 2033 cm^{-1} , la cual se asigna al cianuro puente, ligado al ion Os(II). Esta banda se encuentra a menores energías que en el caso del espectro en acetonitrilo, lo cual es consistente con el supuesto de que la mezcla metal - metal resulta mayor en metanol. Aún así, está ubicada a mayores energías que lo observado para la especie **3^{red}**. Esto indica que el acoplamiento electrónico en el sistema **4^{red}** es inferior que en el compuesto de valencia mixta **3^{red}**.

Los resultados obtenidos en la región del NIR, también, resultan relevantes y amplían la información necesaria a la hora de interpretar el comportamiento de este sistema en metanol. En la Figura 4.II.12 se presentan las espectroelectroquímicas correspondientes a los procesos de oxidación y reducción del compuesto **4** y en la Tabla 4.II.6 se informan las energías e intensidades de las bandas obtenidas para cada especie.

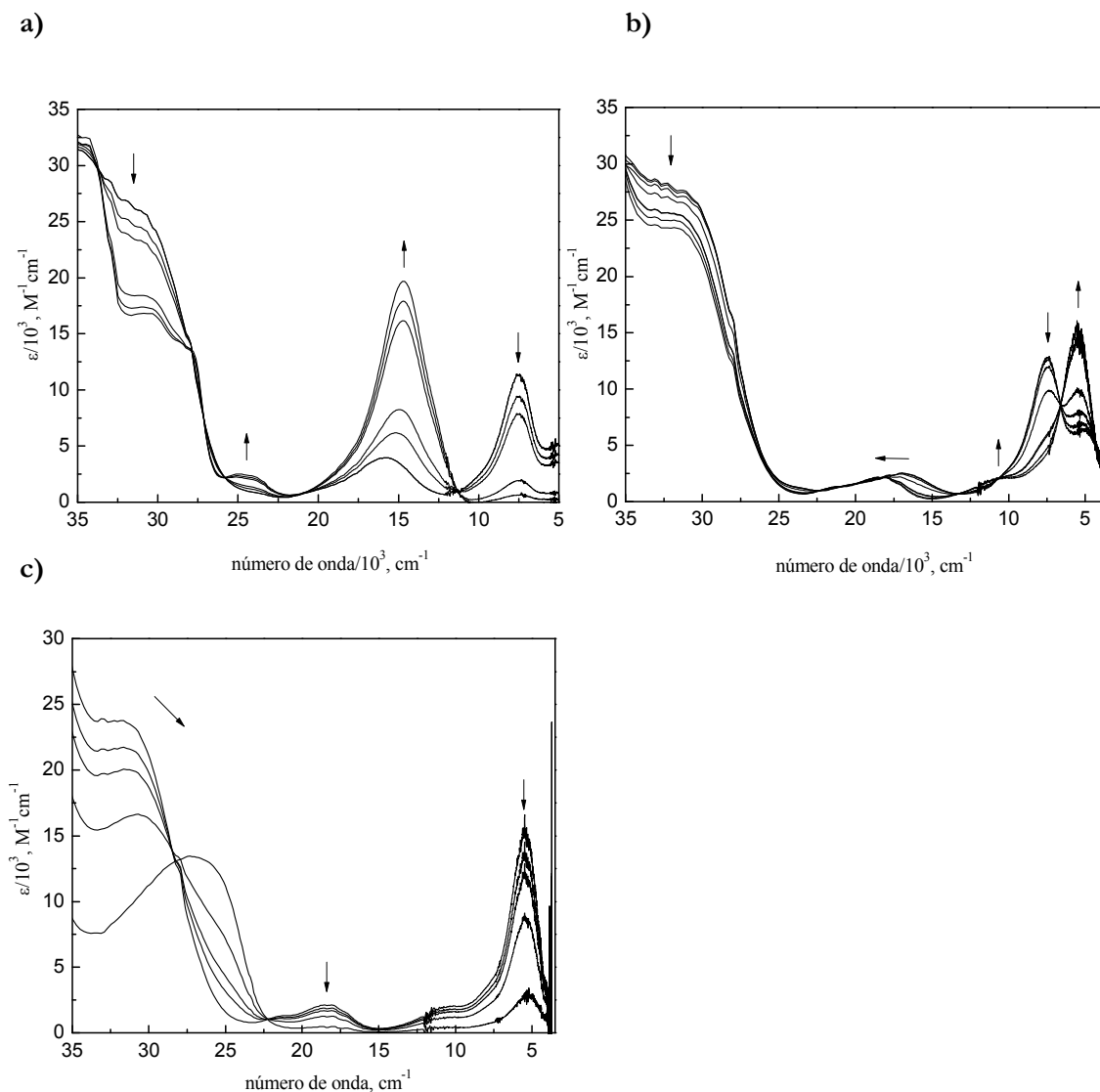


Figura 4.II.12: Espectroelectroquímica visible - NIR del compuesto **4**, medida en metanol. (a) Oxidación $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{ox}**). (b) Primera reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**). (c) Segunda reducción por un electrón, $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ (**4^{red}**) a $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}]$ (**4^{red2}**).

Tabla 4.II.6: Datos espectroscópicos de las especies 4^{ox} , 4 , 4^{red} y 4^{red2} , en metanol.

Compuesto	TC $\nu/10^3\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Asignación
4^{ox}	28.6 (14.2)/30.7 (16.8) 24.2 (2.4)/25.0 (2.5) 14.7 (19.7)	TCLM, π_{CN^-} - $d_{\pi}\text{Os}^{III}$ TCLM, π_{CN^-} - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$ TCLM, π_{DMAP} - $d_{\pi}\text{Ru}^{III}$
4	31.6 (27.3) 16.6 (2.3)/19.9 (1.3) 5.2 (5.4)/7.5(11.3)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - π_{DMAP} TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Os}^{III}$ / $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$
4^{red}	31.6 (24.9) 18.4 (2.1)/21.2 (1.3) 5.5(15.4)/7.8 (4.1)/10.3 (2.1)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - π_{DMAP} TCLM, π_{DMAP} - $d_{\pi}\text{Ru}^{III}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$ / $d_{\pi}\text{Os}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$
4^{red2}	27.0 (13.4)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - π_{DMAP}
$4^{red\ a}$	5.5 (13.7) 7.3 (3.0)/10.4 (1.2)	TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$
1^{red}	30.7 (24.4) 17.5 (2.2)/20.8 (1.1) 10.8 (0.7) 5.4 (13.7)	TCML, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - π_{DMAP} TCLM, π_{DMAP} - $d_{\pi}\text{Ru}^{III}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$ TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{II}$ - $d_{\pi}\text{Fe}^{III}$

^aResultados obtenidos por deconvolución de la banda de TCMM del compuesto 4^{red} .

El proceso de oxidación para dar lugar a la especie 4^{ox} presenta similitudes con lo observado en acetonitrilo. De igual forma sucede en el caso de la especie completamente reducida, 4^{red2} .

Las propiedades espectroscópicas de la especie 4 han sido descriptas anteriormente, en la Sección 4.II.1.

Nuevamente, el comportamiento de la especie 4^{red} se asemeja a lo observado para la especie de valencia mixta 3^{red} . El espectro de la primera se presenta a continuación (Figura 4.II.13).

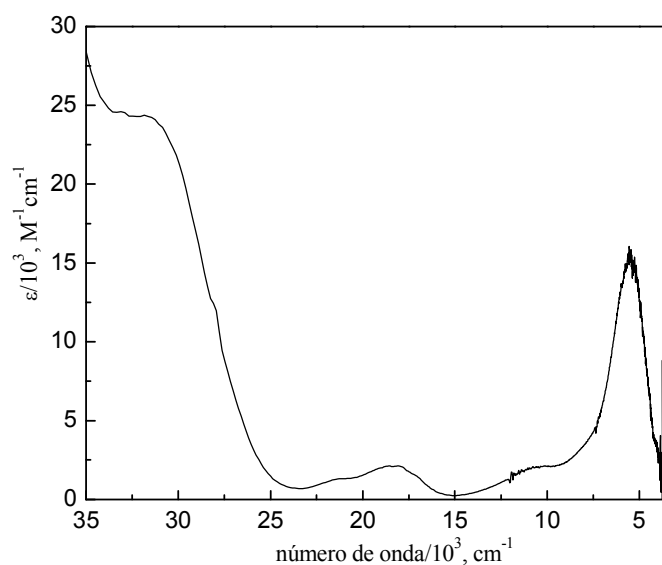


Figura 4.II.13: Espectro electrónico de la especie $[\text{Os}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}]$, medido en metanol.

El mismo muestra la presencia de una banda de TCML, de carácter $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - \pi^*_{\text{DMAP}}$, centrada en $31.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, la cual se encuentra desplazada hacia mayores energías, en relación a lo observado para la especie 4^{red2} .

La otra figura de interés, también descrita en el espectro de la especie **4**, es la TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$, centrada en $18.4 - 21.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda está ausente en el espectro en acetonitrilo. Es interesante notar que la misma se halla a mayores energías, con respecto a lo observado en **4**, lo cual resulta razonable, teniendo en cuenta que la especie 4^{red} es más rica en electrones. Una banda similar fue observada para las especies 1^{red} y 3^{red} , a partir de la cual se propuso un estado fundamental con una configuración electrónica intermedia entre $[\text{M}_1^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{M}_2^{\text{III}}]$ y $[\text{M}_1^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} - \text{M}_2^{\text{II}}]$, para ambos sistemas.

El aspecto de las bandas presentes en la región del NIR es, una vez más, muy similar al encontrado para el compuesto 3^{red} . En la Figura 4.II.14 se presenta la deconvolución de las bandas de TCMM, correspondientes a la especie 4^{red} .

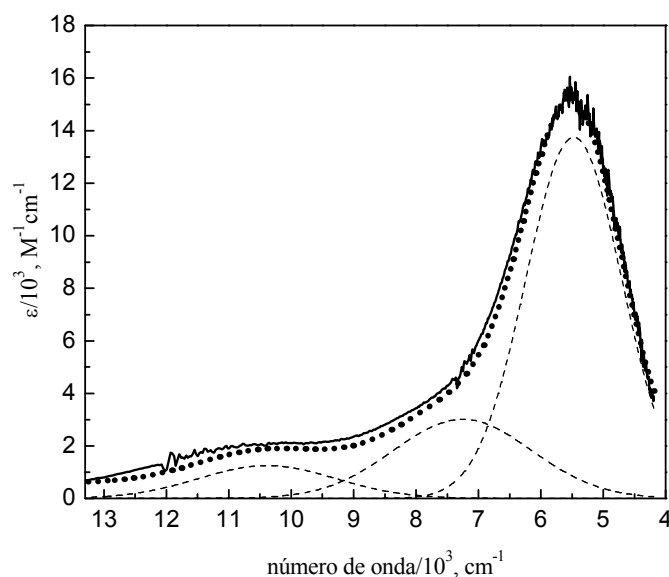


Figura 4.II.14: Deconvolución de las bandas de TCM de la especie 4^{red} , en metanol. Se emplearon bandas gaussianas para reproducir el perfil experimental (trazo continuo), el cual se contrasta con el perfil que resulta de la suma de las bandas gaussianas (trazo punteado).

El perfil de la banda experimental queda descrito por tres bandas gaussianas centradas en 5.5 , 7.3 y $10.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

En la Figura 4.II.15 se presentan los espectros experimentales de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} y en la Tabla 7 se citan las energías e intensidades de las TC correspondientes a estos compuestos.

Tabla 4.II.7: Datos espectroscópicos de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} , en metanol.

Compuesto	TC $\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon/10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Asignación
1^{red}	17.5 (2.2)/20.8 (1.1)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
	10.8 (0.7)	TCMM, $d_{\pi}\text{Fe}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	5.4 (13.7)	TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
3^{red}	17.9 (3.0)/21.0 (2.0)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
	9.7 (5.8)	TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$
	8.5 (7.1)	TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$
	6.5 (12.8)	TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Os}^{\text{III}}$
4^{red}	18.4 (2.1)/21.2 (1.3)	TCLM, $\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$
	10.3 (2.1)	TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	7.8 (4.1)	TCMM, $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$
	5.5 (15.4)	TCMM, $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$

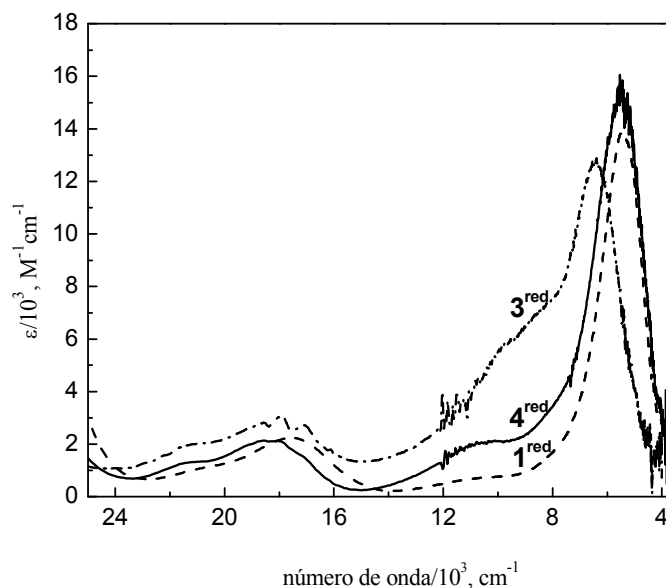


Figura 4.II.15: Espectros electrónicos de las especies 1^{red} , 3^{red} y 4^{red} , en metanol

Es interesante notar el parecido sorprendente entre los espectros de las especies 1^{red} y 4^{red} . Los resultados parecieran indicar que la banda ubicada a menores energías corresponde a la $\text{TCMM}_{\text{Ru-Fe}}$; consecuentemente, las bandas restantes estarían asociadas a las $\text{TCMM}_{\text{Os-Fe}}$ remotas, las cuales se desdoblan debido al ASO del ion Os(III), en el estado excitado [$\text{Os}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$].

Estas observaciones indican que las bandas de $\text{TCMM}_{\text{Ru-Fe}}$ son muy similares en los sistemas 4^{red} y 1^{red} . En cuanto a las bandas ubicadas a mayores energías, se observa que la $\text{TCMM}_{\text{Os-Fe}}$ (en 4^{red}) es más intensa que la $\text{TCMM}_{\text{Fe-Fe}}$ (en 1^{red}).

A modo de resumen, a continuación se destacan los aspectos más relevantes de las propiedades espectroscópicas del sistema 4:

- ✓ El espectro electrónico de la especie 4 presenta un patrón de bandas comparable al de la especie 2. Tal como sucede en los demás sistemas, el aumento en el NA del solvente provoca un incremento en la mezcla de los orbitales $d\pi$ de los centros metálicos, desplazando las bandas de TCMM hacia menores energías.
- ✓ Las propiedades espectroscópicas de la especie 4^{red} indican un comportamiento similar al de sus análogos 1^{red} y 3^{red} . De acuerdo a los resultados obtenidos mediante

espectroelectroquímica, es posible suponer que la configuración $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ es la que mejor describe el estado fundamental de este sistema.

- ✓ De acuerdo al patrón de bandas obtenido en el espectro electrónico - vibracional, para las distintas especies analizadas, no es posible concluir que tanto **4** como **4^{red}** se traten de sistemas con carga delocalizada, ya que en ambos solventes de trabajo se observan señales que indican la presencia de marcadores de estados redox definidos. Sin embargo, el espectro visible - NIR sugiere una delocalización importante. Es posible que las transiciones involucren orbitales delocalizados, pero que el estado fundamental tenga un estado redox definido.
- ✓ Por último, el sistema **4** no presenta señales que permitan suponer que el acoplamiento electrónico intermetálico resulte más intenso que lo determinado en los sistemas simétricos **1** y **3**.

4.II.3. Análisis de las propiedades espectroscópicas en agua. Isomería electrónica.

Análogamente a lo realizado para los sistemas **2** y **3**, en este caso, también se estudiaron las propiedades espectroscópicas del compuesto **4**, en solución acuosa. En la Figura 4.II.16 se presenta el espectro electrónico del complejo en cuestión, medido en agua.

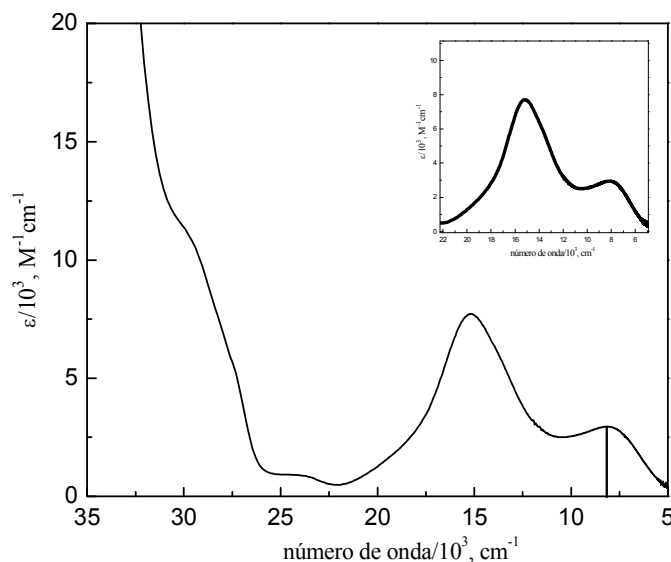


Figura 4.II.16: Espectro electrónico de **4**, determinado en solución acuosa.

Teniendo en cuenta el comportamiento de los compuestos **1**,⁷ **2** y **3**, en principio, podría esperarse que el sistema **4** presente similitudes con respecto a lo observado para sus análogos, en solución acuosa.

En efecto, este compuesto presenta, prácticamente, el mismo patrón de bandas descripto para los demás trímeros. Centrada en $24.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra una banda de TCLM, de naturaleza $\pi_{\text{CN-}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$. A menores energías, se observa otra banda de TCLM ($15.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), de los orbitales π_{DMAP} a los orbitales $d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$. Nuevamente, esta banda se encuentra a mayores energías y presenta una intensidad inferior con respecto a lo encontrado para la especie oxidada.

En la región del NIR se observa una banda de TCMM, centrada en $8.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. No se evidencia la presencia de bandas de naturaleza IC.

En particular, el espectro de este compuesto se asemeja al determinado para la especie **2**. En la Figura 4.II.17 se presentan los espectros de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4**, medidos en agua.

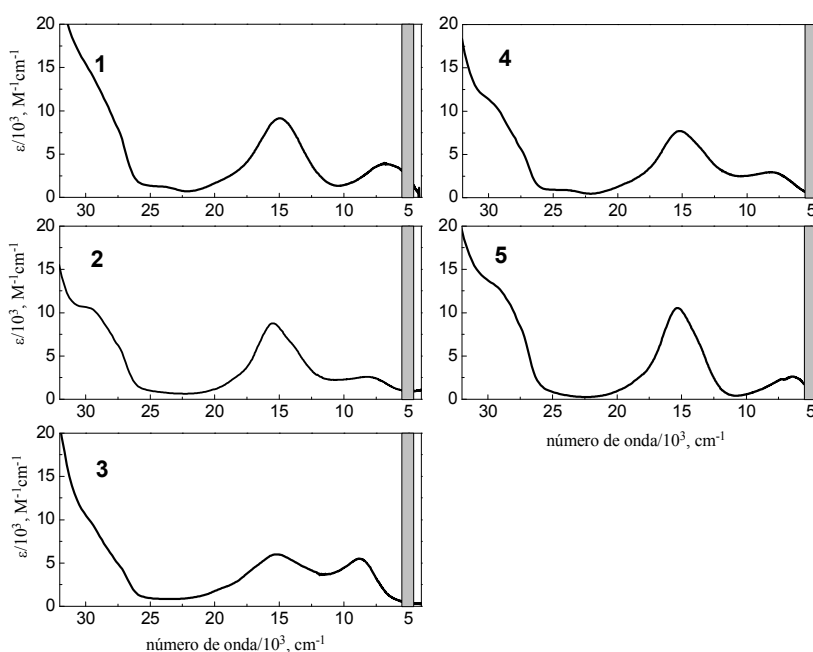
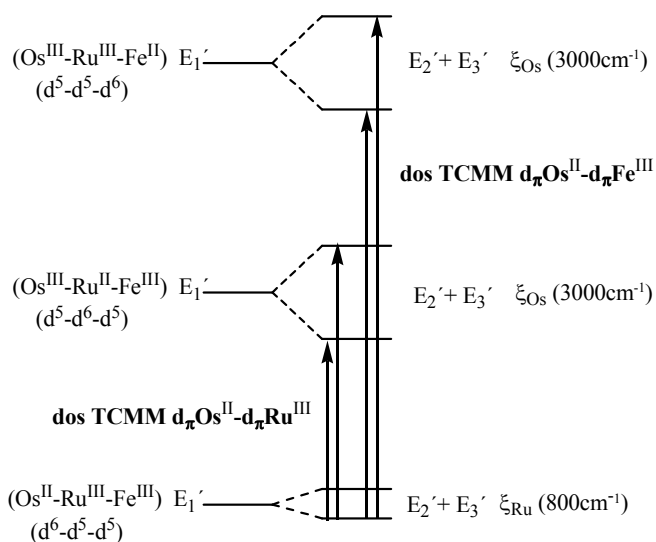


Figura 4.II.17: Espectros electrónicos de los compuestos **1**, **2**, **3**, **4** y **5**, medidos en agua.

Ahora bien, teniendo en cuenta la presencia de las bandas de TCLM y la ausencia de las bandas de TCML e IC, así como la similitud con el espectro del compuesto **2** y las conclusiones arribadas para este sistema, es posible suponer que el isómero presente en agua corresponde al $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$.

Siendo éste el caso, en principio, habrían de esperarse cuatro TCMM, de carácter $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$ y $d_{\pi}\text{Os}^{\text{II}} - d_{\pi}\text{Fe}^{\text{III}}$, debidas al efecto de ASO del ion $\text{Os}(\text{III})$, en los dos posibles estados excitados. La similitud encontrada con el espectro del compuesto **2** permite suponer que las $\text{TCMM}_{\text{Os-Fe}}$ presentan una intensidad moderada a baja, motivo por el cual es posible que queden ocultas por la intensa TCLM ($\pi_{\text{DMAP}} - d_{\pi}\text{Ru}^{\text{III}}$).

En base a estas observaciones, en el Esquema 4.II.3 se representan las posibles transiciones electrónicas a esperar.



Esquema 4.II.3: Posibles transiciones electrónicas para el compuesto **4**, en solución acuosa.

Análogamente a lo concluido para los compuestos **2** y **3**, resulta razonable asignar a la cupla $\text{Os}(\text{III})/(\text{II})$ el mayor potencial redox de los tres centros metálicos (0.50 V). Al mismo tiempo, en base a los resultados para estos sistemas así como el sistema dinuclear $[\text{Ru}(\text{DMAP})_5(\mu\text{-NC})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4+}$, descrito en el Capítulo 2, es posible asignar la cupla

Ru(III)/(II) a la de menor potencial redox (-0.25 V); consecuentemente, la cupla Fe(III)/(II) corresponde a la señal encontrada a 0.30 V.

Al igual que en los sistemas **2** y **3**, en este caso, también se cumple el predominio de la interacción entre el fragmento $\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\}$ y el solvente, en desmedro de la interacción metal - metal, provocando que el sistema adopte una configuración de carga localizada ($[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$), siendo ésta la más estable.

Las determinaciones de espectroelectroquímica en la región visible - NIR - IR, en agua, ampliarán la información existente acerca de las propiedades de las distintas especies de este sistema, en dicho solvente.

4. Conclusiones.

Los resultados obtenidos indican que los compuestos **2** y **3** presentan cierto grado de delocalización electrónica, en metanol. Los mismos no se comportan estrictamente como sistemas de *Clase III*, ya que la carga no está distribuida de igual forma entre los iones. Se tratan, pues, de sistemas que se ubican en la frontera entre los compuestos de *Clase II* y *Clase III*.

Para la especie de valencia mixta **3^{red}**, los resultados obtenidos revelan que la mezcla metal - metal resulta similar a la del trímero de hierro, reducido por un electrón, siendo la configuración más estable, aquella en la que uno de los fragmentos terminales presenta carga localizada (en este caso, $\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\}$) e interactúa fuertemente con el solvente, mientras que el fragmento remanente (constituido por el ion rutenio y el otro ion osmio) delocaliza la carga entre los dos centros metálicos que lo constituyen. Esta configuración supone el compromiso de maximizar las interacciones específicas con el solvente y, a la vez, mantener la mezcla metal - metal entre el ion rutenio y el otro fragmento terminal.

El comportamiento del compuesto **4** presenta similitudes con el encontrado para los complejos análogos **2** y **5**. Las propiedades espectroscópicas de la especie de valencia mixta muestran un comportamiento similar en relación a los análogos simétricos de hierro y osmio; es decir, hay presencia de mezcla Ru - Fe y el anión $\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\}$ está comprometido con las interacciones específicas que mantiene con el solvente.

Finalmente, es importante resaltar el rol sobresaliente del solvente en las propiedades electrónicas de estos sistemas. El caso extremo ocurre en solución acuosa, donde los sistemas analizados adoptan las configuraciones de carga localizada, $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ y $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{II}}]$.

. Referencias.

1. Rossi, M. B.; Albores, P.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *Enviado*.
2. Albores, P.; Slep, L. D.; Weyhermuller, T.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6762.
3. Rossi, M. B.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Albores, P.; Baraldo, L. M., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2416.
4. Gentil, L. A.; Navaza, A.; Olabe, J. A.; Rigotti, G. E., *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *179*, 89.
5. Albores, P.; Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Baggio, R.; Garland, M. A.; Rentschler, E., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2361.
6. Albores, P.; Baggio, R.; Rossi, M. B.; Hübner, R.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Baraldo, L. M. No publicado aún.
7. Alborés, P. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **2006**.
8. Albores, P.; Rossi, M. B.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10595.
9. Magnuson, R. H.; Lay, P. A.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2507.
10. Dubicki, L.; Ferguson, J.; Krausz, E. R.; Lay, P. A.; Maeder, M.; Magnuson, R. H.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2167.
11. Lay, P. A.; Magnuson, R. H.; Taube, H., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2364.
12. Demadis, K. D.; El-Samanody, E. S.; Coia, G. M.; Meyer, T. J., *Journal of American Chemical Society*, **1999**, *121*, 535.
13. Rocha, R. C.; Shreve, A. P., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2231.
14. Rocha, R. C.; Rein, F. N.; Jude, H.; Shreve, A. P.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2008**, *47*, 503.
15. Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, New York, **1990**.
16. Ballhausen, C. J., *Ligan Field Theory*, Mc Graw - Hill, Book Company, New York, **1962**.
17. Neyhart, G. A.; Timpson, C. J.; Bates, W. D.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3730.
18. Hornung, F. M.; Baumann, F.; Slep, L. D.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Olabe, J. A., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 311.
19. Slep, L. D. Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, **1999**.
20. Sen, J.; Taube, H., *Acta Chemica Scandinavica A*, **1979**, *33*, 125.

21. Kang, H. W.; Grainne, M.; Krausz, E. R., *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 249, 231.
22. Robin, M. B.; Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247.
23. Forlano, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A.; Della Védova, C. O., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 223, 37.
24. Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2409.

Apéndice 4.

A.4. Parte Experimental.

A continuación se describen las síntesis de los compuestos estudiados en este capítulo, así como los experimentos desarrollados para caracterizar a los mismos.

A.4.1. Reactivos y Equipamiento.

Los compuestos comerciales $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$, $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, $NaClO_4$, cloruro de tetrafenilfosfonio ((TFF)Cl), hexafluorofosfato de N-tetrabutilamonio ((TBA)PF₆), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, KCN, KOH, KNO_3 fueron empleados sin previa purificación.

Las mediciones espectroscópicas y electroquímicas se realizaron empleando solventes orgánicos anhidros, adquiridos en Sigma - Aldrich. Los mismos fueron guardados en una caja de atmósfera inerte, MBraun Lab Master 130, rellena con nitrógeno. Los solventes empleados para síntesis y purificaciones fueron de calidad p.a.

Las aguas de hidratación fueron determinadas mediante termogravimetría, empleando un analizador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu. Los análisis elementales fueron determinados empleando un equipo Carlo Erba 1108. Ambas determinaciones resultaron consistentes entre sí.

Los espectros UV - vis fueron medidos con un espectrofotómetro de arreglo de diodos modelo Hewlett Packard 8453, en el rango 190 - 1100 nm, y un espectrofotómetro de doble haz, Shimadzu UV3100, en el rango 200 - 2700 nm. Los espectros IR fueron medidos en pastilla de KBr o bien en solución, empleando una celda con ventanas de CaF_2 , de 3 cm de diámetro, y un espaciador de teflón, de 0.05 cm. Se utilizó un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las determinaciones electroquímicas se realizaron sobre soluciones milimolares de los complejos, empleando un potenciostato TEQ3.

Las medidas de espectroelectroquímica en la región UV - vis - NIR - IR fueron realizadas utilizando una celda de cuarzo (OTTE¹, por sus siglas en inglés), con ventanas de CaF_2 de 20 x 40 mm de tamaño, con un paso óptico de 0.2 mm, aproximadamente, a la cual está adaptado un arreglo de tres electrodos (dos mallas de platino, a modo de electrodo de trabajo (0.25 mm²) y contraelectrodo (0.50 mm²), respectivamente., y

un alambre de plata, a modo de electrodo de referencia). La celda está construida de modo tal de poder registrar los cambios espectrales únicamente en la zona en donde está situado el electrodo de trabajo.

A.4.2. Síntesis.

(TFF)₃[Os^{III}(CN)₆]. 2H₂O. Se suspende 1 g de K₄OsO₆ en una solución acuosa de KOH (1.7 g en 30 ml). La suspensión es calentada a ebullición, durante 15 min. Luego, se agregan 7.2 g de KCN, obteniéndose una solución rojiza. Se prosigue el calentamiento durante 5 hs., hasta obtener una solución amarillenta. En ese momento, se corta el calentamiento. Se deja enfriar y, luego, se añaden 80 ml de metanol absoluto, obteniéndose un sólido blanco nacarado, correspondiente al compuesto K₄[Os^{II}(CN)₆]. El sólido resultante se filtra por succión y se seca al vacío, en desecador con silicagel. El producto se recrystaliza, con el fin de eliminar remanentes de KCN, que pudieran haber coprecipitado con el producto de interés. Para ello, se disuelve el sólido en un mínimo volumen de agua y se agregan 50 ml de metanol absoluto. El sólido obtenido se filtra por succión, se lava con porciones de metanol absoluto y se seca al vacío, en desecador con silicagel.

A continuación, se disuelve la totalidad del sólido en un mínimo volumen de agua y se añade una cantidad estequiométrica de (NH₄)Ce^{IV}(NO₃)₆, obteniéndose una solución amarilla verdosa. Sobre esta última, se suspende una cantidad estequiométrica de (TFF)Cl. De esta forma, se obtiene un precipitado amarillo. La mezcla se deja bajo agitación, durante 1 h, de modo tal de asegurar precipitación cuantitativa. Luego, se filtra el sólido resultante, por succión, y se lava con pequeñas porciones de agua. Finalmente, se seca al vacío, en desecador. Se obtienen 5.1 g, correspondientes a un rendimiento del 67%.

Análisis elemental para C₇₈H₆₄N₆P₃O₂Os. Calculado: C: 66.9%; H: 4.6%; N: 6.0%. Experimental: C: 66.6%; H: 5.3%; N: 5.9%. IR en pastilla de KBr: 2130, 2100, 2080 cm⁻¹, picos muy intensos característicos del estiramiento C-N de los cianuros.

(TFF)₄[(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Co^{III}(CN)₅]. 14H₂O (2). Se suspenden 100 mg (0.07 mmol) del dímero [Ru^{II}(DMAP)₅(μ-NC)Co^{III}(CN)₅](TFF).6H₂O en 5 ml de etanol

absoluto y se añaden 2.5 ml de una solución $(\text{TFF})_3[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (505 mg, 0.36 mmol), en etanol absoluto. La mezcla resultante se calienta a reflujo, con agitación, durante 1 h. Se obtiene un precipitado verde, el cual es filtrado por succión y lavado con 20 ml de etanol absoluto. El sólido es secado en desecador, con silicagel, al vacío. Se obtienen 100 mg, equivalentes a un rendimiento del 50%.

Análisis elemental para $\text{C}_{136}\text{H}_{120}\text{N}_{20}\text{P}_4\text{RuOsCo} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Calculado: C: 59.2%; H: 5.4%; N: 10.2%. Experimental: C: 59.0%; H: 4.7%; N: 10.4%. IR en pastilla de KBr: 2120, 2107, 2081, 2049 cm^{-1} , señales correspondientes a los estiramientos C-N; 1619 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina.

$(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3). Se disuelven 100 mg de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_6]\text{Cl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de etanol absoluto. La solución amarilla obtenida se añaden 2.5 ml de una solución de $(\text{TFF})_3[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (525 mg), en etanol absoluto. La mezcla resultante se calienta a reflujo, con agitación, durante 1 h. Se obtiene un precipitado gris - amarronado, el cual es filtrado por succión y lavado con 20 ml de etanol absoluto. El sólido es secado en desecador, con silicagel, al vacío. Se obtienen 149 mg, equivalentes a un rendimiento del 55%.

Análisis elemental para $\text{C}_{136}\text{H}_{120}\text{N}_{20}\text{P}_4\text{RuOs}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Calculado: C: 57.9%; H: 5.0%; N: 9.9%. Experimental: C: 57.6%; H: 4.9%; N: 10.2%. IR en pastilla de KBr: 2106, 2089, 2054, 1992, 1957 cm^{-1} , señales correspondientes a los estiramientos C-N; 1617 cm^{-1} , señal correspondiente al estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina.

$(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (4). La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo de cobalto (2), sólo que, en este caso, se emplea $(\text{TFF})_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se utiliza la misma relación molar entre los reactivos y los mismos volúmenes de solvente. Se obtiene un sólido verde oscuro. El rendimiento obtenido para este compuesto corresponde a un 50%.

Análisis elemental para $\text{C}_{136}\text{H}_{120}\text{N}_{20}\text{P}_4\text{RuOsFe} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Calculado: C: 60.9%; H: 5.4%; N: 10.4%. Experimental: C: 60.2%; H: 4.8%; N: 10.7%. IR en pastilla de KBr: 2107, 2081, 2050 cm^{-1} , señales correspondientes a los estiramientos C-N; 1620 cm^{-1} , señal correspondiente al

estiramiento C-N del grupo amino del ligando 4-dimetilaminopiridina.

$\text{Na}_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $15\text{H}_2\text{O}$. Se disuelven 100 mg (0.04 mmol) del trímero $(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $14\text{H}_2\text{O}$ en un mínimo volumen de acetonitrilo, obteniéndose una solución verdosa. Sobre ella se añade NaClO_4 (s), en pequeñas cantidades, e inmediatamente precipita un sólido azul. El agregado se continua hasta lograr una precipitación cuantitativa. El sólido se filtra por succión y se lava con porciones de acetonitrilo (para eliminar el NaClO_4 ocluido) y, luego, con diclorometano (para eliminar el $(\text{TFF})\text{ClO}_4$ precipitado). El rendimiento obtenido corresponde al 78%.

Análisis elemental para $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{RuOsCoNa}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Calculado: C: 31.8%; H: 2.6%; N: 18.5%. Experimental: C: 31.4%; H: 3.0%; N: 18.4%.

$\text{Na}_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $15\text{H}_2\text{O}$. La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo de cobalto, sólo que, en este caso, se parte de $(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $10\text{H}_2\text{O}$. También se obtiene un sólido azul. El rendimiento obtenido para este compuesto corresponde a un 80%.

Análisis elemental para $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{RuOs}_2\text{Na}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaClO}_4$. Calculado: C: 27.2%; H: 4.0%; N: 15.9%. Experimental: C: 27.8%; H: 4.6%; N: 15.9%.

$\text{Na}_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $15\text{H}_2\text{O}$. La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo de cobalto, sólo que, en este caso, se parte de $(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $13\text{H}_2\text{O}$. También se obtiene un sólido azul. El rendimiento obtenido para este compuesto corresponde a un 81%.

Análisis elemental para $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_{20}\text{RuOsFeNa}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Calculado: C: 31.8%; H: 2.7%; N: 18.6%. Experimental: C: 31.2%; H: 3.0%; N: 18.5%.

$(\text{TFF})_3[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $6\text{H}_2\text{O}$ (2^{ox}). Se disuelven 100 mg (0.04 mmol) del trímero $(\text{TFF})_4[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$. $14\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de metanol y se suspenden 25 mg (0.05 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (s), sobre dicha solución. Se obtiene una solución azul intensa. Se añaden 10 ml de agua y la solución resultante

se evapora en rotaevaporador, hasta reducir prácticamente la totalidad del volumen de solvente. El sólido azul obtenido se filtra al vacío, se lava con porciones de agua y se seca en desecador, con silicagel, al vacío. Se obtienen 50 mg, correspondientes a un rendimiento del 61%.

Análisis elemental para $C_{112}H_{100}N_{20}P_3RuOsCo \cdot 6H_2O$. Calculado: C: 54.7%; H: 4.7%; N: 13.7%. Experimental: C: 53.4%; H: 5.1%; N: 12.4%.

(TFF)₃[(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{III}(DMAP)₄(μ-NC)Os^{III}(CN)₅]. 10H₂O (3^{ox}). La preparación de este compuesto es idéntica a la del análogo de cobalto (**2^{ox}**), en este caso, partiendo de (TFF)₄[(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Os^{III}(CN)₅]. 10H₂O. Se utiliza la misma relación molar entre los reactivos y el mismo volumen de metanol. En este caso, también se obtiene un sólido azul. El rendimiento obtenido para este compuesto corresponde a un 50%.

Análisis elemental para $C_{112}H_{100}N_{20}P_3RuOs_2 \cdot 10H_2O$. Calculado: C: 54.2%; H: 4.8%; N: 11.3%. Experimental: C: 53.2%; H: 4.6%; N: 11.6%.

Na₃[(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{III}(DMAP)₄(μ-NC)M^{III}(CN)₅]. 6H₂O (2^{ox}). La preparación de estos compuestos es idéntica a la de los análogos sin oxidar. En todos los casos, se obtienen sólidos de color azul, con rendimientos del 75 - 80%.

(Na₃.2) Análisis elemental para $C_{40}H_{40}N_{20}RuOsCoNa_3 \cdot 10H_2O \cdot NaClO_4$. Calculado: C: 31.5%; H: 2.6%; N: 18.4%. Experimental: C: 31.3%; H: 2.5%; N: 18.5%.

(Na₃.3) Análisis elemental para $C_{40}H_{40}N_{20}RuOs_2Na_3 \cdot 10.5H_2O \cdot NaClO_4$. Calculado: C: 28.9%; H: 3.7%; N: 16.9%. Experimental: C: 28.8%; H: 3.6%; N: 16.9%.

(Na₃.4) Análisis elemental para $C_{40}H_{40}N_{20}RuOsFeNa_3 \cdot 10H_2O \cdot NaClO_4$. Calculado: C: 31.6%; H: 2.6%; N: 18.4%. Experimental: C: 31.4%; H: 2.6%; N: 18.5%.

A.4.3. Determinaciones cristalográficas por difracción de rayos X.

Los compuestos **3** y **4** fueron cristalizados mediante evaporación lenta de una solución de metanol - agua (1:1). Ambos cristales son de color azul.

Las medidas del compuesto **3** fueron realizadas en el Dpto. de Química de la Universidad de Florida, USA. Los datos fueron colectados a 173K empleando un difractómetro Siemens SMART PLATFORM, equipado con una fuente de rayos X rotante de Mo y un monocromador de grafito (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los parámetros de red fueron obtenidos tras colectar 8192 reflexiones. La colección de datos se realizó tomando imágenes cada 0.3° en ω , cubriendo la totalidad de la esfera de difracción. Se aplicó corrección analítica por absorción, mediante la indexación de caras del cristal.

Para el refinamiento de la estructura se empleó el software SHELXTL 2000 y la misma fue resuelta por métodos directos y posteriores refinados en F^2 , mediante diferencias de Fourier. Todos los átomos de la molécula aniónica y de los tetrafenilfosfonios se refinaron anisotrópicamente, mientras que los átomos de hidrógeno se ubicaron en posiciones calculadas y fueron refinados como átomos móviles (permitiéndoles “cabalgar” sobre el átomo al que estaban unidos) con parámetros de desplazamiento isotrópico.

La celda unidad del compuesto **3**, que cristaliza en el grupo espacial monoclinico P21/n, está constituida por el complejo aniónico, cuatro unidades de TFF^+ y diez moléculas de agua, estas últimas severamente desordenadas. Por este motivo, se optó por emplear el algoritmo SQUEEZE (parte del paquete de software cristalográfico PLATON) para calcular el volumen ocupado por estas moléculas de agua y remover esta contribución del mapa de diferencia de densidad electrónica. En total se refinaron 474 parámetros, utilizando 6534 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$, para dar lugar a R_1 y wR_2 de 5.84% y 15.39%, respectivamente.

Las medidas del compuesto **4** fueron realizadas en el Instituto de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad Johannes Gutenberg, Mainz, Alemania. Los datos fueron colectados a 173 K utilizando un difractómetro Bruker AXS SMART APEX CCD, equipado con una fuente de rayos X rotante de Mo y un monocromador de grafito (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). La colección de datos se realizó tomando imágenes cada 0.3° en ω , con un ángulo límite $2\theta_{\text{max}}$ de aproximadamente 58° . La resolución de las estructuras se encaró por métodos directos y la completitud, por los métodos de Fourier usuales. El refinamiento se llevó a cabo por cuadrados mínimos en F^2 , con factores de vibración térmicos anisotrópicos para los átomos distintos de hidrógeno. No se trató de localizar a estos últimos, sino que se los ubicó en sus posiciones idealizadas. En todos los casos se permitió al átomo de

hidrógeno “cabalgar” sobre el átomo al que estaba unido. Los H de las moléculas de solvente no se pudieron localizar y no fueron incluidos en el modelo. En total se refinaron 570 parámetros, utilizando 9676 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$, para dar lugar a R_1 y wR_2 de 7.11% y 19.04%, respectivamente.

La celda unidad del compuesto **4**, que cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C2/m$, contiene por cada complejo aniónico, cuatro unidades de TFF^+ y veinticinco moléculas de agua desordenadas. Los cationes de TFF^+ , presentan desorden de los anillos aromáticos, refinados como dos posiciones diferentes, con ocupación 0.5:0.5. A su vez, las DMAP también presentan desorden, igualmente refinado como dos posiciones diferentes, con ocupación 0.5:0.5. Los átomos de O de las moléculas de agua fueron refinadas con desórdenes de dos o tres posiciones, con ocupaciones 0.5:0.5 o 0.33:0.33:0.33, respectivamente. El complejo aniónico se encuentra ubicado en una posición especial, con el átomo de Ru sobre un centro de inversión, reduciendo la unidad asimétrica a sólo un cuarto de la molécula. Este motivo obligó a refinar los centros metálicos terminales de Os y Fe como una superposición de ambos, con ocupación 0.5:0.5. La magnitud del factor de temperatura para este sitio corrobora la presencia de ambos metales para el mismo sitio.

Todos los cálculos para resolver y refinar las estructuras, así como para evaluar las magnitudes derivadas se realizaron con los programas SHELXS97 (Resolución) y SHELXL97² (Complejidad y refinamiento).

A.4.4. Determinaciones electroquímicas.

Se realizaron voltametrías cíclicas y de onda cuadrada haciendo uso de un potencióstato TEQ3. Se empleó un arreglo de tres electrodos: un electrodo de carbono vítreo, de área 9.4 mm^2 , como electrodo de trabajo; un alambre de platino, como contraelectrodo y un electrodo de referencia. En aquellos casos en los que las mediciones fueron realizadas en solventes orgánicos, el electrodo de referencia consistió en un alambre de plata, con una referencia interna (ferroceno o decametilferroceno) y se utilizó $(TBA)PF_6$, como electrolito soporte, en concentraciones del orden de 0.1 M. Por el contrario, para soluciones acuosas, se utilizó un electrodo de referencia de $AgCl/Ag$, en KCl saturado, y una solución de KNO_3 0.1

M, como electrolito soporte. Al mismo tiempo, se prepararon soluciones de los compuestos del orden de 1 mM, dentro de una celda de Schlenk, la cual se cargó dentro de la caja de atmósfera inerte. La referencia interna se agregó abriendo la celda en una línea de vacío, bajo corriente de argón.

Las determinaciones de voltametría cíclica se realizaron con una velocidad de barrido de 100 mV/s; mientras que las voltametrías de onda cuadrada se realizaron con una altura de pulso de 25 mV y una frecuencia de 50 Hz.

Todos los potenciales redox informados están referenciados contra el electrodo de AgCl/Ag, en KCl saturado.

A.4.5. Determinaciones de espectroscopía electrónica.

Las determinaciones espectrofotométricas fueron realizadas con un espectrofotómetro de arreglo de diodos, modelo Hewlett - Packard 8453 (190 - 1110 nm) y un espectrofotómetro de doble haz, Shimadzu UV3100 (200 - 2700 nm).

Las soluciones fueron preparadas dentro de una cubeta de cuarzo, de paso óptico de 0.1 cm, con tapa a rosca, dentro de la caja de atmósfera inerte. Se emplearon solventes anhidros, para medidas espectrofotométricas. Estos fueron colocados dentro de la caja de atmósfera inerte, para preservarlos de la humedad ambiente. En algunos casos, fue necesario emplear solventes deuterados, de modo tal de lograr una ventana de registro más amplia.

A.4.6. Determinaciones de espectroelectroquímica UV - vis - NIR - IR.

Estas medidas fueron realizadas haciendo uso de la celda OTTE, anteriormente descrita en la Sección A.4.1. Se prepararon soluciones 0.1 M de (TBA)PF₆, en acetonitrilo y metanol, ambos solventes anhidros. A cada una de ellas se agregó una cantidad conocida del compuesto a medir. Este procedimiento fue realizado dentro de la caja de atmósfera inerte.

Los espectros electrónicos correspondientes al rango UV - vis - NIR fueron medidos haciendo uso del espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV3100. Los espectros de infrarrojo fueron determinados en un equipo FTIR Termo Nicolet 510P.

Las soluciones fueron electrolizadas en una amplia ventana de potencial, mediante un potencióstato TEQ3. Se trabajó en el modo DC Amperometría, a partir del cual es posible electrolizar a un potencial constante, durante un tiempo determinado. Los espectros fueron registrados una vez que la corriente alcanzara un valor constante.

A.4.7. Deconvolución de los espectros experimentales.

La deconvolución de los espectros electrónicos analizados en este capítulo se realizó mediante el programa Peakfit, versión 1995. En todos los casos, el fiteo se realizó empleando la cantidad de gaussianas necesaria para lograr el mejor ajuste a la banda experimental analizada.

. Referencias.

1. Kaim, W.; Fiedler, J., *Chem.Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3373.
2. Sheldrick, G. M., *SHELXL97*, University of Goettingen, Goettingen, Germany, **1997**.

Capítulo 5.

5.1. Conclusiones Finales.

El objetivo central de este trabajo ha sido estudiar el acoplamiento electrónico en sistemas dinucleares y trinucleares, conteniendo un fragmento de rutenio, como sitio donador, y uno o dos fragmentos de hexacianometalatos (III) de hierro u osmio, como sitio aceptor.

El estudio se encaró en orden creciente de complejidad, partiendo del análisis de las propiedades electrónicas de sistemas conteniendo hierro, para los cuales se contaba con estudios previos, y culminando con la exploración de arreglos moleculares de estructura similar, conteniendo un elemento del tercer período de la serie de transición, en este caso, el ion osmio. Si bien en literatura se encuentran informados sistemas dinucleares conteniendo osmio, no han sido reportados aún sistemas trinucleares, puenteados por cianuro. En este sentido, los resultados arribados en esta tesis resultan un aporte interesante a la química del osmio.

La construcción de estos sistemas demandó la preparación de una familia de fragmentos mononucleares de rutenio, de fórmula *trans*-[$(L)Ru^{II}(py)_4Cl]^+$ (L: piridina, 4-metoxipiridina, 4-dimetilaminopiridina), $[Ru^{III}(DMAP)_5(OH)]^{2+}$ y $[Ru^{II}(DMAP)_6]^{2+}$. A excepción de este último, los demás monómeros han sido preparados y caracterizados, por vez primera, en este trabajo.

La posibilidad de emplear piridinas *para* sustituidas, con distintas propiedades básicas, permite modular la capacidad donadora de estos fragmentos, conteniendo al ion $Ru(II)$. En lo referente a las propiedades electrónicas de la especie $[Ru(DMAP)_5(L)]^{n+}$, los resultados espectroscópicos revelan que la mezcla metal - L (sexto ligando) es inferior a lo encontrado para el sistema análogo $[Ru(NH_3)_5(L)]^{n+}$. Ello permite lograr una sustitución selectiva sobre la sexta posición de coordinación.

Estos fragmentos han demostrado una gran versatilidad como bloques constructores de sistemas de distinta nuclearidad. Controlando la temperatura de trabajo es posible obtener dímeros, en algunos casos, sin necesidad de aplicar pasos posteriores de purificación. La posibilidad de sustituir los ligandos piridínicos, de manera controlada, permite diseñar y sintetizar compuestos, paso a paso, cuyos fragmentos terminales sean de naturalezas diferentes. Esto facilita la obtención de sistemas simétricos o bien asimétricos, de acuerdo a la identidad del hexacianometalato (III) empleado. Al mismo tiempo, los antecedentes de las tetrapiridinas

de rutenio demuestran que la configuración *trans* resulta ser la más estable, termodinámicamente, lo cual permite obtener arreglos moleculares lineales.

La reacción entre estos precursores de rutenio y un hexacianometalato (III) da lugar a compuestos dinucleares de fórmula *trans*- $[(L)Ru^{II}(py)_4(\mu-NC)M^{III}(CN)_5]^-$ y $[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)M^{III}(CN)_5]^-$, dependiendo de la identidad del fragmento de Ru(II). Si bien no fue posible obtener la estructura cristalina de estos compuestos, el espectro de RMN- 1H del complejo (TFF) $[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)Co^{III}(CN)_5]$ está en acuerdo con la estructura lineal, propuesta para estos sistemas.

Las propiedades electroquímicas y espectroscópicas ratifican la influencia de la basicidad de las piridinas, en la capacidad donora del fragmento conteniendo Ru(II). De esta forma, fue posible trabajar con monómeros de rutenio, cuyas cuplas Ru(III)/(II) abarcan una amplia ventana de potencial (0.48 - 0.87 V, en acetonitrilo).

En cuanto al fragmento cianurado, teniendo en cuenta las fuertes interacciones específicas presentes en el par cianuro - solvente, se explotó esta propiedad, utilizando solventes con distintas capacidadesceptoras. Se observó que la combinación de fragmentos de Ru(II) más donores y solventes más aceptores (lo cual potencia la capacidad aceptora del hexacianometalato) permite nivelar la energía de los orbitales $d\pi$ de ambos fragmentos metálicos, logrando así incrementar la mezcla donor - aceptor. Este efecto resulta más notorio para el fragmento $\{Ru(DMAP)_5\}$, en el que la mayor densidad electrónica sobre el ion rutenio provoca que los orbitales $d\pi Ru^{II}$ - $d\pi Fe^{III}$ se acerquen en energía, en el dímero resultante. En este caso, el fenómeno es más marcado, en relación a lo observado para la serie de dímeros de fórmula *trans*- $[(L)Ru^{II}(py)_4(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^-$. Esto permitiría, en principio, observar la transición de sistemas con carga localizada (*Clase II*) a sistemas con carga delocalizada (*Clase III*).

Esta presunción, en conjunto con las observaciones realizadas, motivó el estudio de las propiedades electrónicas del sistema $[Ru^{II}(DMAP)_5(\mu-NC)Fe^{III}(CN)_5]^-$, en solución acuosa. Dada la naturaleza más aceptora del agua, se supuso, en una primera instancia, que dicho sistema debería evidenciar un comportamiento electrónico próximo a la situación de delocalización electrónica. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, no se observó la transición *Clase II* - *Clase III*, con motivo de la fuerte interacción específica entre las moléculas de agua y los cianuros terminales en el fragmento $\{Fe^{III}(CN)_5\}$, que impulsan al sistema a

adoptar la configuración $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$. Este resultado indica el rol decisivo del solvente para alterar la configuración electrónica de estos sistemas y, a la vez, modificar significativamente la comunicación entre los fragmentos metálicos.

La interpretación de las propiedades espectroscópicas de estos sistemas está sustentada en modelos teóricos, de amplia aplicación dentro de la química de coordinación. Tal es el caso del modelo de dos estados, basado en el formalismo de Mulliken - Hush. La aplicación de este modelo al perfil experimental de las bandas de TCMM, permite analizar el comportamiento electrónico de estos sistemas. De esta manera, es posible determinar parámetros relevantes para la comprensión de la interacción donador - aceptor, entre ellos, el parámetro de acomplamiento (H_{ab}), la diferencia de energía entre el sitio donador y sitio el aceptor (ΔE) y la energía de reorganización (λ). Los mismos corroboran las interpretaciones cualitativas anteriormente mencionadas. La tendencia general muestra que estos sistemas presentan poca mezcla metal - metal, siendo dominante la configuración $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}]$, con una pequeña contribución del isómero $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}]$ (menor al 2%).

Empleando los compuestos dinucleares como precursores, se sintetizaron los compuestos trinucleares de fórmula $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$ y $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$, por esta vía alternativa a la informada en literatura. Las determinaciones realizadas, en este trabajo, permiten completar la caracterización espectroscópica de estos sistemas, anteriormente presentada en la tesis del Dr. Albores. El sistema de valencia mixta $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{5-}$, en metanol, presenta un comportamiento espectroscópico que indica que el par Ru - Fe se comporta como una mezcla de las configuraciones $[\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}]$ y $[\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Fe}^{\text{II}}]$, mientras que el ion hierro restante se comporta como Fe(II) localizado.

Dada la variedad de estados redox accesibles para estos sistemas, la técnica de espectroelectroquímica resulta una herramienta poderosa para poder determinar, con precisión, el estado redox de cada centro metálico. Al mismo tiempo, la exploración en la región del IR es sumamente relevante pues permite observar, entre otras, la participación de los ligandos cianuro puente en los procesos de TC entre el sitio donador y el sitio aceptor.

Los resultados obtenidos para este compuesto impulsaron la preparación del análogo de osmio, $[(\text{CN})_5\text{Os}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_4(\mu\text{-NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4+}$, bajo la premisa de que la mayor

extensión radial de los orbitales d de este metal permitiría un incremento en la mezcla donor - aceptor.

La estructura cristalina de este compuesto da indicios de que la carga se encuentra distribuida a lo largo del eje internuclear, confiriendo cierto carácter de doble enlace a los pares Os - C_{punte}, C - N_{punte} y Ru - N_{punte}, mientras que los iones metálicos presentan estados intermedios entre M(II) y M(III).

La interpretación de las propiedades espectroscópicas de este compuesto se facilita estudiando, primeramente, el sistema no simétrico [(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Co^{III}(CN)₅]⁴⁺. El comportamiento "silencioso" del ion cobalto, desde el punto de vista espectroscópico, simplifica el análisis de los resultados. Las propiedades espectroscópicas de los mismos indican cierto grado de delocalización electrónica, en solución metanólica, aunque estrictamente estos sistemas no presentan un comportamiento de *Clase III*, ya que la carga no está necesariamente distribuida de manera equivalente entre los iones. De esta manera, es posible concluir que el trímero simétrico de osmio se trata, entonces, de un sistema que se ubica en la frontera entre los compuestos de *Clase II* y *Clase III*.

La especie de valencia mixta resultaría también muy prometedora, teniendo en cuenta lo observado para el sistema análogo de hierro. Los resultados obtenidos mediante espectroelectroquímica revelan que la mezcla metal - metal resulta similar a la del trímero de hierro, reducido por un electrón. Todo indica que, para la especie de valencia mixta, la configuración más estable es aquella que deja a un fragmento terminal con carga localizada (en este caso, {Os^{II}(CN)₅}), el cual interactúa fuertemente con el solvente; mientras que el otro fragmento del sistema, el par Ru - Os, muestra cierto grado de delocalización. En este sentido, esta configuración pareciera ser la que mejor se adapta a las características del sistema y el entorno, pues permite maximizar las interacciones específicas con el solvente y, a la vez, mantener la mezcla metal - metal entre el ion rutenio y el otro fragmento terminal.

Poniendo en práctica la versatilidad de los compuestos dinucleares para preparar sistemas no simétricos, se sintetizó el trímero de fórmula [(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Fe^{III}(CN)₅]⁴⁺. Los estudios electroquímicos y espectroscópicos revelan que el comportamiento de este sistema presenta similitudes con el encontrado para los compuestos análogos [(CN)₅Fe^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Co^{III}(CN)₅]⁴⁺ y [(CN)₅Os^{III}(μ-CN)Ru^{II}(DMAP)₄(μ-NC)Co^{III}(CN)₅]⁴⁺. Las semejanzas con este último son más significativas.

Las propiedades espectroscópicas de la especie de valencia mixta revelan un comportamiento muy similar en relación a los análogos simétricos de hierro y osmio; es decir, hay presencia de mezcla Ru - Fe y el anión $\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_5\}$ está comprometido con las interacciones específicas que mantiene con el solvente.

Por último, la exploración de las propiedades de estos sistemas en solución acuosa refuerza el rol sobresaliente del solvente, promoviendo la estabilización de las especies $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}]$ y $[\text{Os}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{II}}]$.

El análisis de los sistemas conteniendo osmio pone de manifiesto la mayor complejidad que implica la comprensión de sus propiedades electrónicas. Sin embargo, marcadores específicos como las bandas IC ayudan a la asignación de la configuración electrónica de cada especie.

A lo largo de este trabajo se han empleado diferentes variables, a través de las cuales se ha logrado modular la mezcla en el par donador - aceptor, en los sistemas estudiados. Se ha demostrado que la introducción de un elemento del tercer período, sin lugar a dudas, facilita la mezcla metal - metal, habiéndose encontrado evidencia de este comportamiento en tres complejos diferentes, en distintos estados redox, lo que demuestra que la delocalización electrónica a través del puente cianuro es una posibilidad real.

Por otra parte, este trabajo también mostro el rol importante del solvente a la hora de definir la estructura electrónica. La interacción con los cianuros terminales no sólo modula la energía de los orbitales $d\pi$, sino que es capaz de alterar la configuración electrónica y, en consecuencia, el acoplamiento entre los fragmentos. Esta propiedad interesante puede ser utilizada en el desarrollo de dispositivos. También es de esperar que tengan un gran impacto en los sistemas extendidos, conteniendo cianuros terminales (Azules de Prusia), los cuales actualmente se están explorando por sus propiedades magnéticas así como su potencial aplicación como sensores.

5.2. Proyectos Futuros.

Los resultados obtenidos en este trabajo, sin lugar a dudas, contemplan un panorama amplio de opciones, que permitirían profundizar la información existente sobre este tipo de sistemas.

En primer lugar, el estudio del comportamiento electroquímico y espectroscópico del dímero $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DMAP})_5(\mu\text{-NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^-$ permitirá estudiar la interacción rutenio - osmio en un fragmento de menor nuclearidad y establecer comparaciones con los resultados obtenidos para los sistemas investigados en este trabajo. La síntesis de este dímero ya ha sido optimizada y se han determinado sus propiedades electroquímicas, quedando pendiente la exploración de las propiedades espectroscópicas de este sistema.

El estudio de la influencia de la temperatura en las propiedades electrónicas de estos compuestos es, también, una propiedad interesante a investigar. En este sentido, los cambios esperados en el parámetro de acoplamiento electrónico donor - aceptor habrían de repercutir, de manera significativa, en el perfil de las bandas asociadas a los procesos de TC, así como en los modos vibracionales, acoplados a este tipo de transiciones electrónicas. Este tipo de estudio ha sido realizado, previamente, en sistemas conteniendo ligandos carbonilo, para los que se observa coalescencia en las señales de estiramiento C-O, al enfriar el sistema. Al mismo tiempo, la espectroscopía raman también brindaría un aporte significativo para la comprensión de la interacción metal - metal, mediada por el cianuro puente.

Por último, la gran versatilidad sintética de los fragmentos mononucleares y dinucleares preparados y estudiados en este capítulo permite obtener sistemas más extendidos, cuyas propiedades electrónicas, sin lugar a dudas, prometen un comportamiento más cercano al de los sistemas delocalizados.

La posibilidad de formar estructuras extendidas, con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas definidas, ha despertado un gran interés en la química de materiales y, hoy por hoy, existe una gran cantidad de ejemplos conteniendo compuestos cianurados, con diferentes funcionalidades, entre ellos, los ya conocidos Azules de Prusia. Los resultados aquí expuestos muestran la variedad de acoplamientos que se pueden obtener a través del puente cianuro, lo cual indica que los sistemas basados en los Azules de Prusia pueden presentar un amplio rango de comportamientos y, por lo tanto, de funcionalidades.

Saber leer es saber andar. Saber escribir es saber ascender.

José Martí - La Habana – Cuba

