

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO:
PROPIEDADES, TIPOS DE ORDENAMIENTO Y
APLICACIONES COMO MATERIALES MOLECULARES**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Rodrigo González Prieto

Bajo la dirección de los Doctores:

Reyes Jiménez Aparicio
José Luis Priego Bermejo

Madrid, 2005

ISBN: 84-669-2839-1

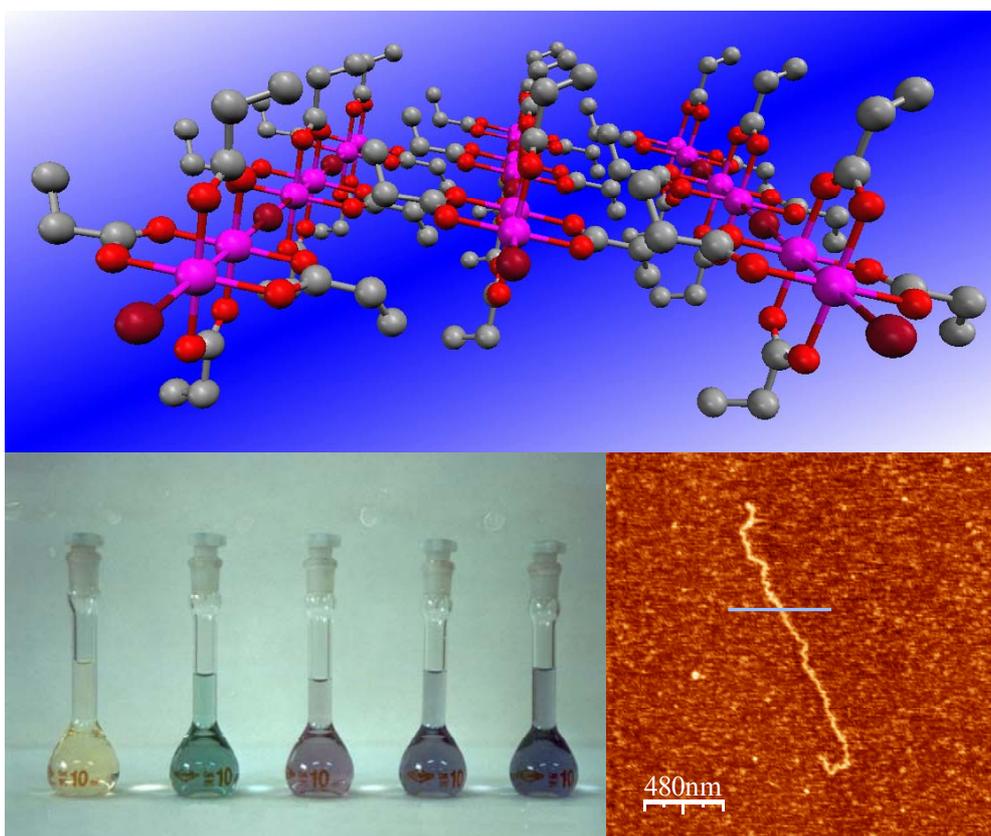
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



**COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO:
PROPIEDADES, TIPOS DE ORDENAMIENTO Y
APLICACIONES COMO MATERIALES
MOLECULARES**

RODRIGO GONZÁLEZ PRIETO
Madrid 2005

**COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO:
PROPIEDADES, TIPOS DE ORDENAMIENTO Y
APLICACIONES COMO MATERIALES MOLECULARES**



Rodrigo González Prieto

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

Madrid 2005

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO:
PROPIEDADES, TIPOS DE ORDENAMIENTO Y
APLICACIONES COMO MATERIALES
MOLECULARES**

Memoria que presenta D. Rodrigo González Prieto para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid

DIRECTORES

Dr. Reyes Jiménez Aparicio
Profesor Titular de Universidad

Dr. José Luis Priego Bermejo
Profesor Contratado Doctor

Madrid 2005

Era la mejor de las épocas, era la peor de las épocas; era la edad de la sabiduría, era la edad de la locura; era la época de creer, era la época de la incredulidad; era la estación de la luz, era la estación de las tinieblas; era la primavera de la esperanza, era el invierno de la desesperanza; lo teníamos todo ante nosotros, y no teníamos nada...

Charles Dickens

A mis padres y hermanos

Nunca habría podido llegar hasta aquí solo. En estos más de cuatro años de trabajo muchas personas han contribuido, en mayor o menor medida, a que esté escribiendo estas líneas en las que quiero reconocerles su participación en esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, me gustaría destacar a todos los miembros del grupo de trabajo del que formo parte. El ambiente que existe dentro de él es fantástico y solo por haberlo vivido ha merecido la pena ser el “P.B.” durante este tiempo. Quisiera destacar mi agradecimiento a mis dos directores, los Drs. Reyes Jiménez Aparicio y José Luis Priego Bermejo, por el inestimable tiempo que han dedicado a esta Tesis, por su constante apoyo, por todo lo que he aprendido de ellos, tanto en lo científico como en lo personal y, en general, por su amistad.

Junto a ellos, también quiero dar las gracias a los Drs. M^a Carmen Barral Martín, Santiago Herrero Domínguez, Elia del Carmen Royer García y Francisco Urbanos Urbanos, por estar siempre dispuestos a prestarme su ayuda y facilitar así el trabajo diario, por el “buen rollito” y por enseñarme a tomar las cosas con sentido del humor y mayor optimismo.

Gracias a Gema Arribas Lorenzo y Teresa Gallo Enamorado por todo el tiempo que hemos compartido en el laboratorio y por hacer que este último año haya sido tan ameno.

Gracias a las Dras. M^a Carmen Barral Martín y M^a Rosario Torres Salvador por todo el tiempo y el esfuerzo que han dedicado para resolver las estructuras cristalinas que se presentan en este trabajo y que constituyen una valiosa aportación al mismo.

Gracias al Profesor D. José María González Calbet, director del Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, donde se ha llevado a cabo esta Tesis Doctoral, por todas las facilidades prestadas.

También quiero dar las gracias a todos los miembros del Departamento, muy especialmente a los componentes del grupo de Química de la Coordinación y Organometálica, por su colaboración desinteresada siempre que ha sido necesaria.

El Dr. Julio Romero de Paz ha realizado las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable. Quiero, por tanto, reconocerle su trabajo y agradecerle su trato.

El estudio mediante microscopía de fuerzas atómicas, así como los estudios teóricos se han llevado a cabo en la Universidad Autónoma de Madrid, por lo que quiero reconocer su esfuerzo a todas las personas que han participado en ellos. Principalmente al Dr. Felix Zamora Abanades, con el que hemos trabajado muy estrechamente en esta parte de la investigación. Gracias también al Dr. David Olea Dupón por la obtención de las imágenes por AFM y a la Dra. Simone Alexandre por los cálculos teóricos.

También me gustaría darle las gracias al Dr. Eugenio Coronado Miralles, director del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de Valencia, por permitirme realizar una estancia en su centro y poder así llevar a cabo medidas de EPR a alguno de mis compuestos. Gracias también al Dr. Carlos J. Gómez García por enseñarme el manejo del espectrómetro, a interpretar mis espectros y, en definitiva, por dedicarme parte de su tiempo.

Gracias a la Universidad Complutense de Madrid por la concesión de la beca predoctoral que me ha permitido dedicarme a la investigación durante estos años.

Y un agradecimiento especial para mis padres y hermanos, por su constante apoyo, por animarme constantemente, por sus consejos, y muchas veces, por “sufrirme y aguantarme”. En definitiva, por todo lo que han hecho por mí, que no tiene precio. Sin ninguna duda, gracias a ellos soy lo que soy.

ÍNDICE

I. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	1
1. Primeros estudios sobre carboxilatos dinucleares de rutenio(II,III) con enlace múltiple metal-metal	3
2. Tipos de ordenamientos en carboxilatos dimeros de Ru(II)-Ru(III)	5
2.1. Polímeros en zigzag y lineales	5
2.2. Unidades discretas	6
2.3. Estructuras bi y tridimensionales	9
3. Compuestos de Ru(II)-Ru(II) y Ru(III)-Ru(III)	11
4. Propiedades magnéticas	13
4.1. Compuestos de Ru(II)-Ru(III)	14
4.2. Compuestos de Ru(II)-Ru(II)	18
5. Aplicaciones de los compuestos de dirrutenio	19
5.1. Aplicaciones como cristales líquidos	19
5.2. Aplicaciones biológicas	21
5.3. Aplicaciones catalíticas	22
5.4. Otras aplicaciones	23
II. OBJETIVOS	25
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
CAPÍTULO I. ESTUDIO DE HALOTETRACARBOXILATOS DE Ru(II)-Ru(III)	31
A. ESTUDIO DE MONOHALOTETRACARBOXILATOS	31
A.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	31
1. Síntesis de los complejos	31
2. Análisis elemental y termogravimétrico	34
3. Conductividad	36
4. Propiedades espectroscópicas	37
4.1. Espectroscopia infrarroja	37
4.2. Espectrometría de masas	37
5. Propiedades magnéticas	38
5.1. Medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable	38
5.2. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)	52
6. Difracción de rayos X de monocristal	56
6.1. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [1(H₂O)· 2MeOH]	57
6.2. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5)	57
6.3. Estructuras cristalinas de monobromoderivados	61
6.4. Estructuras cristalinas de monoyododerivados	67

A.2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES Y ORDENAMIENTO SUPRAMOLECULAR	76
1. Formación de moléculas discretas	77
2. Formación de cadenas	78
3. Ordenamientos inducidos por enlace de hidrógeno	82
A.3. ¿PUEDEN OBTENERSE DIFERENTES ORDENAMIENTOS PARA UN MISMO COMPUESTO $Ru_2X(\mu-O_2CR)_4$?	86
B. <u>SÍNTESIS Y ESTUDIO DE DIHALOTETRACARBOXILATOS</u>	97
1. Síntesis y propiedades	97
2. Determinación estructural por difracción de rayos X	103
2.1. Estructuras cristalinas de los complejos $[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_3)_4]^-$ (X = Cl, Br, I)	103
2.2. Estructuras cristalinas de los complejos $[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]^-$ (X = Cl, Br, I)	112
2.3. Estructura cristalina de $PPh_4[Ru_2Cl_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OPh)_4]$ (35)	116
2.4. Estructura cristalina de $PPh_4[Ru_2I_2(\mu-O_2CCH_2CH_2CH_2CH_2Ph)_4]$ (36)	117
C. <u>PROPIEDADES ELECTRÓNICAS: SOLVATOCROMISMO</u>	122
1. Monohalotetracarboxilatos de Ru(II)-Ru(III)	122
2. Dihalotetracarboxilatos de Ru(II)-Ru(III)	131
CAPÍTULO II. UNIÓN DE ESPECIES DINUCLEARES A TRAVÉS DE LAS POSICIONES AXIALES PARA LA FORMACIÓN DE ENTIDADES SUPRAMOLECULARES	135
A. <u>COMPUESTOS CON GRUPOS PERRENATO</u>	136
1. Síntesis de los compuestos	136
2. Determinación estructural por difracción de rayos X y estudio del tipo de entidad supramolecular formada	139
2.1. Cadenas del tipo $[Ru_2(\mu-O_2CR)_4(ReO_4)]_n$	139
2.2. Unidades dimetálicas catión/anión	146
2.3. Unidades aniónicas dimetálicas	147
3. Propiedades espectroscópicas	152
4. Propiedades magnéticas	153
B. <u>COMPUESTOS CON CIANATO PUENTES</u>	157
1. Síntesis de los compuestos	158
2. Caracterización	160
2.1. Estructuras cristalinas de $Ru_2(\mu-O_2CCMe=CHCH_2CH_3)_4(OCN)$ (48) y $Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4[Ag(OCN)_2]$ (49)	160
2.2. Espectroscopia infrarroja	166
2.3. Propiedades magnéticas	166
CAPÍTULO III. OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DÍMEROS DE Ru(II)	171
1. Síntesis de los compuestos	171

2. Caracterización	172
CAPÍTULO IV. OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE DIFENILTRACENURO	179
1. Síntesis y caracterización	179
2. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (56·2H₂O)	182
CAPÍTULO V. LOS COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO COMO HILOS MOLECULARES CONDUCTORES	185
1. Estudios teóricos	186
2. Fundamento de la microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	191
3. Estudio por microscopía de fuerzas atómicas de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9)	195
IV. PARTE EXPERIMENTAL	201
A. <u>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS</u>	203
1. Análisis elemental	203
2. Espectroscopia infrarroja	203
3. Medidas de conductividad	203
4. Espectroscopia electrónica	203
5. Susceptibilidad magnética	203
6. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) o de espín electrónico (ESR)	204
7. Espectrometría de masas	204
8. Análisis termogravimétricos	204
9. Difracción de rayos X de monocristal	205
10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	205
11. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	205
B. <u>CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y PRODUCTOS DE PARTIDA</u>	206
1. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$	206
2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	206
C. <u>SÍNTESIS DE MONOHALOTETRA TETRAOCARBOXILATOS DE Ru(II)-Ru(III)</u>	207
1. Síntesis de clorocompuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	207
1.1 Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (1) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{MeOH}$ [1(H₂O)·2MeOH]	207
1.2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (2)	208
1.3. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (3)	209
1.4. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [4(H₂O)] y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (4)	209
1.5. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (24)	210
2. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5)	211
3. Síntesis de bromocompuestos $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	211

3.1.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (6)	211
3.2.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (7)	212
3.3.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8)	213
3.4.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9)	214
3.5.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (10)	214
3.6.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (11)	214
3.7.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (12)	215
3.8.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (13) y $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [13(H₂O)]	215
3.9.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [14(H₂O)]	217
4.	Síntesis de yodocompuestos $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	217
4.1.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (15)	217
4.2.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (16)	218
4.3.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (17)	219
4.4.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (18)	219
4.5.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (19)	219
4.6.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (20)	220
4.7.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (21) y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})$ [21(H₂O)]	220
4.8.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (22) y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [22(H₂O)]	221
4.9.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [23(H₂O)]	222
ANEXO 1		224
1.	Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	224
2.	Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5)	225
3.	Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	226
4.	Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	227
D.	<u>SÍNTESIS DE DIHALOTETRACARBOXILATOS DE Ru(II)-Ru(III)</u>	228
1.	Síntesis de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (25)	228
2.	Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (26)	229
3.	Síntesis de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (27)	229
4.	Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (28)	231
5.	Síntesis de $\text{K}[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (29)	231
6.	Síntesis de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (30)	232
7.	Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (31)	232
8.	Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ (32)	233

9.	Síntesis de $(PPh_4)_2[Ru_2Br_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]NO_3$ (33)	234
10.	Síntesis de $(PPh_4)_2[Ru_2I_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]I_{0,5}(NO_3)_{0,5}$ (34)	234
11.	Síntesis de $PPh_4[Ru_2Cl_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OPh)_4]$ (35)	235
12.	Síntesis de $PPh_4[Ru_2I_2(\mu-O_2CCH_2CH_2CH_2CH_2Ph)_4]$ (36)	235
ANEXO 2		237
1.	Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $Q[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$	237
2.	Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $PPh_4[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]$	238
3.	Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos $PPh_4[Ru_2Cl_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OPh)_4]$ (35) y $PPh_4[Ru_2I_2(\mu-O_2CCH_2CH_2CH_2CH_2Ph)_4]$ (36)	239
E.	<u>REACTIVIDAD DE LA UNIDAD $[Ru_2(\mu-O_2CR)_4]^+$ FRENTE A ReO_4^- y OCN^-</u>	240
1.	Reactividad frente a NBu_4ReO_4	240
1.1.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4(ReO_4)$ (37)	240
1.2.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCMePh_2)_4(ReO_4) \cdot CH_2Cl_2$ (38 · CH₂Cl₂)	240
1.3.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCMe_3)_4(ReO_4) \cdot thf$ (39 · thf)	241
1.4.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4(ReO_4)$ (40)	242
1.5.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCMe=CHCH_2CH_3)_4(ReO_4)$ (41)	242
1.6.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CC_6H_4-p-OMe)_4(ReO_4)$ (42)	243
1.7.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(ReO_4)$ (43)	243
1.8.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(ReO_4)(H_2O)$ (44)	244
1.9.	Síntesis de $NBu_4[Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(ReO_4)_2] \cdot 0,5H_2O$ (45 · 0,5H₂O)	244
2.	Reactividad frente a $NaOCN$	245
2.1.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4(OCN)$ (46)	245
2.2.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(OCN) \cdot H_2O$ (47 · H₂O)	246
2.3.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCMe=CHCH_2CH_3)_4(OCN)$ (48)	246
2.4.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4[Ag(OCN)_2]$ (49)	247
2.5.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCMePh_2)_4[Ag(OCN)_2] \cdot (H_2O)$ (50)	248
ANEXO 3		249
1.	Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $Ru_2(\mu-O_2CR)_4(ReO_4)$	249
2.	Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos $Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(ReO_4)(H_2O)$ (44) y $NBu_4[Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(ReO_4)] \cdot 0,5H_2O$ (45 · 0,5H₂O)	250
3.	Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos $Ru_2(\mu-O_2CCMe=CHCH_2CH_3)_4(OCN)$ (48) y $Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4[Ag(OCN)_2]$ (49)	251
F.	<u>REDUCCIÓN DE CARBOXILATO COMPUESTOS DE Ru(II)-Ru(III)</u>	252
1.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4(MeOH)_2$ (51)	252
2.	Síntesis de $Ru_2(\mu-O_2CPh)_4(MeOH)_2$ (52)	252

3.	Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})_2$ (53)	253
4.	Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2$ (54)	253
5.	Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4(\text{MeOH})_2$ (55)	254
	ANEXO 4	255
1.	Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos del tipo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}_2$	255
G.	<u>SÍNTESIS DE TRIACENUROCOMPLEJOS DE Ru-Ru</u>	256
1.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (56·2H₂O)	256
2.	Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ (57)	256
	ANEXO 5	258
1.	Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (56·2H₂O)	258
F.	<u>PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA AFM</u>	259
V.	CONCLUSIONES	261
VI.	BIBLIOGRAFÍA	265
	ÍNDICE DE FIGURAS	279
	ÍNDICE DE TABLAS	283
	ÍNDICE DE ESQUEMAS	285

I. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1. Primeros estudios sobre carboxilatos dinucleares de rutenio(II,III) con enlace múltiple metal-metal

Desde que en 1966 Stephenson y Wilkinson publicaron la síntesis del primer compuesto de rutenio con enlace múltiple metal-metal¹, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$, se han descrito numerosos complejos de composición $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ (R = alquilo, arilo)²⁻⁴. Por razones no bien conocidas todavía, estos compuestos de Ru(II)-Ru(III) son más estables que los de Ru(II)-Ru(II) y Ru(III)-Ru(III), aunque los derivados descritos⁵ con ligandos N,N- o N,O- dadores que contienen la unidad Ru_2^{6+} también han resultado ser muy estables.

Los complejos dinucleares de rutenio han despertado un gran interés por sus singulares propiedades electrónicas y magnéticas debidas, tanto a la variedad de estados de oxidación, como a las diferentes configuraciones electrónicas que pueden encontrarse en ellos²⁻⁴. Así, aunque los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ poseen dos átomos metálicos en estado de oxidación diferente (II y III) y pueden considerarse de valencia mixta, el fuerte enlace metal-metal facilita la comunicación electrónica entre ellos, dando lugar a compuestos de valencia promediada (2,5).

Los tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) poseen tres electrones desapareados debido a la casi degeneración de los orbitales HOMO π^* y δ^* , que da lugar a una configuración electrónica $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ (Figura 1), resultando un estado fundamental cuadruplete ($S=3/2$), lo que fue puesto de manifiesto en primer lugar por Norman y col.⁶ en base a cálculos de SCF- $X\alpha$ -SW. Este hecho les confiere unas propiedades magnéticas singulares que pueden ser utilizadas en el diseño de nuevos materiales magnéticos moleculares. Así, en los últimos años las principales áreas de interés se han centrado en la utilización de las unidades dimetálicas en la construcción de cadenas, redes y entidades supramoleculares⁷⁻¹¹, cuya aplicación varía desde su utilización como cristales líquidos⁹, hasta la formación de imanes moleculares¹⁰. Sin embargo, para desarrollar adecuadamente los métodos de preparación de este tipo de materiales es

necesario conocer el comportamiento de las unidades rutenio-rutenio y su disposición en estado sólido.

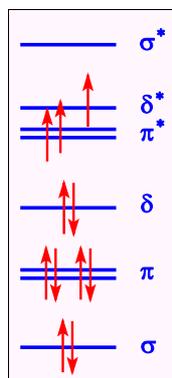


Figura 1. Diagrama simplificado de orbitales moleculares de la unidad $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$.

En 1969 se publicó¹² la primera determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal de un compuesto dímero de rutenio, el $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4$. Este estudio confirmó que los dos átomos metálicos se encuentran fuertemente enlazados por los cuatro ligandos carboxilato puente, formando unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^+$, que se unen entre sí por ligandos cloruro que ocupan las posiciones axiales, dando lugar a cadenas en zigzag como se muestra en la Figura 2. En estado sólido, la mayor parte de estos compuestos presentan esta estructura polímera¹³⁻¹⁸, aunque son posibles otros tipos de ordenamientos.

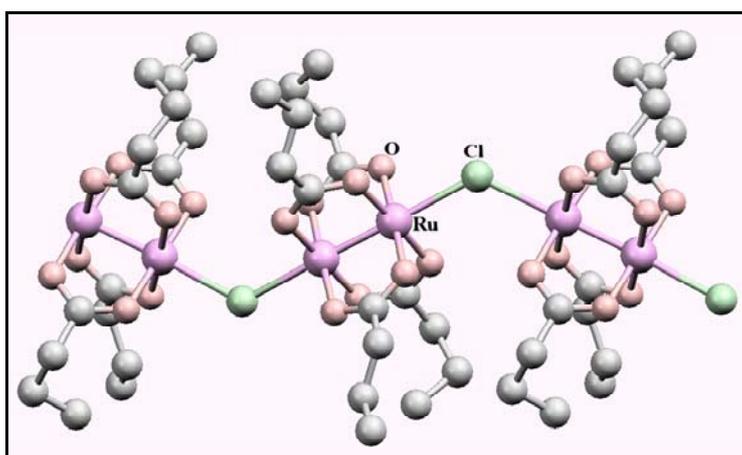


Figura 2. Cadena en zigzag del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4$.

2. Tipos de ordenamientos en carboxilatos dimeros de Ru(II)-Ru(III)

2.1. Polímeros en zigzag y lineales

Como se ha comentado, las primeras determinaciones estructurales de los clorotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) mostraron, en estado sólido, una estructura polimérica en forma de cadenas en zigzag, con la única excepción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ ^{19,20}, del que se ha descrito una en cadenas lineales y otra en zigzag, y que se obtiene generalmente como una mezcla de ambas. Sin embargo, posteriormente se observó en tres compuestos, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ ¹⁹, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ ²¹ y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ ²², una estructura en forma de cadenas lineales (Figura 3).

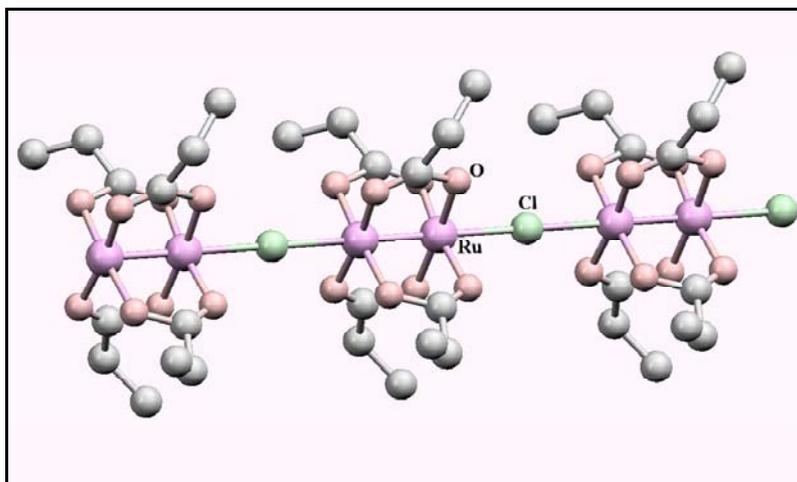


Figura 3. Cadena lineal del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$.

Algunos compuestos polímeros contienen ligandos puente aniónicos entre las unidades dimetálicas diferentes al ligando cloruro. Las especies $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)$ ²³, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{O}_2\text{CPh})\cdot(\text{HO}_2\text{CPh})$ ²⁴ y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ ²³ forman cadenas lineales con carboxilatos puente entre los dímeros. Por el contrario, los complejos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{ClO}_4)$ ²⁵, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ²⁵, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{N}(\text{CN})_2]$ ^{8a} y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{C}(\text{CN})_3]$ ^{8a} poseen ligandos puente aniónicos que dan lugar a cadenas en zigzag. También es posible obtener estructuras poliméricas con ligandos neutros como $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{phz})]\text{BF}_4$ (phz = fenacina)²⁶ (Figura 4) o $[\text{Ru}_2(\mu\text{-$

$\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{nitPh})\text{]BF}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (nitPh = 2-fenil-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazolil-1-oxi-3-N-óxido)²⁷, que presentan cadenas en zigzag.

La sustitución del cloruro axial por otro ligando haluro ha sido escasamente estudiada y se han descrito²⁻⁴ muy pocos bromo y yododerivados. La única estructura cristalina que se ha resuelto²⁸, por difracción de rayos X de monocristal, corresponde al compuesto $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$, que en estado sólido tienen un ordenamiento en forma de cadenas en zigzag.

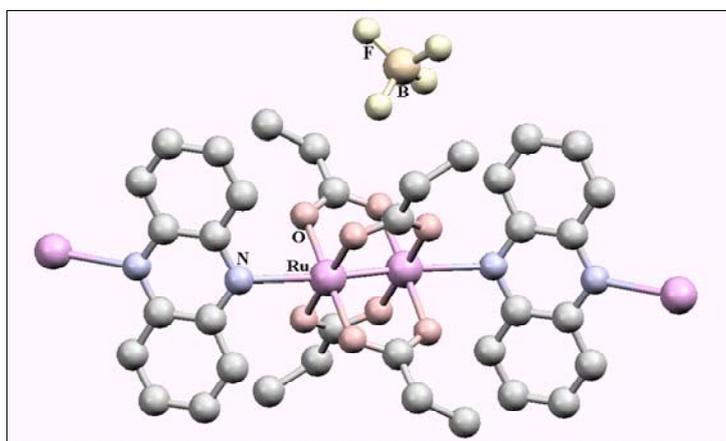


Figura 4. Estructura del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{phz})]\text{BF}_4$.

2.2. Unidades discretas

Cuando una de las dos posiciones axiales de la unidad dimetálica está ocupada por una molécula de disolvente o un ligando neutro, es posible obtener moléculas dinucleares discretas de estequiometría $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}$. Este es el caso de los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf}) \cdot \text{thf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N}$ = pirrol-2-carboxilato)²⁹ (Figura 5), $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCHMe}_2)_4(\text{thf})$ ³⁰, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ ³⁰ y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCHMe}_2)_4(\text{OPPh}_3)$ ³¹. La naturaleza no polimérica del primero de ellos fue atribuida a la presencia del grupo pirrol en el carboxilato, cuyo átomo de nitrógeno forma enlaces de hidrógeno que permiten la cristalización del compuesto con una molécula de thf en una de las posiciones axiales. Sin embargo, los compuestos con los ligandos isobutirato y trimetilacetato, también forman moléculas discretas. Las razones por las que al

crystalizar estos compuestos, lo hacen formando cadenas o especies discretas, permanecen todavía sin una explicación adecuada.

Recientemente³² se ha descrito el complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{tPrOH})$ que tiene interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{O}$ y $\text{NH}\cdots\text{Cl}$.

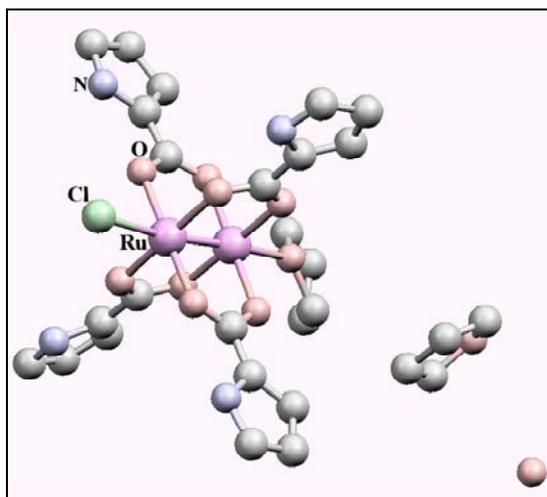


Figura 5. Estructura de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

La posibilidad de eliminar el átomo de cloro de la posición axial con sales de plata, hace que sean frecuentes los diaductos de estequiometría $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]^+$. L puede ser una molécula de disolvente como agua^{19,33,34}, thf ^{35,36}, dmsO ³⁴ o dmf ³⁴ o una base de Lewis con un átomo dador como oxígeno³⁷⁻³⁹ (OPPh_3 , urea y sus derivados, etc), nitrógeno⁴⁰ (piridina y derivados) y azufre^{39,41} (tetrahidrotiofeno y tetrametiltiourea). Con ligandos fósforo dadores solo se conoce el diaducto con PCy_3 ⁴² (Figura 6). La elevada basicidad de esta fosfina parece ser la causa de la estabilidad de este compuesto, ya que el resto de las fosfinas da lugar a la desproporción de la unidad dimetálica, con formación de especies de Ru(II) y Ru(III) ⁴³⁻⁴⁷. Los contraiones más frecuentes son BF_4^- , PF_6^- y BPh_4^- , aunque hay algún ejemplo^{35,48} con OH^- o ClO_4^- . Se conocen también algunos diaductos catión/anión del tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4\text{L}_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, donde L es un radical orgánico como tempo ⁴⁹ (2,2,6,6-tetrametilpiridina-1-oxil), nitme ⁵⁰ (2,4,4,5,5-pentametil-4,5-dihidro-1H-imidazolil-1-

oxil-3-N-óxido) o nitet⁵¹ (2-etil-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazolil-1-oxil-3-N-óxido). Los diaductos con los radicales nitme y nitet forman enlace de hidrógeno con los diaductos de agua, dando lugar a cadenas.

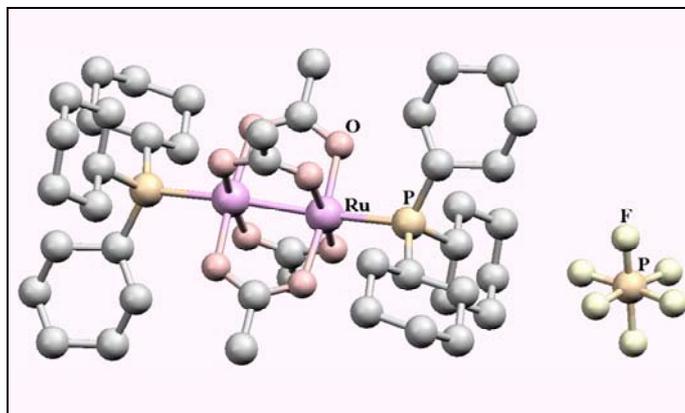


Figura 6. Estructura del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PCy}_3)_2]\text{PF}_6$.

Por el contrario, el número de complejos con la unidad aniónica $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$, es mucho más escaso. Aunque Miskowski y Gray estudiaron las especies $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I) en disolución⁵², los correspondientes compuestos no fueron aislados y solo se han descrito los derivados $\text{K}[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4]^{19}$, $\text{Cs}[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^{19}$ y $[\text{RuCl}(\text{MeCN})_4(\text{PPh}_3)][\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]^{43}$. Sin embargo, la unidad aniónica $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4]^-$ se ha encontrado en el compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})^{16}$, cuya estructura cristalina posee la unidad aniónica mencionada junto a unidades catiónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y cadenas en zigzag $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4]_n$, dando lugar a un ordenamiento singular que se muestra en la Figura 7.

Una estructura más simple, con una disposición catión/anión, se ha encontrado en el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{EtOH})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{HSO}_4)_2]$. En este complejo las unidades catiónicas y aniónicas se unen entre sí por enlace de hidrógeno⁵³. Los compuestos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{H}\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}^{23,54}$, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{HPhPO}_2)_2]\text{H}^{55}$ y $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PhPO}_3\text{H}_2)]\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}^{55}$ presentan también este enlace entre las unidades dimeras para dar lugar a cadenas.

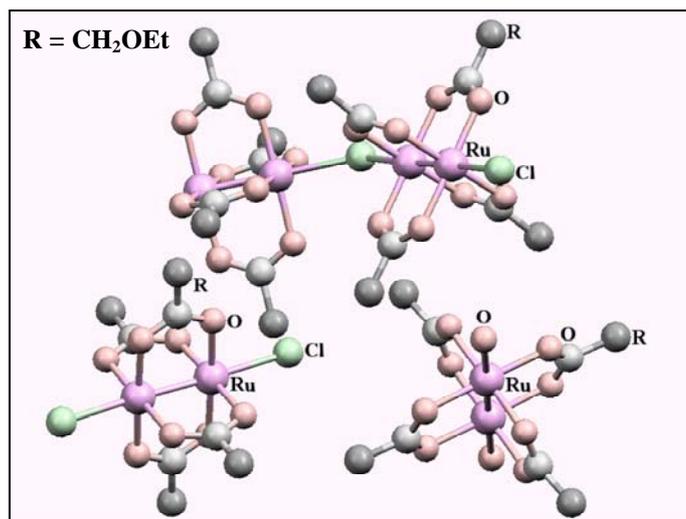


Figura 7. Ordenamiento en estado sólido de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})$. El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

2.3. Estructuras bi y tridimensionales

Hasta el momento no se ha determinado la estructura cristalina, por difracción de rayos X, de ningún complejo que contenga unidades de dirrutenio(II,III) conectadas en tres direcciones para formar una red tridimensional. Sin embargo, Miller y col.^{10c} han sintetizado tres compuestos de estequiometría $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ con $\text{M} = \text{Cr, Fe y Co}$, para los que proponen una estructura tridimensional con uniones $\text{M-C}\equiv\text{N-Ru}=\text{Ru-N}\equiv\text{C-M}$ (Figura 8).

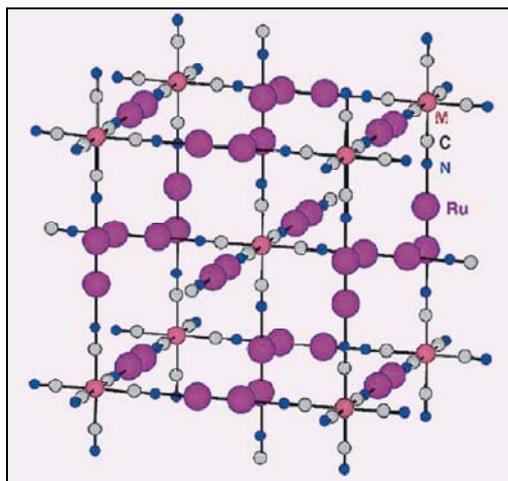


Figura 8. Estructura tridimensional propuesta para $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe y Co}$).

Poco después, Handa y col.^{10d} describieron dos complejos similares de composición $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Fe}$ y Co , cuya estructura cristalina pudo ser resuelta. Ambos se obtuvieron en forma de hidratos y resultaron ser isoestructurales. En contraposición a lo propuesto por Miller y col.^{10c}, estos dos compuestos presentan las unidades de dirrutenio unidas por puentes $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ en una disposición bidimensional, formando anillos de 28 miembros $[-\text{M}-\text{CN}-\text{Ru}_2-\text{NC}-]_4$. Estas redes bidimensionales se unen entre sí por enlaces de hidrógeno entre un grupo CN terminal y la molécula de agua axial de una de las unidades Ru-Ru, dando lugar a un ordenamiento tridimensional (Figura 9). Probablemente, la diferencia entre la estructura propuesta por Miller y la encontrada por Handa, sea debida a la naturaleza de los reactivos de partida, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ y $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$, respectivamente.

Más recientemente, Miller y col.^{10b} han confirmado la estructura tridimensional del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ por análisis de Reitveld a partir de los datos en polvo obtenidos por sincrotrón.

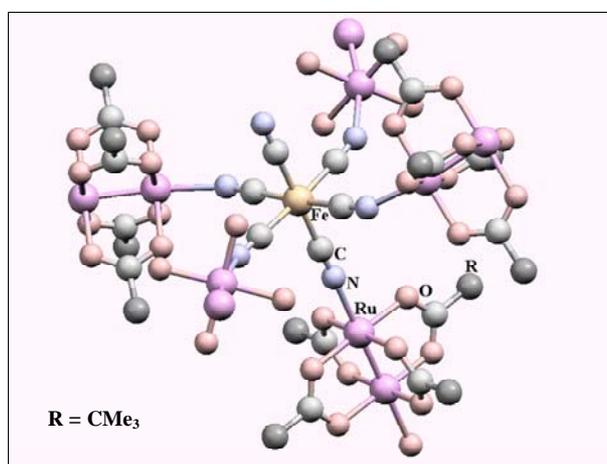


Figura 9. Estructura del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Las moléculas de H_2O se han suprimido por claridad.

El uso de los dicarboxilatos fumarato, *trans-trans*-muconato y tereftalato por parte de Mori y col.^{56,57}, condujo a la síntesis de redes tridimensionales basadas en $\text{Ru}_2\text{X}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2\text{X}(\text{trans-trans-O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2)_2$ y $\text{Ru}_2\text{X}(p\text{-O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_2$ respectivamente, donde $\text{X} = \text{Cl}$ o Br . En estos compuestos, los

dicarboxilatos actúan como puentes en dos dimensiones, mientras que los cloruros y bromuros proporcionan el enlace en la tercera dirección. Sin embargo, la estructura no ha sido confirmada por difracción de rayos X de monocristal.

3. Compuestos de Ru(II)-Ru(II) y Ru(III)-Ru(III)

Hasta 1984 no se describió la síntesis y caracterización del primer carboxilato de Ru(II)-Ru(II)⁵⁸, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{thf})_2$, que se obtuvo por adición de alquilmagnesio a $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$. Desde entonces se han utilizado varios procedimientos para la preparación de este tipo de compuestos. El primero de ellos implica la reacción de las *disoluciones azules* de rutenio con un exceso de carboxilato de metal alcalino^{36,59}. Una segunda ruta consiste en la reacción de desproporción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ con diferentes ácidos carboxílicos⁵⁸⁻⁶². Otros métodos incluyen la reducción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ usando cloruro de cromo(II)^{9g,9k,36} o amalgama de cinc⁶². También es posible obtener compuestos de dirrutenio(II) mediante un proceso de intercambio de carboxilatos en especies reducidas^{36,63-68}.

La gran mayoría de los complejos de dirrutenio(II) se obtienen en forma de diaductos del tipo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$, donde L son moléculas de disolvente como thf ^{36,58,59,62,63}, H_2O ⁵⁹, Me_2CO ⁵⁹ y MeOH ⁶⁹. También se conocen diaductos con ligandos neutros como NO ^{63,70}, OPPh_3 ⁶², ácido benzoico²⁴ o *tempo*⁷¹, aunque solo se ha aislado⁷² un diaducto con dos ligandos axiales diferentes, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})\cdot 2\text{EtOH}$. Estos compuestos pierden con facilidad las moléculas de disolvente unidas a las posiciones axiales al someterlos a vacío, por lo que es posible obtener las especies no solvatadas. Sin embargo, la tendencia a ocupar estas posiciones hace que para las especies anhidras $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ se propongan siempre débiles interacciones con los átomos de oxígeno de los carboxilatos de dímeros vecinos para formar oligómeros, aunque no se ha descrito ninguna estructura cristalina que lo confirme.

Algunos complejos de dirrutenio(II) se han utilizado para formar estructuras supramoleculares. Así, se han obtenido polímeros del tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{L}]_n$ ^{73,74}

utilizando ligandos neutros como piracina (pyz), 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) o 1,4 diazobicyclo[2.2.2]octano (dabco), cuya estructura se propone en base a datos espectroscópicos. Dunbar y Col⁷⁵ han descrito la primera determinación estructural por rayos X de un polímero que contiene unidades Ru₂(II) unidas a través de fenacina (phz), [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄(phz)]_n. Con ligandos poco dadores como el trifluoroacetato se ha podido aislar una estructura bidimensional de unidades Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄ unidas con TCNQ, de composición [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄]₂(TCNQ)·3(C₇H₈)⁷⁶ (Figura 10). Los compuestos Ru₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)₂ y Ru₂(*p*-O₂C-C₆H₄-C₆H₄-CO₂)₂ presentan también una disposición bidimensional⁷⁷, mientras que Ru₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)₂(dabco) y Ru₂(*p*-O₂C-C₆H₄-C₆H₄-CO₂)₂(dabco) forman redes tridimensionales⁷⁷.

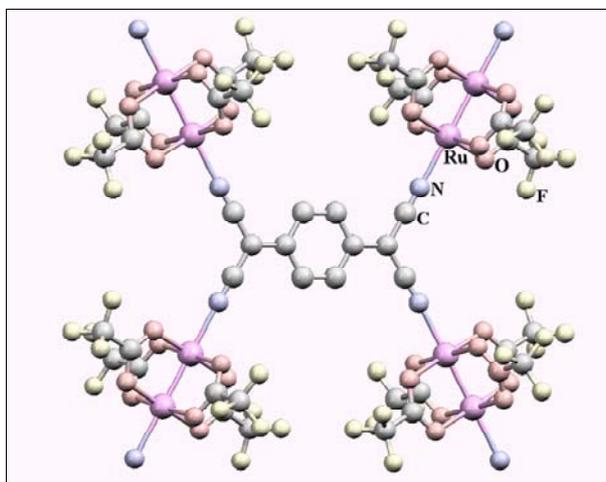


Figura 10. Estructura del compuesto [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄]₂(TCNQ)·3(C₇H₈). Las moléculas de disolvente de cristalización se han omitido por claridad.

Hasta ahora, no se ha podido aislar ningún complejo de Ru₂(III) con ligandos carboxilato. A pesar de que en un principio, McCann y col.⁵⁴ creyeron aislar estas especies, Cotton y col.²³ demostraron que, en realidad eran de Ru(II)-Ru(III). Sin embargo, la formación del complejo catiónico [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(PCy₃)₂]²⁺, que contiene una unidad de Ru₂⁶⁺, ha sido generada reversiblemente por voltametría cíclica⁴², lo que indica que también es posible sintetizar este tipo de compuestos con ligandos axiales muy dadores.

Por el contrario, con ligandos puente N,N-dadores como formamidinatos o aminopiridinatos, además de la formación de complejos de Ru(II)-Ru(III)^{2,3,78-80} y

$\text{Ru(II)-Ru(II)}^{2,3,81-83}$ se han obtenido numerosos complejos estables de $\text{Ru(III)-Ru(III)}^{2,3,5}$. Sin embargo, la química de los compuestos con unidades $\text{Ru}_2^{\text{n+}}$ con ligandos triacenuro ha sido muy poco estudiada^{63,64,84-86} y solo se ha descrito la preparación y la determinación estructural de dos complejos de Ru(II) del tipo $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{R}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me}$)^{64,84} (Figura 11). También se conocen los aductos⁶³ $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4(\text{Bu}^t\text{NC})$ y $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4(\text{CO})_2$. Estos triacenuros de Ru(II) pueden oxidarse con sales de plata a complejos de Ru(II)-Ru(III) como en $\{\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})]_4(\text{MeCN})\}\text{BF}_4$ ⁸⁴ y $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4(\text{OPF}_4)$ ⁸⁵. El clorotris(triacenuro)complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_3$ se ha propuesto como intermedio en la síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_3(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$, pero no se ha podido aislar⁸⁶.

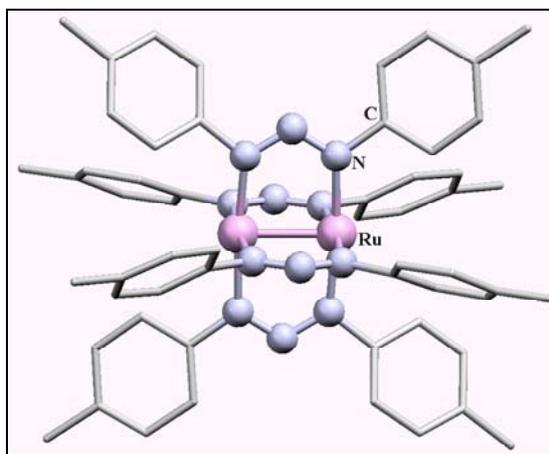


Figura 11. Estructura del compuesto $\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_2]_4$.

4. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los compuestos de dirrutenio resultan de gran interés y han sido objeto de numerosos estudios, ya que permiten confirmar el posible estado de oxidación de la unidad dimetálica y aportan información sobre los distintos niveles energéticos que ocupan los electrones en dicha unidad. Además, como se ha comentado, las unidades de dirrutenio(II,III), con espín 3/2, pueden conectarse entre sí, formando cadenas o incluso redes con potenciales aplicaciones en el campo de los materiales moleculares.

4.1. Compuestos de Ru(II)-Ru(III)

Las primeras medidas^{87,88} de susceptibilidad magnética a temperatura variable en compuestos de dirrutenio fueron llevadas a cabo sobre el complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4$, que forma cadenas en zigzag. Los datos experimentales en el intervalo de 300 a 35 K mostraron que el comportamiento magnético podía ajustarse a la ley de Curie-Weiss, pero a temperaturas más bajas, se producían fuertes desviaciones de este comportamiento, disminuyendo el momento magnético de manera acusada al descender la temperatura. Drago y col.⁸⁷ propusieron que esta disminución podría ser debida a efectos inter o intramoleculares, como un acoplamiento antiferromagnético intermolecular entre los dímeros Ru_2^{5+} o un fuerte desdoblamiento a campo cero (ZFS) dentro de la unidad Ru_2^{5+} . Sin embargo, dichos autores concluyeron que las medidas magnéticas pueden explicarse considerando únicamente el desdoblamiento a campo cero y descartaron la existencia de acoplamiento antiferromagnético intermolecular. Estudios anteriores⁸⁸ sí consideraron un débil acoplamiento antiferromagnético intermolecular en el ajuste de los datos magnéticos del mismo compuesto, aunque los parámetros de ajuste resultaron peores.

El valor encontrado para D, una medida directa del desdoblamiento a campo cero, por Drago y col.⁸⁷ fue de 77 cm^{-1} . Este valor es mucho mayor que los encontrados para compuestos de elementos de la primera serie de transición, pero hay que tener en cuenta que en los complejos de dirrutenio hay dos metales de la segunda serie con estados electrónicos muy próximos. Otra conclusión importante de este trabajo es que las unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^+$ pueden considerarse como sistemas aislados de espín 3/2, a pesar de estar unidas por cloruros puente formando cadenas en zigzag.

En los trabajos posteriores²⁻⁴ se encontraron siempre momentos magnéticos a temperatura ambiente comprendidos entre 3,6 y 4,4 M.B. consistentes con el estado fundamental $S = 3/2$ de la unidad dímera. Los valores de desdoblamiento a campo cero (D) calculados están comprendidos entre 40 y 100 cm^{-1} .

En 1993, Cotton y col.²¹ estudiaron el comportamiento magnético del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ que presenta cadenas lineales. En este complejo, la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura presenta un máximo a 70 K, lo que indica un fuerte acoplamiento antiferromagnético. Este comportamiento se ajustó utilizando el modelo monodimensional de Ising, aplicado a una cadena lineal de unidades $S = 3/2$, obteniendo un alto valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético. Sin embargo, este modelo no puede considerarse adecuado, ya que no tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero que se observa en todas las unidades de dirrutenio, pero puso de manifiesto que, en estos compuestos, pueden producirse acoplamientos antiferromagnéticos fuertes cuando la cadena es lineal.

Más recientemente, Cukiernik y col.¹⁷, utilizando la aproximación del campo molecular, demostraron que en los clorocarboxilatos de dirrutenio(II,III), que presentan en estado sólido cadenas en zigzag, también se produce acoplamiento antiferromagnético intermolecular, aunque de mucha menos intensidad que cuando forman cadenas lineales.

Un modelo que explica adecuadamente las propiedades magnéticas de los compuestos que forman cadenas lineales y que considera ambos efectos, desdoblamiento a campo cero y acoplamiento antiferromagnético de cierta intensidad, ha sido desarrollado por nuestro grupo de investigación⁸⁹.

Los compuestos polímeros con ligandos axiales diferentes al cloro también pueden presentar propiedades magnéticas tecnológicamente interesantes. El primer ejemplo estudiado²⁶ de este tipo de complejos fue $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{phz})]\text{BF}_4$, que incluye un puente fenacina entre unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]^+$. Sorprendentemente, el ángulo Ru-fenacina-Ru es de sólo $147,6^\circ$, por lo que el compuesto no es completamente lineal y de las desviaciones del comportamiento magnético respecto del carboxilato de partida no pudo establecerse claramente la existencia de acoplamiento antiferromagnético.

Posteriormente, Cukiernik y col.⁹⁰ estudiaron un sistema similar, el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{pyz})]\text{BPh}_4$ (pyz = piracina). En este caso se obtuvo un valor de acoplamiento antiferromagnético pequeño. Estos estudios se han ampliado introduciendo otros ligandos como 4,4'-bipiridina⁹¹ y dabco⁹¹. Sin embargo, el acoplamiento en estos casos está atenuado respecto del sistema con piracina, debido a la mayor distancia entre los centros metálicos.

Handa y col.^{8d,27,49-51,92} han utilizado como ligandos axiales varios derivados del radical nitróxido, con el objetivo de generar cadenas que exhiban propiedades ferro o ferrimagnéticas por interacción de los espines $S_1 = 3/2$, de la unidad dimetálica de dirrutenio(II,III), y $S_2 = 1/2$ correspondiente al radical. Los primeros estudios⁴⁹ realizados sobre el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{tempo})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, mostraron que en el catión $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{tempo})_2]^+$ se producen fuertes interacciones ferrimagnéticas ($J_{\text{M-R}} = -130 \text{ cm}^{-1}$) entre la unidad Ru_2^{5+} y el radical nitróxido, pero no se observaron acoplamientos entre los dos nitróxidos de dicha unidad ($J_{\text{R-R}} = 0$).

También se ha estudiado⁹² el comportamiento magnético del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{nitPh})]\text{BF}_4$, que forma cadenas en zigzag (Figura 12) y en el que se ha encontrado un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre las unidades de dirrutenio y el radical coordinado a una de sus posiciones axiales. En el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(p\text{-nitpy})]\text{BF}_4$ [$p\text{-nitpy} = 2\text{-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazolil-1-oxil-3-N-óxido}$] se encontró comportamiento ferromagnético²⁷. Se han observado interacciones ferromagnéticas en los complejos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4\text{L}_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, donde L = nitme y nitet, cuya estructura se ha descrito previamente^{50,51}.

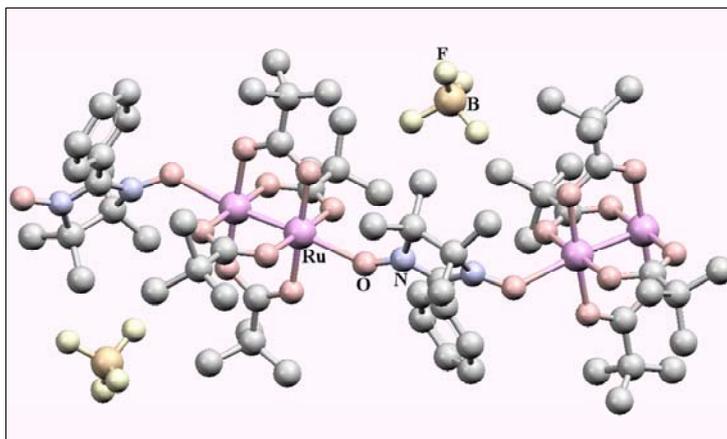


Figura 12. Estructura del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{nitPh})]\text{BF}_4$.

A partir de estos trabajos con radicales nitróxido, parece claro que la naturaleza y magnitud de la interacción magnética entre la unidad de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ con el radical, o entre los radicales, vienen determinadas por el ángulo de enlace Ru-O-N. Los ángulos menores de 130° parecen favorecer altos valores de acoplamiento antiferromagnético ($J_{\text{R-R}}$) y bajos valores ferromagnéticos, mientras que los mayores dan lugar a acoplamientos ferrimagnéticos ($J_{\text{M-R}}$) pero no a acoplamientos significativos entre radicales ($J_{\text{R-R}} = 0$).

También se han investigado las interacciones magnéticas entre dímeros de Ru(II)-Ru(III) unidos por grupos polinitrilos^{8a, 93} o sistemas relacionados⁹⁴ como TCNQ o $\text{N}(\text{CN})_2^-$ y $\text{C}(\text{CN})_3^-$. En todos ellos el comportamiento magnético se explica por desdoblamiento a campo cero y débil acoplamiento antiferromagnético.

Como ya se ha mencionado, Miller y col.^{10c} han preparado los compuestos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ y Co). Solo en el complejo con Fe^{III} se produce un fuerte aumento del momento magnético alrededor de 8 K que alcanza 19,2 M.B. a 2 K, es decir, presenta un comportamiento ferromagnético.

En los compuestos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sintetizados por Handa y col.^{10d}, se observa ferrimagnetismo cuando $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ y antiferromagnetismo en el derivado de Co^{III} . Muy recientemente, Miller y col.^{10a} han estudiado, en más profundidad, el comportamiento magnético de estos complejos y el análogo de Cr^{III} .

Lo más importante de todos estos estudios es que demuestran que es posible encontrar interacciones ferromagnéticas entre unidades de rutenio y otros centros paramagnéticos, lo que se puede utilizar para la construcción de imanes moleculares. Por ello, este tipo de estudios tiene un interés creciente en la química de estos compuestos.

4.2. Compuestos de Ru(II)-Ru(II)

A diferencia de los compuestos de Ru₂(II,III), el magnetismo de los complejos de Ru₂(II) ha sido menos estudiado debido, en parte, a su sensibilidad al aire. Las primeras medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente^{59,63,95} permitieron calcular momentos magnéticos consistentes con dos electrones desapareados en un estado fundamental triplete. Maldivi y col.^{9k,9j} han realizado medidas magnéticas en el intervalo 6–400 K de una serie de carboxilatos con cadenas alquílicas largas que muestran propiedades de cristal líquido. La susceptibilidad magnética de los derivados de palmitato (hexadecanoato), laurato (dodecanoato) y butirato se ajustó utilizando las ecuaciones de O'Connor⁹⁶ para un sistema S = 1 e incorporando un desdoblamiento a campo cero muy intenso (D ~ 300 cm⁻¹). Esto es consistente con la presencia de un estado fundamental con un componente singlete y un estado excitado triplete térmicamente accesible. En este estudio, no se pudo distinguir entre las dos configuraciones posibles para el estado fundamental: $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*2$ o $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*3\delta^*1$. Los estudios⁶⁰ sobre los compuestos Ru₂(μ-O₂CPh)₄ y Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄ concluyeron que la configuración electrónica del estado fundamental es $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*2$.

Las medidas magnéticas realizadas sobre el primer compuesto polímero de Ru₂(II) caracterizado estructuralmente⁷⁵, Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄(phz), muestran una disminución del momento magnético a medida que desciende la temperatura debido, principalmente, al desdoblamiento a campo cero, aunque también se ha considerado la existencia de un débil acoplamiento antiferromagnético. El proceso de ajuste, utilizando la aproximación del campo molecular, es similar al utilizado para los compuestos de Ru₂(II,III). De este modo, se encontró un valor de la constante de acoplamiento de -3,0

cm^{-1} , y un desdoblamiento a campo cero igual a 277 cm^{-1} . El débil acoplamiento antiferromagnético encontrado puede tener explicación en la estructura del polímero, que no es completamente lineal debido a un ángulo Ru-N...N de 165° . Esta desviación de 15° respecto de la linearidad evita un solapamiento orbital más efectivo que explica el bajo valor de la constante de acoplamiento.

Handa y col. han estudiado⁷³ las propiedades magnéticas de los polímeros $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{L}$ (L = pyz, 4,4'-bpy y dabco), encontrando acoplamientos más débiles que los observados en los compuestos análogos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ ^{90,91}. En los complejos de $\text{Ru}_2(\text{II})$ las interacciones entre dímeros son insignificantes comparadas con el elevado desdoblamiento a campo cero que suele tener valores comprendidos entre 260 y 290 cm^{-1} . También se han investigado dos especies con el ligando tempo⁷¹, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{tempo})_2$ y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_4(\text{tempo})_2$ que presentan un acoplamiento entre la unidad dimetálica y los ligandos mucho más intenso que el encontrado en los análogos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ ⁴⁹.

5. Aplicaciones de los compuestos de dirrutenio

Además del interés de sus propiedades magnéticas y sus posibles aplicaciones como materiales magnéticos moleculares, los carboxilatos de dirrutenio destacan también por sus aplicaciones como cristales líquidos, agentes antitumorales o antiinflamatorios y como catalizadores.

5.1. Aplicaciones como cristales líquidos

En los últimos veinte años se ha producido un rápido crecimiento en el estudio de las propiedades de cristal líquido de tetracarboxilatos dimetálicos $\text{M}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, con M = Cu(II), Rh(II), Mo(II), Cr(II) y Ru(II). Los primeros trabajos sobre complejos de rutenio se centraron en las especies homovalentes de $\text{Ru}_2(\text{II})$. La modificación de los ligandos carboxilato, en los compuestos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, por ácidos grasos de cadena larga, como los ácidos pelargónico^{9k} (nonaóico), caprílico⁹ⁱ (octanóico), laúrico^{9k,9i} y palmítico^{9k,9j}, conduce a compuestos que muestran fases columnares de cristal líquido.

Estas mesofases se presentan a temperaturas cercanas a la ambiente cuando los ácidos grasos utilizados como ligandos presentan cadenas insaturadas o ramificadas^{9g,9h}. En estos casos, el empaquetamiento es menos eficiente que cuando se trata de sus análogos lineales, por lo que resulta una fase cristalina menos estable, favoreciendo así que la mesofase se manifieste a menor temperatura y que se requiera menos energía para formarla. Desgraciadamente, aunque estos resultados resultaron prometedores, la sensibilidad al aire de los compuestos $Ru_2(\mu-O_2CR)_4$ no hace de ellos buenos candidatos para aplicaciones prácticas.

Más recientemente, la utilización de los compuestos de valencia mixta $Ru_2(\mu-O_2CR)_4X$, ha dado lugar a mejores resultados. Se ha estudiado^{9b,9d,9f,17} el efecto de variar los ligandos ecuatoriales y axiales en las propiedades mesomórficas de este tipo de especies. Para ello han sintetizado tanto complejos de cadenas alifáticas lineales, como con las cadenas ramificadas 3,4- y 3,5-dialcoxibenzoato y 3,4,5-trialcoxibenzoato.

Ninguno de los carboxilatos de cadena lineal, $Ru_2X(\mu-O_2CR)_4$, con $X = Cl$ muestra una mesofase antes de fundir alrededor de 260 °C, lo que va acompañado de descomposición. Se propuso que las cadenas formadas por los puentes cloruro se colocan perpendiculares entre sí en la red cristalina, lo que impediría que se formen mesofases columnares. Para solucionar este problema, se examinaron tres opciones: (1) el uso de cadenas alifáticas largas en la posición axial, (2) el uso de ligandos ecuatoriales voluminosos y (3) el uso de ambos conjuntamente.

En el primer caso, todos los pentacarboxilatos de cadena alifática lineal mostraron transiciones de cristal a mesofase hexagonal, cuya temperatura de transición (136–167 °C) decrece ligeramente con el aumento de la longitud de la cadena. El ordenamiento consiste en cadenas polímeras adyacentes desplazadas axialmente medio dímero, tal como se muestra en la Figura 13.

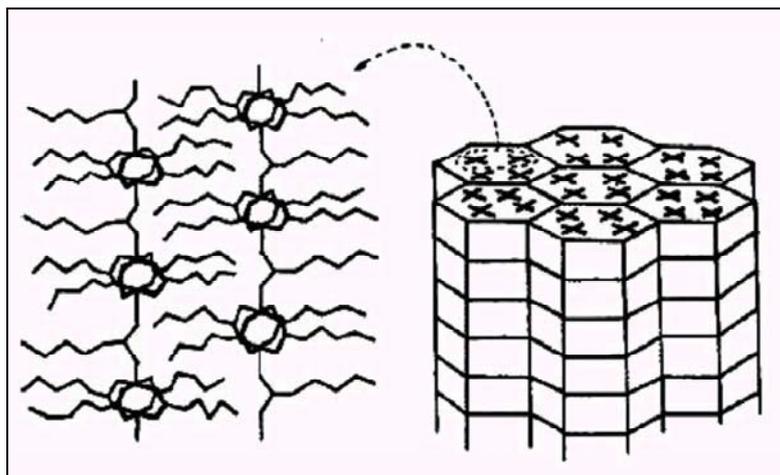


Figura 13. Representación esquemática del modelo estructural propuesto para la mesofase termotrópica de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{O}_2\text{CR})$.

En el segundo tipo de compuestos, carboxilatos voluminosos y aniones pequeños como el cloruro, el comportamiento varía dependiendo del tipo de benzoato sustituido empleado. En el tercer caso, carboxilatos y ligandos axiales voluminosos, los compuestos sintetizados parecen mostrar una mesofase hexagonal columnar a temperatura ambiente.

Otro factor importante a tener en cuenta en la aparición de mesofases es la introducción de insaturaciones en la cadena alquílica. Aunque hasta ahora este fenómeno no ha sido muy estudiado, se ha observado que los pentacarboxilatos derivados de los ácidos undecilénico y palmitoléico^{9e}, presentan temperaturas de transición 33 y 14 °C menores que sus análogos saturados de 11 y 16 carbonos.

Estos estudios demuestran la importancia de conocer el ordenamiento en estado sólido de las especies formadas y la influencia en sus propiedades.

5.2. Aplicaciones biológicas

Aunque se conocen algunos complejos de dirrutenio(II,III) con ligandos axiales con importancia dentro del campo de la biología, la utilización de estos tetracarboxilatos como medicamentos no ha sido muy estudiada. Sin embargo sí se han descrito algunos resultados en este sentido⁹⁷⁻¹⁰⁰.

Los primeros estudios fueron realizados por Keppler y col.⁹⁸ sobre los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ y CH_2CH_3), debido a su moderada solubilidad en agua. Ambos compuestos mostraron una pequeña pero significativa actividad sobre un sistema de leucemia P388. Posteriormente, Aquino y col.⁹⁹ estudiaron las propiedades antitumorales de dos series de complejos solubles en agua y alcohol, los primeros del tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]\text{PF}_6$ [$\text{L} = \text{imidazol}$, 1-metilimidazol , agua; $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{L} = \text{etanol}$, $\text{R} = \text{ferrocenilo (Fc)}$ o Fc-CH=CH-] y los segundos $\text{M}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$, $\text{R} = m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$; $\text{M} = \text{K}$, $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$). Estos compuestos se analizaron en busca de citotoxicidad frente a HeLa y las células de cáncer humanas CoLo 320DM, resistentes a multitud de drogas, encontrando resultados prometedores para los compuestos sulfonados y el diacuocomplejo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{PF}_6$.

El ibuprofeno o ácido 2-(4-isobutilfenil)propiónico es un ácido carboxílico que funciona como una droga analgésico/antiinflamatoria no esteroideal, por lo que se ha investigado¹⁰⁰ si al enlazarse a centros metálicos o dimetálicos como $\text{Ru}_2(\text{II,III})$, se pueden mejorar sus propiedades antiinflamatorias. El compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-ibp})_4$ (ibp = ibuprofenato) presenta dichas propiedades, aunque parece tener efectos similares a los del ibuprofeno libre. Sin embargo, parece mejorar, respecto al ácido libre, en el tratamiento de úlceras.

5.3. Aplicaciones catalíticas

Los primeros estudios utilizando los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ mostraron que cuando estos derivados se protonan con ácido fluorobórico en presencia de PPh_3 , las especies formadas son muy activas en la hidrogenación de alquenos y alquinos¹⁰¹. Sin embargo, la actividad catalítica de los compuestos de partida es nula. Puesto que ahora se conoce que las fosfinas rompen el enlace Ru-Ru, la hipótesis de que el sistema activo incluyera la especie $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{alqueno})]^{2+}$ aparece como muy probable.

Sin embargo, el complejo, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$, sí es un precursor catalítico para hidrogenaciones en metanol bajo condiciones ambientales, sin que sean necesarios ácidos, fosfinas o elevadas temperaturas¹⁰². Este compuesto también es efectivo como catalizador en la ciclopropanación y metátesis cruzada de alquenos¹⁰³.

Las especies $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2(\text{dabco})$ y $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2(\text{dabco})$, mencionados anteriormente, presentan actividad catalítica en la hidrogenación de etileno a $50\text{ }^\circ\text{C}$ ⁷⁷.

Por último, la utilización de complejos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ en disoluciones de alcohol y hexafluorobenceno, ha mostrado actividad catalítica en la inserción intermolecular de diazocompuestos estabilizados en enlaces O–H de alcoholes y fenoles¹⁰⁴.

5.4. Otras aplicaciones

La característica más interesante de los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\text{O}_2\text{C-CH=CH-CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2\text{X}(\text{trans-trans-O}_2\text{C-CH=CH-CH=CH-CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2\text{X}(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br), $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2$, $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2(\text{dabco})$ y $\text{Ru}_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_2(\text{dabco})$, los cuales, como ya se ha descrito, presentan estructuras en forma de redes tridimensionales, es que ocuyen gases como N_2 , O_2 y Ar ^{56,57,77}. Más recientemente³², se ha descrito que el complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NHCO}^t\text{Bu})_4(\text{}^i\text{PrOH})$, con una estructura porosa que ha sido determinada por difracción de rayos de monocristal, es capaz de adsorber nitrógeno gas y vapor de agua.

También se ha investigado el uso de ensamblajes lineales con posiciones metálicas múltiples con actividad redox en optoelectrónica. En el pasado, la mayoría de estas *construcciones* consistían en unir compuestos metálicos mononucleares. Chen y col.¹⁰⁵ han utilizado la unidad dimetálica $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ y los complejos organometálicos $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}$ y $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCN}$ [Cp = ciclopentadienilo, dppe = 1,3-bis(difenilfosfino)etano], para formar las especies tetranucleares enlazadas axialmente $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}]_2[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{SbF}_6$ y $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCN}]_2[\text{Ru}_2(\mu\text{-$

$\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{SbF}_6$. El enlace axial a la unidad de dirrutenio se produce a través de los átomos de nitrógeno del grupo ciano. Las medidas de voltametría cíclica indican que ambos compuestos presentan procesos redox *cuasireversibles* y que los ligandos axiales organometálicos se oxidan simultáneamente aunque no hay interacciones electrónicas entre ambos, ya que están separados aproximadamente por 12,7 Å. La ausencia de interacciones electrónicas en la dirección axial contrasta con la observada en el sistema *ecuatorial* $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CFc})_4(n\text{-PrOH})_2]\text{PF}_6^{106}$, donde existe una pequeña interacción entre los ferrocenilos, que están separados por 13,5 Å.

II. OBJETIVOS

Una de las prioridades del grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo es la síntesis y estudio de materiales moleculares con posibles aplicaciones por sus propiedades magnéticas y electrónicas. En este contexto, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es profundizar en el conocimiento de los compuestos dinucleares de rutenio y abordar una serie de aspectos previos que resultan fundamentales, como son la preparación de nuevos compuestos, el estudio de los factores que determinan el ordenamiento de estas especies en estado sólido y su aplicación como hilos moleculares conductores.

Teniendo en cuenta lo expuesto y los antecedentes comentados, en este trabajo se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar y estudiar monohalotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) con ligandos bromuro y yoduro en la posición axial, $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Estos compuestos son prácticamente desconocidos hasta el momento y permitirán determinar el grado de influencia del ligando haluro en sus propiedades.
2. Preparar especies aniónicas dihalotetracarboxilato de dirrutenio(II,III), $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), de las que existen muy pocos ejemplos. La obtención de un número significativo de estos compuestos y su determinación estructural, permitirá estudiar sus propiedades y compararlas con sus análogos monohaloderivados.
3. Obtener especies monodimensionales, conectando unidades catiónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ con ligandos axiales distintos a los haluros. Para ello se utilizarán los grupos ReO_4^- , OCN^- , $\text{Ag}(\text{OCN})_2^-$, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) y $[\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O}]^{2-}$.
4. Estudiar la influencia de los ligandos ecuatoriales y axiales en el tipo de ordenamiento en estado sólido de los compuestos y en sus propiedades.
5. Diseñar un procedimiento de síntesis para los tetrakis(triacenuro)complejos de dirrutenio(II,III). A partir de ellos sería posible preparar compuestos de

- dirrutenio(III) estables que permitan obtener cables o hilos e interruptores moleculares.
6. Estudiar por microscopía de fuerzas atómicas los compuestos polímeros $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, con el fin de conocer su viabilidad como hilos moleculares conductores.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO I. ESTUDIO DE HALOTETRACARBOXILATOS DE Ru(II)-Ru(III)

A. ESTUDIO DE MONOHALOTETRACARBOXILATOS

A.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Como se ha indicado en los antecedentes bibliográficos, los clorotetracarboxilatos de Ru(II)-Ru(III) descritos son muy numerosos, y las determinaciones estructurales por difracción de rayos X llevadas a cabo sobre estos compuestos son suficientemente representativas²⁻⁴. Sin embargo, el número de bromoderivados estudiados es muy bajo y no se conoce ningún yododerivado. De hecho, solo se ha descrito²⁸ la estructura del compuesto $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$, por lo que la influencia del halógeno axial sobre las propiedades de este tipo de complejos está por determinar.

En este apartado se describe la preparación de un número significativo de cloro, bromo y yododerivados, incluyendo la estructura cristalina de diez de ellos, lo que nos ha permitido estudiar la influencia del ligando haluro sobre sus propiedades. Al mismo tiempo, variando la naturaleza del carboxilato y del medio de reacción se pretende arrojar algo de luz sobre los factores que regulan el tipo de ordenamiento que presentan estas especies en estado sólido.

1. Síntesis de los complejos

La síntesis de los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ (**1**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**2**) y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (**3**)] y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**4(H₂O)**] se ha llevado a cabo por reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ con un 50% de exceso del ácido carboxílico correspondiente en metanol/agua (1:1). Para **1–3** son necesarios dos ciclos de metátesis para asegurar el intercambio completo de los ligandos acetato, mientras que **4(H₂O)** se obtiene con la estequiometría propuesta tras un único ciclo. En este último caso, debido a la insolubilidad del compuesto en la mezcla de disolventes

utilizada, precipita en el medio de reacción. Por enfriamiento de una disolución en metanol del compuesto **1** se han obtenido monocristales de composición $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [**1(H₂O**)·**2MeOH**].

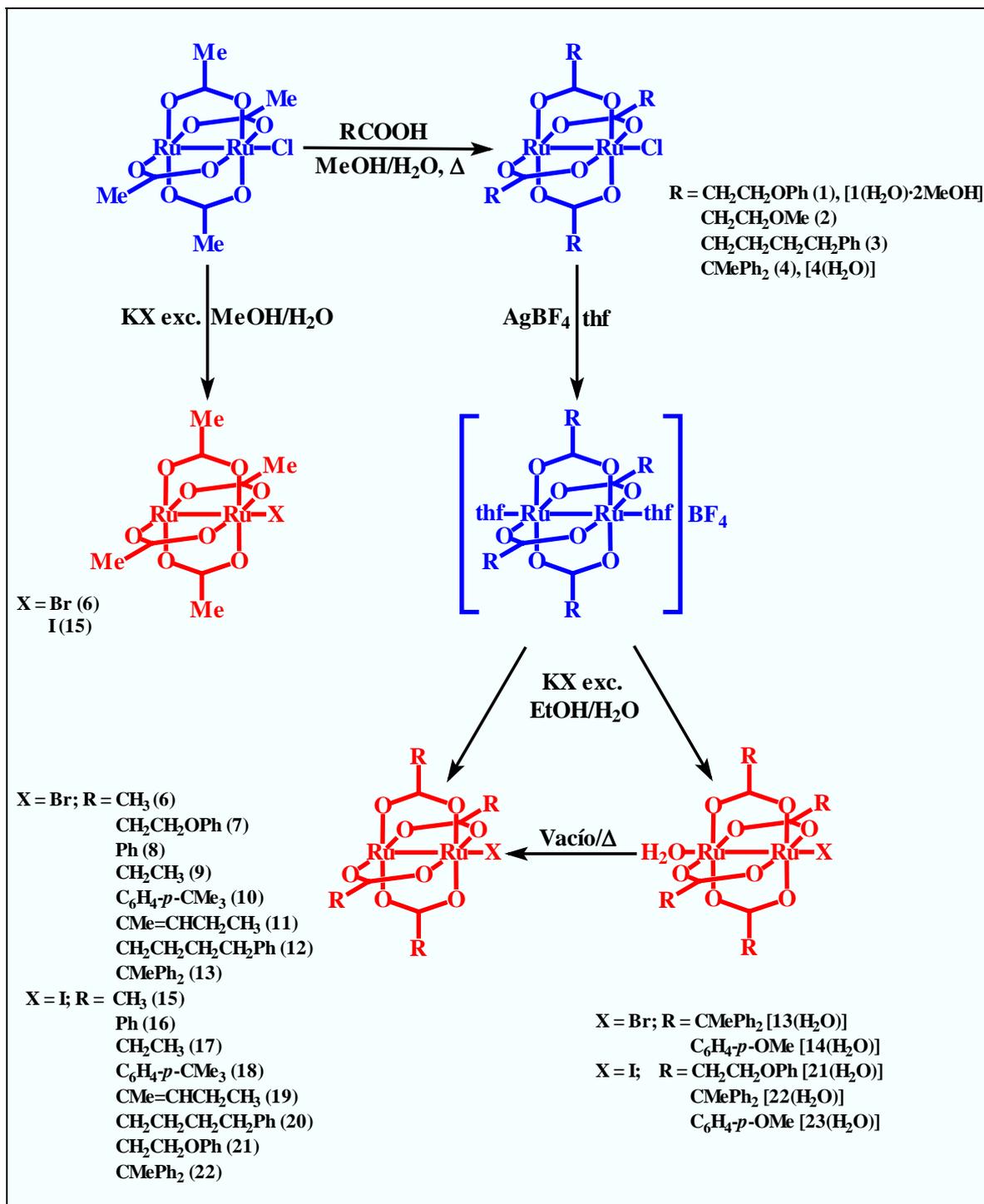
La reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ con AgBF_4 en thf conduce a la formación de los complejos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$. La difusión lenta de éter de petróleo (40–60 °C) sobre una disolución de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ en diclorometano, da lugar a la formación del correspondiente diaducto de agua $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (**5**). Las moléculas de agua presentes en este compuesto provienen de las que contienen los disolventes utilizados, que no se han secado previamente.

La reacción en etanol de los complejos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ con una disolución acuosa de KBr, produce la precipitación de los monobromoderivados de fórmula general $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ [R = CH₃ (**6**), CH₂CH₂OPh (**7**), Ph (**8**), CH₂CH₃ (**9**), C₆H₄-*p*-CMe₃ (**10**), CMe=CHCH₂CH₃ (**11**) y CH₂CH₂CH₂CH₂Ph (**12**)] o con estequiometría $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$, para R = CMePh₂ [**13(H₂O**)] y C₆H₄-*p*-OMe [**14(H₂O**)].

Cuando se utiliza KI en lugar de KBr se produce la precipitación de los monoyododerivados $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ [R = CH₃ (**15**), Ph (**16**), CH₂CH₃ (**17**), C₆H₄-*p*-CMe₃ (**18**), CMe=CHCH₂CH₃ (**19**) y CH₂CH₂CH₂CH₂Ph (**20**)] o $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$, para R = CH₂CH₂OPh [**21(H₂O**)], CMePh₂ [**22(H₂O**)] y C₆H₄-*p*-OMe [**23(H₂O**)].

La preparación de los compuestos con ligandos acetato, $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (**6**) y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (**15**), también puede llevarse a cabo directamente por la adición de una disolución acuosa de KBr o KI sobre otra de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ en una mezcla de agua/metanol (10:1).

El calentamiento prolongado a vacío de los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$ conduce a la obtención de las correspondientes especies no solvatadas. En el Esquema 1.1 se presenta un resumen de las vías de síntesis de este tipo de compuestos.



Esquema 1.1. Vías utilizadas para la síntesis de los compuestos del tipo $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ y $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$.

Los clorocomplejos son bastante solubles en disolventes orgánicos polares, como metanol, dmsu o thf, pero insolubles en apolares como éter de petróleo, hexano o tolueno. Los yodocomplejos presentan una solubilidad algo mayor en disolventes apolares. La menor solubilidad de la serie Cl, Br, I en disolventes orgánicos polares se encuentra en los bromoderivados, siendo solo parcialmente solubles en estos disolventes.

Todos los compuestos son estables al aire en estado sólido y pueden ser manipulados durante largos periodos de tiempo sin que se produzca descomposición. También son estables en disolución bajo atmósfera inerte. Sin embargo, si las disoluciones se dejan al aire durante semanas, se produce un cambio de color de marrón-rojizo a verde. La naturaleza de estos derivados de color verde no se ha investigado, pero su color parece indicar la formación de oxotrimeros, muy frecuentes en la descomposición de los carboxilatos dímeros de rutenio con enlace metal-metal.

2. Análisis elemental y termogravimétrico

En todos los casos, el análisis elemental de carbono e hidrógeno está en concordancia con las estequiometrías propuestas.

Se han realizado estudios termogravimétricos de estos compuestos con objeto de estudiar su estabilidad térmica y confirmar la presencia de moléculas de disolvente o la naturaleza anhidra de las mismas. Las curvas termogravimétricas de las especies hidratadas muestran, entre 145 y 210 °C, una pérdida de peso correspondiente a una molécula de agua por unidad dimetálica (Figura 1.1a). Si la descomposición térmica se interrumpe tras la pérdida de la molécula de agua, el espectro IR y el análisis elemental son idénticos a los de los correspondientes $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Como era de esperar, los complejos anhidros no presentan ninguna pérdida de peso antes de 250 °C (Figura 1.1b,c). Esto indica una alta estabilidad térmica de estos compuestos, que solo empiezan a descomponerse por encima de dicha temperatura. En algunos casos es posible observar entre 250 y 290 °C la pérdida del haluro, seguida por la de los grupos carboxilato (hasta 400 °C). Esta última pérdida puede tener lugar en dos etapas (Figura

1.1a,b) o en un único paso (Figura 1.1c). Estos datos están de acuerdo con estudios previos¹⁰⁷ sobre la descomposición térmica de pentaalcanoatos de dirruteno.

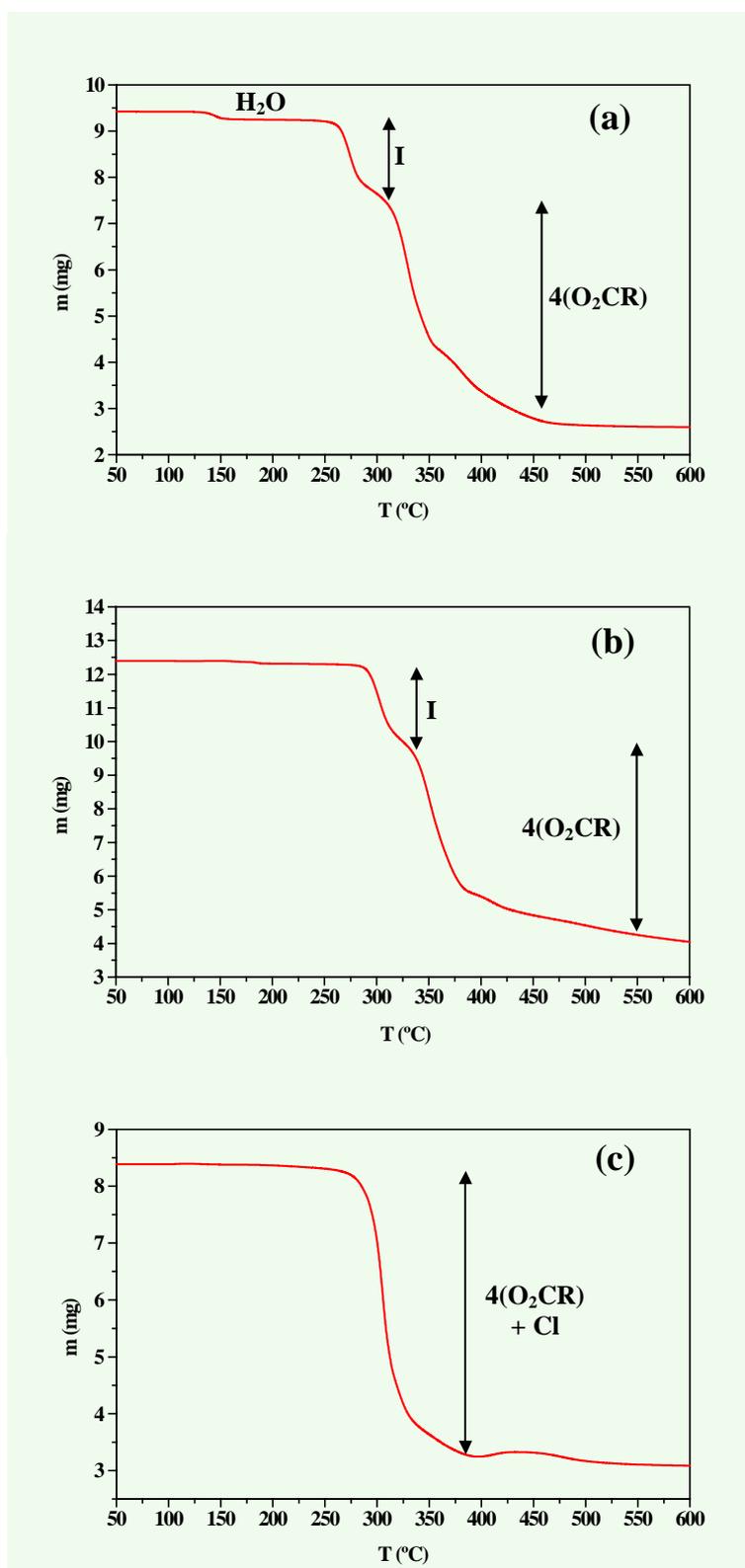


Figura 1.1. Termogramas de los compuestos $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})$ [21(H_2O)] (a), $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (21) (b) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (2) (c).

Por otro lado, no se ha observado ninguna variación significativa en la estabilidad térmica al variar el grupo carboxilato, mientras que la influencia del ligando haluro es muy pequeña. La diferencia más importante observada es que en algunos yododerivados, la descomposición empieza por la pérdida del ligando yoduro, mientras que en los cloro y los bromoderivados la pérdida del haluro no se distingue claramente de la de los carboxilatos. Esto implica que en las especies $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ la descomposición empieza algo antes, pero siempre por encima de los 250 °C.

El análisis termogravimétrico demuestra la naturaleza anhidra de las especies de composición $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, y la presencia de moléculas de agua en los derivados $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$. El carácter anhidro de los compuestos de estequiometría $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ y la tendencia de las unidades dinucleares de Ru(II)-Ru(III) a ocupar sus dos posiciones axiales sugieren que los dímeros anhidros forman cadenas en estado sólido.

3. Conductividad

Las medidas de conductividad de estos compuestos en metanol (82–119 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) indican que se trata de electrolitos 1:1, lo que implica que en este disolvente, están totalmente disociados y la especie dímera presente en disolución es $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{MeOH})_2]^+$. Los valores de conductividad en dmsó se encuentran dentro del intervalo 27–49 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Debido a que no existen tablas de conductividad para los diferentes tipos de electrolitos en dmsó, los valores no se han podido comparar para determinar el tipo de electrolito. Sin embargo, la fuerte polaridad, la elevada capacidad dadora del dimetilsulfóxido y los datos de espectroscopia electrónica (véase más adelante) demuestran que la única especie dinuclear en disolución es la unidad catiónica $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{dmsó})_2]^+$.

Los valores de conductividad en otros disolventes como acetona, diclorometano, acetonitrilo o thf, muestran que se trata de compuestos no electrolitos, es decir, que no se produce la disociación del enlace rutenio-halógeno por lo que la especie

presente en disolución debe ser una molécula discreta del tipo $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$ (S = molécula de disolvente).

4. Propiedades espectroscópicas

4.1. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de todos los compuestos muestran, en la zona de tensión COO ($1470\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$), las bandas antisimétrica y simétrica con una fuerte intensidad. La forma e intensidad de las bandas es bastante similar y cambia poco en función de la naturaleza del ligando carboxilato, como es usual en este tipo de complejos. Esto indica que se mantiene la unidad básica de los dos átomos de rutenio, soportados por cuatro ligandos carboxilato puente. También aparecen otras señales correspondientes a dichos ligandos, atribuibles a las tensiones C-H alifáticas y/o aromáticas o a las vibraciones típicas de los anillos fenílicos. En los compuestos con los carboxilatos 3-fenoxipropionato, *p*-metoxibenzoato o 3-metoxipropionato, se observa una banda intensa en el intervalo $1265\text{--}1118\text{ cm}^{-1}$ debida a la tensión C-O-C, mientras que en el complejo **5** hay otra muy intensa entre 1096 y 1084 cm^{-1} , debida al grupo BF_4^- . Los espectros infrarrojos de los compuestos hidratados muestran una banda ancha en la zona de 3400 cm^{-1} , correspondiente a la tensión O-H.

Como cabría esperar, los espectros infrarrojos para los compuestos con el mismo carboxilato, independientemente del ligando haluro axial, son prácticamente iguales.

4.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas realizados utilizando ionización por electrospray (ESI+) muestran, solo en algunos casos, un pico base correspondiente a los iones $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{dms})]^+$ o $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})]^+$. Únicamente se observa el ion molecular, $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$, en el complejo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ o asociado con disolvente en $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{dms})]^+$. Algunos espectros ESI- muestran el pico correspondiente al ion $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$. A modo de ejemplo, en las

Figuras 1.2 y 1.3 aparecen, respectivamente, los espectros de masas positivo y negativo del complejo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**8**).

Los espectros de masas del resto de compuestos presentan picos que no han podido asignarse a ninguna especie de los tipos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}]^+$ o $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$; aunque las distribuciones isotópicas observadas indican que se mantiene la unidad dimetálica. El ESI es una técnica muy energética, por lo que es probable que provoque diferentes rupturas en los ligandos carboxilato, lo que dificulta la interpretación de los espectros. En consecuencia, aunque el pico molecular se detecta en muy pocos casos, los picos observados correspondientes a otros fragmentos sugieren la estructura dímica en todos los complejos estudiados.

5. Propiedades magnéticas

5.1. Medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable

Las medidas de susceptibilidad magnética de todos los compuestos a temperatura ambiente, muestran momentos magnéticos cuyos valores se encuentran comprendidos entre 3,60 y 4,39 M.B. Estos valores corresponden a la presencia de tres electrones desapareados por unidad dímica, lo que está de acuerdo con la configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ para el estado fundamental, propuesta por Norman y col.⁶, para las unidades de Ru(II)-Ru(III).

Para los complejos **1**(H₂O)·2MeOH, **4**(H₂O), **5**, **8**, **10**, **13**(H₂O), **14**(H₂O), **16** y **21**(H₂O)–**23**(H₂O) la susceptibilidad molar aumenta de manera exponencial a medida que disminuye la temperatura. Como es bien conocido, la susceptibilidad magnética de un compuesto paramagnético, que no tenga efectos cooperativos intensos, crece de manera exponencial al disminuir la temperatura. Por tanto, si no hay otros fenómenos de cierta importancia como un fuerte antiferromagnetismo o ferromagnetismo, el contorno de la curva no cambia sustancialmente y de ella no pueden deducirse conclusiones definitivas.

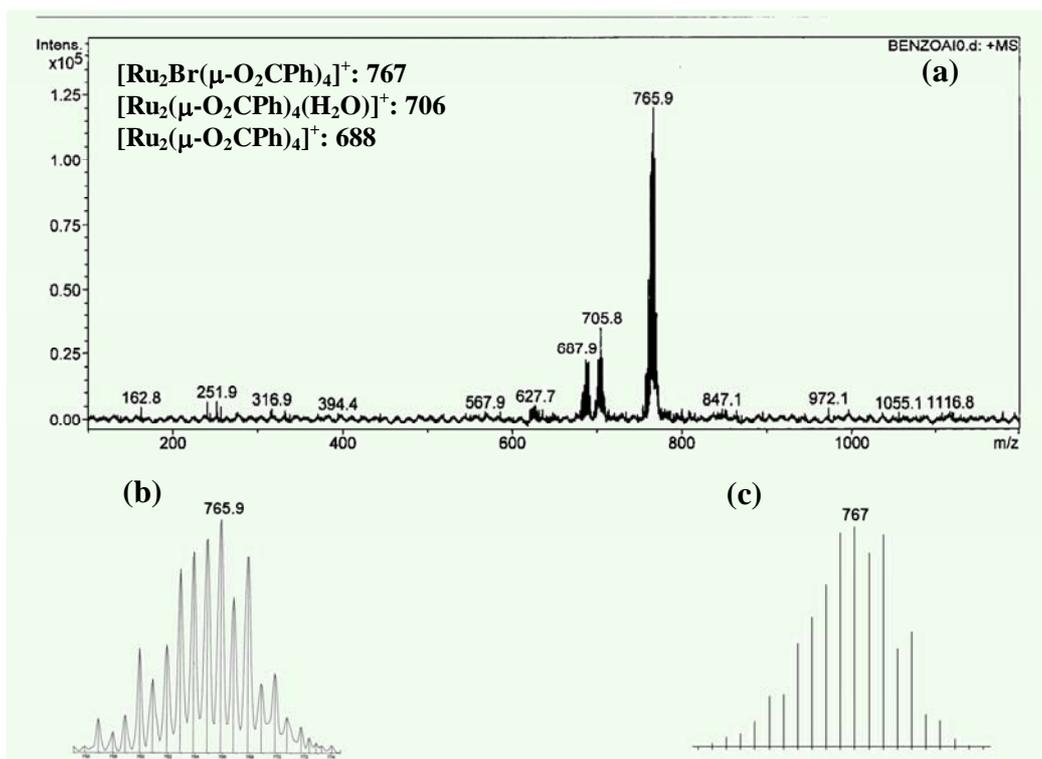


Figura 1.2. Espectro de masas ESI+ del compuesto **8** (a). Distribución isotópica para [Ru₂Br(μ-O₂CPh)₄]⁺ (b) observada y (c) calculada.

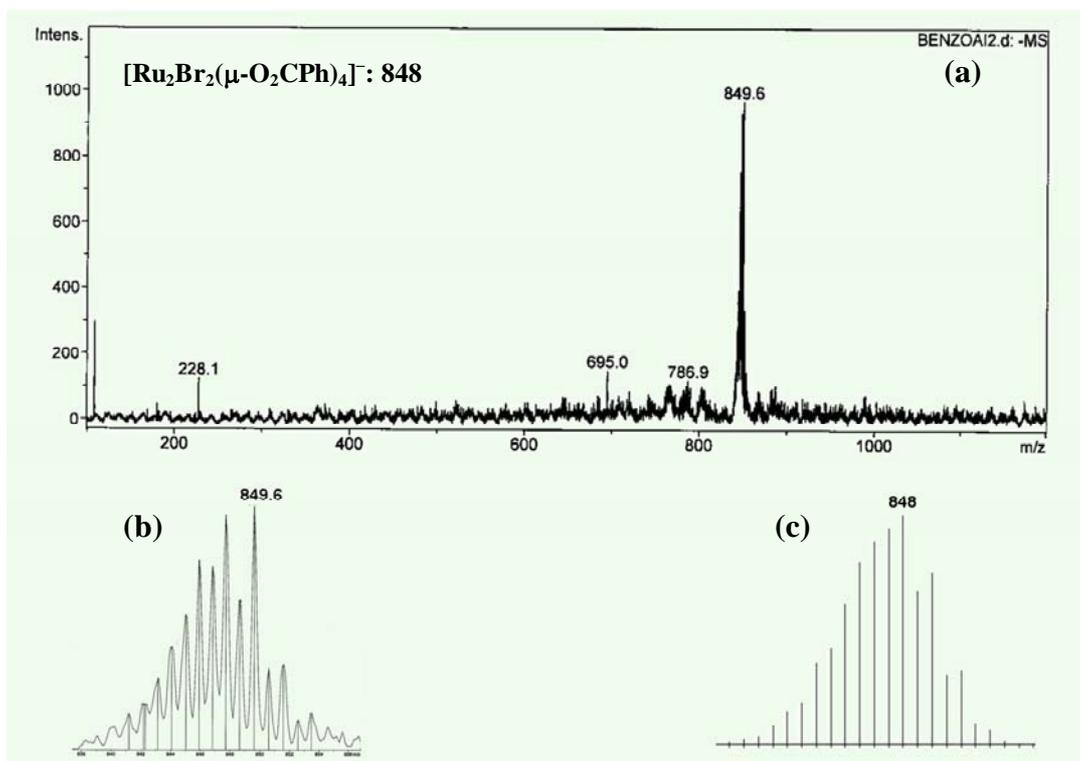


Figura 1.3. Espectro de masas ESI- del compuesto **8** (a). Distribución isotópica para [Ru₂Br₂(μ-O₂CPh)₄]⁻ (b) observada y (c) calculada.

Para observar la existencia de fenómenos cooperativos de baja intensidad es mucho más adecuado el estudio de la variación del momento magnético con la temperatura. En los compuestos mencionados se observa que el momento magnético exhibe, en todos los casos, un decrecimiento al disminuir la temperatura, en especial, cuando ésta es muy baja. Este comportamiento es el más habitual en este tipo de especies. El decrecimiento se ha atribuido a un fuerte desdoblamiento a campo cero, pero que por si solo no puede explicar la intensidad de la disminución, por lo que generalmente se supone también un cierto grado de acoplamiento antiferromagnético entre las unidades dimetálicas. El efecto del desdoblamiento a campo cero sobre la susceptibilidad magnética puede cuantificarse considerando el hamiltoniano $H_D = S \cdot D \cdot S$, descrito por O'Connor⁹⁶. La perturbación de un acoplamiento antiferromagnético débil sobre el sistema con desdoblamiento a campo cero puede considerarse empleando la aproximación del campo molecular¹⁷. De este modo, para un sistema de espín $S = 3/2$, la susceptibilidad magnética puede expresarse como:

$$\chi' = \chi'_M / [1 - (2zJ / Ng^2\beta^2) \chi'_M]$$

donde J representa el valor del acoplamiento antiferromagnético y z el número de vecinos con los que interacciona cada dímero, N es el número de Avogadro, g la constante giromagnética y β el magnetón de Bohr. En esta expresión, χ'_M incluye un término correspondiente al paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) que es habitual en los compuestos de rutenio:

$$\chi'_M = \chi_M + \text{TIP}$$

Cuando la susceptibilidad magnética se mide en polvo, o en una muestra policristalina, el valor viene dado por la media aritmética de la susceptibilidad magnética en las dos direcciones perpendiculares (χ_{\perp}) y en la paralela (χ_{\parallel}) al campo:

$$\begin{aligned} \chi_M &= (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) / 3 \\ \chi_{\parallel} &= (Ng^2\beta^2/kT) (1 + 9e^{-2D/kT}) / 4(1 + e^{-2D/kT}) \\ \chi_{\perp} &= (Ng^2\beta^2/kT) [4 + (3kT/D)(1 - e^{-2D/kT})] / 4(1 + e^{-2D/kT}) \end{aligned}$$

donde D representa el valor del desdoblamiento a campo cero y k es la constante de Boltzman.

Finalmente, la consideración de una impureza paramagnética (P) conduce a la expresión:

$$\chi'_{\text{mol}} = [(1 - P) \chi'] + [P N g_{\text{mo}}^2 \beta^2 / 4kT]$$

donde g_{mo} representa el valor de la constante giromagnética de la impureza y que se fija como $g_{\text{mo}} = 2$.

Esta expresión fue desarrollada inicialmente por Cukiernik y col.¹⁷ y ha sido utilizada para el ajuste de los datos magnéticos de complejos similares de dirrutenio^{17,18}.

Con este modelo, se han ajustado los datos magnéticos de los compuestos mencionados utilizando los parámetros g , D , zJ , TIP y P . Se obtiene un excelente acuerdo entre las curvas experimentales y calculadas del momento magnético y la susceptibilidad magnética. En la Figura 1.4 se muestran, como ejemplo, dichos ajustes para el complejo **8**.

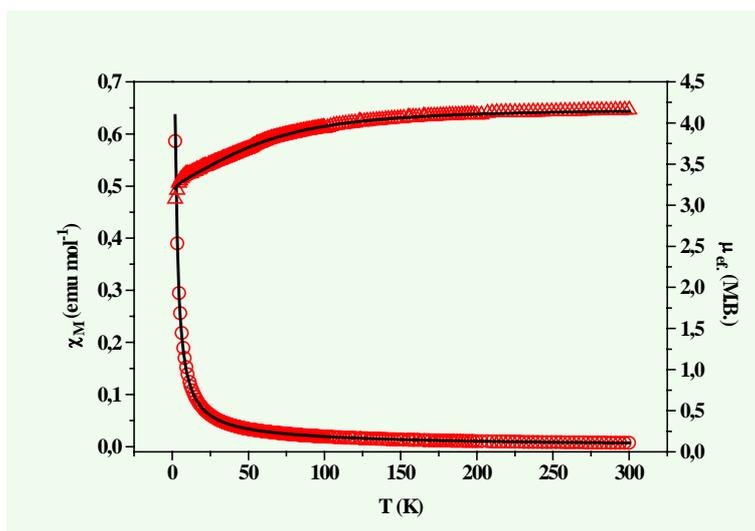


Figura 1.4. Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura del compuesto $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**8**).

Los parámetros magnéticos calculados se presentan en la Tabla 1.1 junto con el valor de σ^2 , que indica la calidad del ajuste.

Tabla 1.1. Parámetros calculados en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura de los compuestos Ru₂X(μ-O₂CR)₄.

R	Compuesto	g	D (cm ⁻¹)	zJ (cm ⁻¹)	TIP (mL/mol)	P (%)	^a σ ²
X = Cl							
CH ₂ CH ₂ OPh	1(H ₂ O)·2MeOH	2,00	64,03	-1,33	1,49 10 ⁻³	0,12	1,50 10 ⁻⁴
CMePh ₂	4(H ₂ O)	2,15	50,60	-0,07	<10 ⁻⁶	0,01	3,00 10 ⁻⁵
X = Br							
Ph	8	2,16	63,40	-1,37	3,46 10 ⁻⁴	0,08	8,80 10 ⁻⁶
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CMe ₃	10	2,08	63,80	-0,03	<10 ⁻⁶	0,60	2,58 10 ⁻⁵
CMePh ₂	13(H ₂ O)	2,09	62,80	-0,08	7,87 10 ⁻⁵	<10 ⁻⁴	5,15 10 ⁻⁶
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	14(H ₂ O)	2,30	70,00	-0,04	<10 ⁻⁶	0,03	8,10 10 ⁻⁴
X = I							
Ph	16	2,15	71,50	-0,03	<10 ⁻⁶	2,67 10 ⁻³	3,27 10 ⁻⁵
CH ₂ CH ₂ OPh	21(H ₂ O)	2,02	64,72	-0,04	7,90 10 ⁻⁴	<10 ⁻⁶	6,85 10 ⁻⁶
CMePh ₂	22(H ₂ O)	2,02	62,80	-0,20	6,41 10 ⁻⁴	<10 ⁻³	3,33 10 ⁻⁵
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	23(H ₂ O)	2,35	70,00	-0,04	<10 ⁻⁶	8,80 10 ⁻³	4,93 10 ⁻⁴

$$^a \sigma^2 = \sum(\mu_{\text{eff. calc.}} - \mu_{\text{eff. exp.}})^2 / \sum \mu_{\text{eff. exp.}}^2$$

En todos los casos se han obtenido altos valores de desdoblamiento a campo cero y débiles acoplamientos antiferromagnéticos. Los valores de D están comprendidos entre 50,60 y 71,50 cm⁻¹, análogos a los descritos para compuestos similares^{17,18,89-92}.

Los bajos valores de zJ encontrados para los complejos Ru₂X(μ-O₂CR)₄(H₂O) (-0,04 a -1,33 cm⁻¹) están de acuerdo con la naturaleza molecular de los mismos. La existencia de acoplamientos antiferromagnéticos en compuestos moleculares puede producirse a través de las interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno como las que se observan en estos compuestos (véase más adelante). Las interacciones antiferromagnéticas de baja intensidad también pueden producirse a través del campo. Estas interacciones, aunque poco habituales, son conocidas en otros metales de transición y han sido descritas en compuestos dinucleares de rutenio por nuestro grupo de investigación¹⁸. Por tanto, en estos casos, el ligando haluro axial no tiene influencia en el acoplamiento y su magnitud dependerá de la facilidad con que las moléculas se aproximen a muy bajas temperaturas. En los compuestos **8**, **10** y **16**, también se observan bajos valores de acoplamiento antiferromagnético, como se espera para complejos polímeros con ángulos Ru-X-Ru menores de 125°^{17,18,108}.

Como era de esperar, las propiedades magnéticas de la especie $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (**5**) son similares a las de los compuestos moleculares. Los parámetros obtenidos del ajuste del momento magnético frente a la temperatura son del mismo orden ($g = 2,04$; $D = 50,06 \text{ cm}^{-1}$; $zJ = -0,20 \text{ cm}^{-1}$; $\text{TIP} = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mL/mol}$; $P < 10^{-5} \%$; $\sigma^2 = 9,26 \cdot 10^{-5}$).

La variación de la susceptibilidad molar del complejo $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (**18**) es similar a la observada en los compuestos anteriores, aumentando de manera continua a medida que disminuye la temperatura. Sin embargo, la representación del momento magnético es diferente. Hasta 75 K sigue el patrón habitual, pero desde esta temperatura hasta 17 K, la disminución del momento se hace menos pronunciada. A partir de esta temperatura se observa un pequeño aumento que alcanza un máximo a 5 K (Figura 1.5), lo que podría indicar un cierto grado de acoplamiento ferromagnético. Sin embargo, al intentar ajustar esta variación utilizando la aproximación del campo molecular, no se han obtenido resultados satisfactorios.

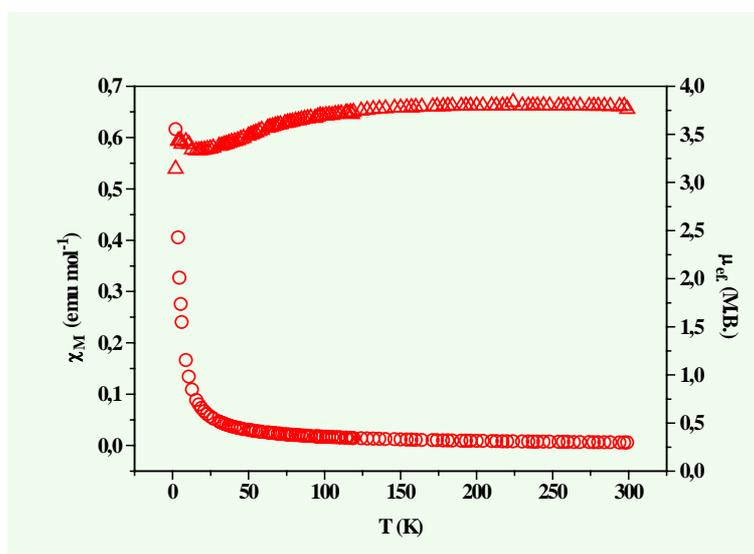


Figura 1.5. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (**18**).

El comportamiento magnético del resto de complejos estudiados $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ es diferente, ya que no presentan el típico aumento exponencial de la

susceptibilidad al disminuir la temperatura y se han observado algunas diferencias que permiten clasificarlos en dos tipos:

a) Compuestos que presentan un máximo bien definido

Los bromoderivados $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ (**7**), CH_2CH_3 (**9**), $\text{CMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (**11**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (**12**)] y los yododerivados $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ (**17**) y $\text{CMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (**19**)], tienen, en la variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, un máximo que aparece en el intervalo 24–38 K, seguido de un aumento brusco a bajas temperaturas. Este aumento es debido a la presencia de una impureza paramagnética que se encuentra en una pequeña proporción pero que, al tener un comportamiento paramagnético *normal* (variación exponencial de la susceptibilidad con la temperatura), su contribución a muy baja temperatura es importante. La presencia de estas impurezas en especies que tienen un fuerte antiferromagnetismo es muy visible.

Los compuestos $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (**6**) y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (**15**) presentan un máximo de la susceptibilidad, pero no se observa la presencia de la cola paramagnética a bajas temperaturas.

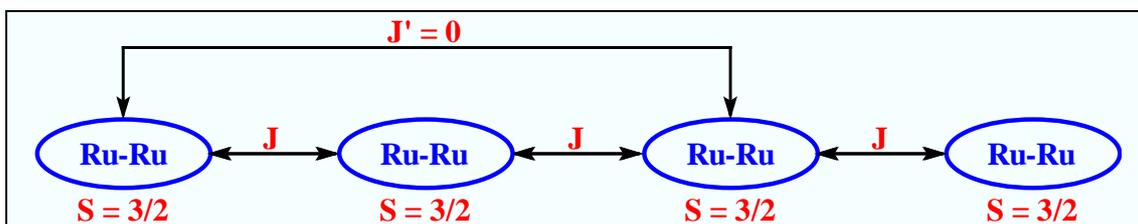
b) Complejos en los que aparece un hombro

Los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (**2**), $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (**3**) y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (**20**) presentan un hombro a aproximadamente 16, 30 y 25 K, respectivamente. El complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (**1**) presenta un hombro a unos 60 K, pero tiene además un máximo a 6 K.

Como se ha indicado, en todos estos casos, excepto en el complejo **1**, en la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, aparece un máximo o un hombro en el intervalo 16–35 K. La presencia de un máximo se ha encontrado previamente^{21,22,89} en los tres cloro complejos de Ru(II)-Ru(III) que

presentan estructura de cadena lineal (ángulo Ru-Cl-Ru \cong 180°). La cadena lineal permite un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre las unidades de dirrutenio(II,III) a través de los átomos de cloro, lo que conduce a una inversión en la curva de la susceptibilidad magnética. Para este tipo de comportamiento, no es posible utilizar la aproximación del campo molecular descrita en los párrafos anteriores debido a que la expresión matemática que utiliza no prevé, una disminución de la susceptibilidad frente a la temperatura.

Para realizar el ajuste de los datos magnéticos que presentan este tipo de compuestos, se ha utilizado un modelo desarrollado en nuestro grupo de investigación⁸⁹. Este modelo considera que cada unidad dímica tiene desdoblamiento a campo cero y que se produce un fuerte acoplamiento antiferromagnético con sus unidades vecinas, mientras que los acoplamientos a más larga distancia resultan despreciables, como puede verse en el Esquema 1.2.



Esquema 1.2. Modelo de acoplamiento antiferromagnético entre unidades de dirrutenio en la cadena lineal.

Teniendo en cuenta este sistema, se ha desarrollado el siguiente hamiltoniano:

$$H = H_0 + \mu g \mathbf{S} \mathbf{H}$$

donde H es el campo magnético aplicado y H_0 viene dado por:

$$H_0 = -2 J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + D(\mathbf{S}_{z1}^2 + \mathbf{S}_{z2}^2)$$

Una vez desarrollado el hamiltoniano, la susceptibilidad magnética puede calcularse mediante la distribución estadística de Boltzman:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N \sum_{i=1}^{16} \mu_i^z e^{-e_i^z/kT}}{2H \sum_{i=1}^{16} e^{-e_i^z/kT}} \qquad \chi_{\perp} = \frac{N \sum_{i=1}^{16} \mu_i^x e^{-e_i^x/kT}}{2H \sum_{i=1}^{16} e^{-e_i^x/kT}}$$

o mediante la aproximación de van Vleck:

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2 \mu^2}{2kTZ} (18e^{-E_1/kT} + 10e^{-E_2/kT} + 8e^{-E_3/kT} + 2e^{-E_4/kT} + 2e^{-E_5/kT})$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2 \mu^2}{2kTZ} (4e^{-E_2/kT} - 2kT \sum_{i=1}^9 S_i e^{-E_i/kT})$$

donde:

$$Z = \sum_{i=1}^9 m_i e^{-E_i/kT}$$

Las expresiones que definen los parámetros μ_i^z , μ_i^x , e_i^z , e_i^x , E_i , S_i y m_i pueden encontrarse en la referencia 89. No se presentan aquí debido a su extensión.

Los parámetros magnéticos calculados con este modelo, utilizando la distribución estadística de Boltzman, se presentan en la Tabla 1.2. Los datos que se obtienen utilizando la aproximación de van Vleck son análogos.

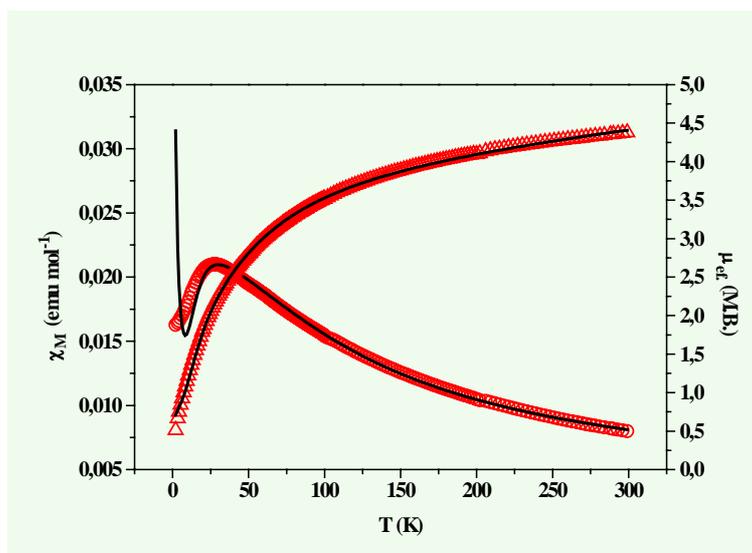
Se ha fijado la constante giromagnética a 2 para obtener un valor más preciso de los otros parámetros. Esto se ha hecho porque, en algunos casos, el ajuste matemático de la función es mejor para valores de g ligeramente inferiores a 2, cuando debe ser algo superior a 2. Hay que tener en cuenta que con una función matemática determinada, es posible obtener un perfecto ajuste de los datos magnéticos, pero los parámetros de dicho ajuste pueden ser incoherentes.

Tabla 1.2. Parámetros calculados en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura de los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$.

R	Compuesto	D (cm^{-1})	zJ (cm^{-1})	TIP (mL/mol)	P (%)	^a σ^2
X = Cl						
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	2	55,36	-6,32	$1,77 \cdot 10^{-3}$	11,94	$1,93 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_2)_4\text{Ph}$	3	64,27	-8,57	$9,54 \cdot 10^{-4}$	8,22	$2,00 \cdot 10^{-4}$
X = Br						
CH_3	6	57,94	-6,66	$2,51 \cdot 10^{-3}$	3,04	$7,78 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$	7	62,99	-9,08	$8,31 \cdot 10^{-4}$	3,35	$1,45 \cdot 10^{-4}$
CH_2CH_3	9	89,31	-8,89	$9,02 \cdot 10^{-5}$	3,55	$2,66 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}(\text{Me})=\text{CHEt}$	11 sin crist.	51,00	-7,72	$1,36 \cdot 10^{-3}$	9,41	$1,27 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}(\text{Me})=\text{CHEt}$	11 crist.	48,76	-7,64	$1,36 \cdot 10^{-3}$	4,41	$1,15 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_2)_4\text{Ph}$	12	62,72	-8,13	$8,14 \cdot 10^{-4}$	3,76	$9,64 \cdot 10^{-5}$
X = I						
CH_3	15	77,47	-7,45	$6,36 \cdot 10^{-4}$	3,41	$1,30 \cdot 10^{-4}$
CH_2CH_3	17	77,89	-8,14	$6,22 \cdot 10^{-4}$	3,52	$1,43 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}(\text{Me})=\text{CHEt}$	19	55,69	-6,86	$4,11 \cdot 10^{-3}$	5,38	$9,54 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_2)_4\text{Ph}$	20	79,14	-4,94	$1,47 \cdot 10^{-3}$	9,52	$1,15 \cdot 10^{-4}$

$$^a \sigma^2 = \frac{\sum(\mu_{\text{eff. calc.}} - \mu_{\text{eff. exp.}})^2}{\sum \mu_{\text{eff. exp.}}^2}$$

En las Figuras 1.6 y 1.7 se muestran como ejemplo, las curvas experimentales y calculadas para los complejos **6** y **7**, respectivamente. De nuevo, se observa un buen acuerdo entre ambas.

**Figura 1.6.** Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (**6**).

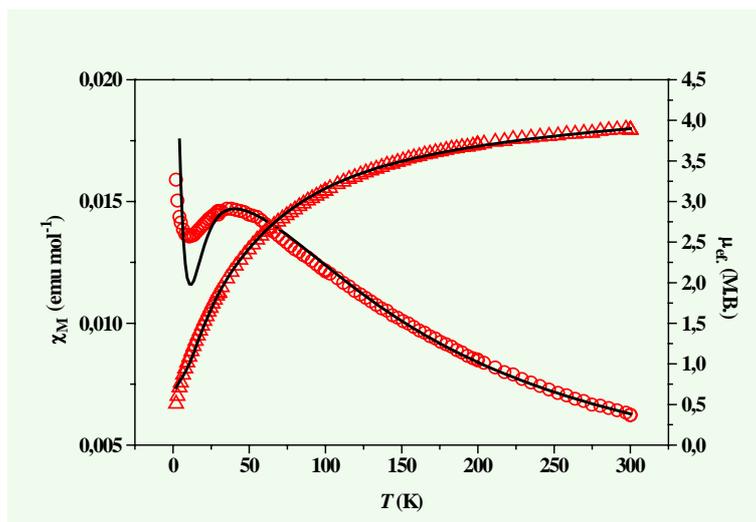


Figura 1.7. Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (**7**).

Como puede verse en la Tabla 1.2 en el ajuste de los datos magnéticos se han obtenido altos valores de desdoblamiento a campo cero junto a fuertes acoplamientos antiferromagnéticos. Los valores calculados para D están en el intervalo $48,76\text{--}89,31\text{ cm}^{-1}$, de nuevo similares a los encontrados previamente en otros clorotetracarboxilatos de dirutenio(II,III). Los datos obtenidos de zJ están comprendidos entre $-4,94$ y $-9,08\text{ cm}^{-1}$ y son análogos a los hallados en los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ ($R = \text{CMePh}_2, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)^{21,89}. Los valores de la impureza paramagnética (2,15–5,38%) son ligeramente mayores a los de otras especies de cadena lineal (1,7–2,7%)⁸⁹ y especialmente elevados en el caso de los complejos **2**, **3**, y **20**, que son 11,94, 8,22 y 9,52% respectivamente. Como los datos de análisis elemental y las otras técnicas de caracterización aplicadas indican que se han obtenido productos puros, lo más probable es que esta impureza sea el mismo compuesto pero en forma de cadenas en zigzag, cuyo comportamiento magnético ya hemos descrito. Una mezcla similar formada por cadenas lineales y en zigzag se ha encontrado previamente¹⁷ en el tetraacetato derivado.

En la Figura 1.8 se muestran las curvas experimentales y calculadas para el complejo **2**. La presencia de un 11,94% de cadenas en zigzag, que presentan un crecimiento exponencial de la susceptibilidad magnética, impide que se observe el máximo que presentan las cadenas lineales y éste aparece sólo como un hombro.

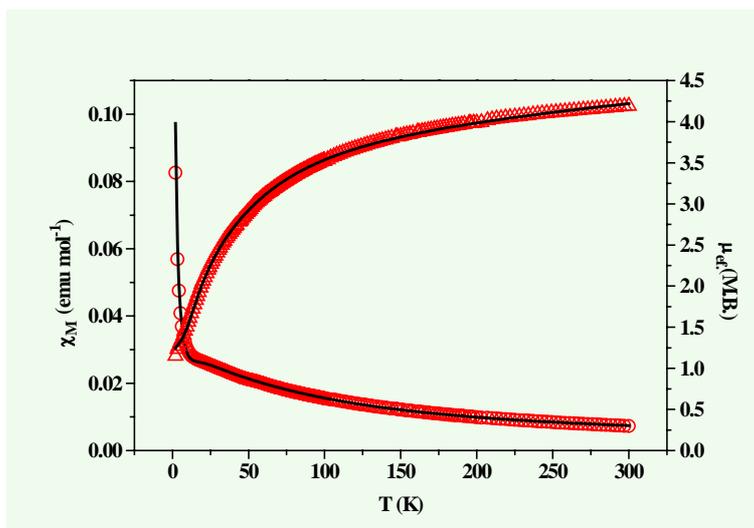


Figura 1.8. Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (**2**).

El cloroderivado del 5-fenilvalérico (**3**) presenta, además, un comportamiento magnético diferente en función del disolvente que se utiliza en su síntesis. Así, cuando se utiliza metanol puro¹⁰⁹, la variación de la susceptibilidad frente a la temperatura presenta un máximo a 30 K, mientras que si se utiliza metanol/agua sólo se observa un hombro a la misma temperatura. Esto indica que la proporción entre las cadenas lineales y zigzag depende del disolvente utilizado, lo que se confirmará a continuación.

Al igual que en los complejos **2**, **3** y **20**, la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para el bromoderivado del ácido *trans*-2-metil-2-pentenóico (**11**) sin cristalizar tampoco se observa un máximo, sino un hombro a aproximadamente 27 K, (Figura 1.9a). Los parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento se muestran también en la Tabla 1.2. Este compuesto presenta un valor de desdoblamiento a campo cero de $51,00 \text{ cm}^{-1}$ y un acoplamiento antiferromagnético de $-7,72 \text{ cm}^{-1}$, propio de los compuestos que presentan una estructura en forma de cadenas lineales. Además, como cabría esperar para este comportamiento, el valor encontrado para la impureza paramagnética (9,41%) es muy alto, indicativo de una considerable cantidad de cadenas en zigzag en el sólido. Sin embargo, cuando este compuesto se recristaliza por evaporación lenta de una disolución de metanol, la susceptibilidad magnética presenta un máximo a 27 K (Figura 1.9b). En este caso el ajuste de los datos magnéticos nos da valores de D ($48,76 \text{ cm}^{-1}$) y zJ ($-7,64$

cm^{-1}) muy parecidos a los obtenidos para el compuesto sin cristalizar. Sin embargo, la impureza paramagnética (4,41%) disminuye considerablemente.

Este comportamiento confirma que en un mismo compuesto de dirrutenio pueden coexistir dos especies magnéticamente diferentes, como son cadenas en zigzag y lineales. Además indica que el método de obtención puede influir en el tipo de disposición en estado sólido. La rápida precipitación del compuesto en etanol/agua no permite que se ordene por completo en forma de cadenas lineales, sino que es necesaria la cristalización lenta a partir de una disolución para que se produzca una mayor ordenación.

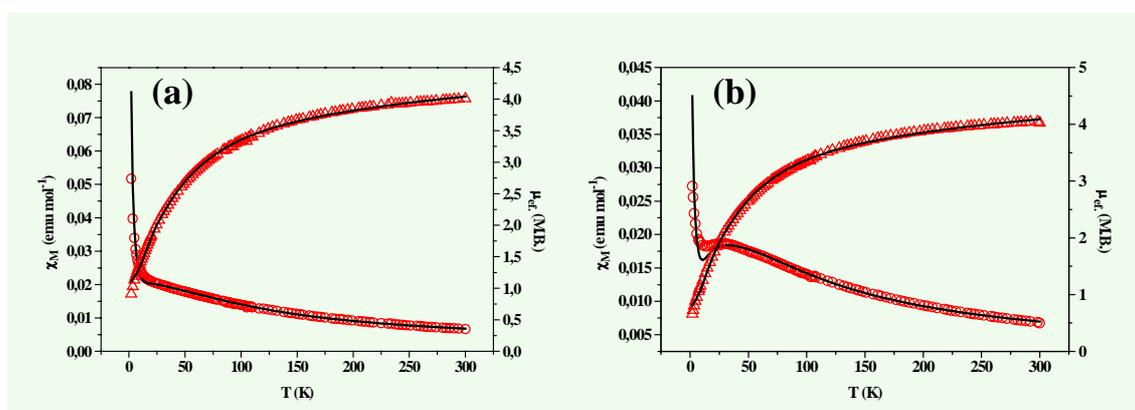


Figura 1.9. Ajuste de la susceptibilidad molar (\circ) y el momento magnético (Δ) frente a T para el complejo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**11**) antes (a) y después (b) de cristalizar.

Como ya se ha mencionado, el comportamiento magnético del compuesto **1** es todavía más singular. En la variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura se observa un máximo a 6 K y un hombro a unos 60 K (Figura 1.10). En este caso, los datos magnéticos no pueden ser ajustados mediante los modelos mencionados y, al intentarlo, se obtienen valores anómalos. Sin embargo, el análisis elemental y las otras técnicas de caracterización indican que **1** es un compuesto puro, por lo que de nuevo parecen indicar una mezcla de dos especies no equivalentes magnéticamente. Probablemente, también en este caso, del medio de reacción se obtiene una mezcla de especies en cadenas en zigzag y lineales, de las que estas últimas serían las responsables del hombro que aparece a 60 K. El máximo que se observa a muy baja temperatura (6 K) debe ser el resultado de una constante de acoplamiento zJ muy

pequeña que, probablemente, sea debida a un acoplamiento entre cadenas. Es evidente que para aclarar estas incertidumbres será necesario aislar y caracterizar por difracción de rayos X las distintas especies presentes en esta mezcla.

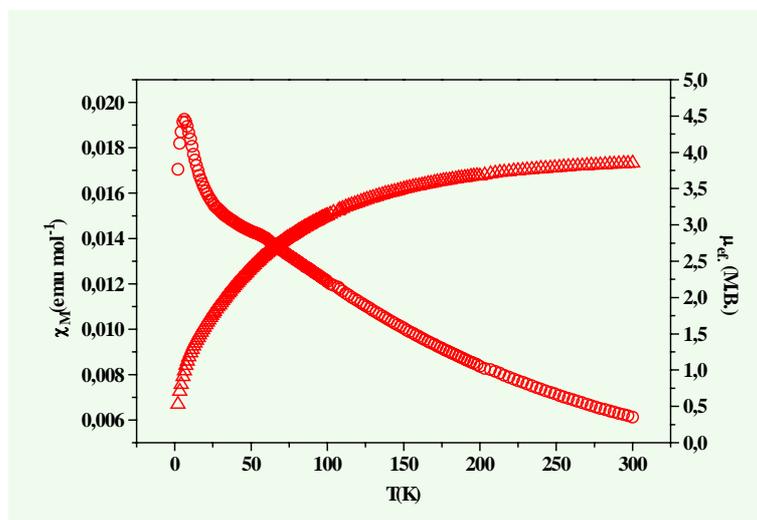


Figura 1.10. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $Ru_2Cl(\mu-O_2CCH_2CH_2OPh)_4$ (1).

Los datos magnéticos de los complejos no hidratados $Ru_2X(\mu-O_2CR)_4$ [$R = CMePh_2$, $X = Cl$ (**4**) Br (**13**), $X = I$ (**21**); $R = CH_2CH_2OPh$, $X = I$ (**22**)] tampoco han podido ser ajustados. Estos compuestos han sido preparados sometiendo a vacío y a 75 °C los correspondientes hidratos. Si los complejos anhidros tienen la estructura polímera esperada a través del ligando halógeno, debería tener lugar un reordenamiento de la forma molecular a la polímera. Sin embargo, en el estado sólido este cambio podría ser difícil, por lo que es posible la existencia de una mezcla de ordenamientos con diferentes propiedades magnéticas, que explicaría el comportamiento mencionado.

El cloro complejo de 2,2-difenilpropionato [**4** y **4(H₂O)**] puede ilustrar este comportamiento (Figura 1.11). En su forma cristalina hidratada forma moléculas aisladas y la susceptibilidad magnética aumenta de forma continua con la disminución de la temperatura (curva o). Cuando se calienta a 75 °C a vacío, se obtiene el compuesto anhidro $Ru_2Cl(\mu-O_2CCMePh_2)_4$ (**4**). La variación de la susceptibilidad magnética de este sólido, calentado durante varios días (curva \square), muestra un máximo a la temperatura de 67 K, pero el perfil de la curva no llega nunca al del polímero

cristalino^{21,89} $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (curva Δ), que presenta un máximo a la misma temperatura. Esto demuestra que al perderse la molécula de agua, se produce un reordenamiento dando cadenas lineales, pero éste no es completo ni siquiera tras varios días.

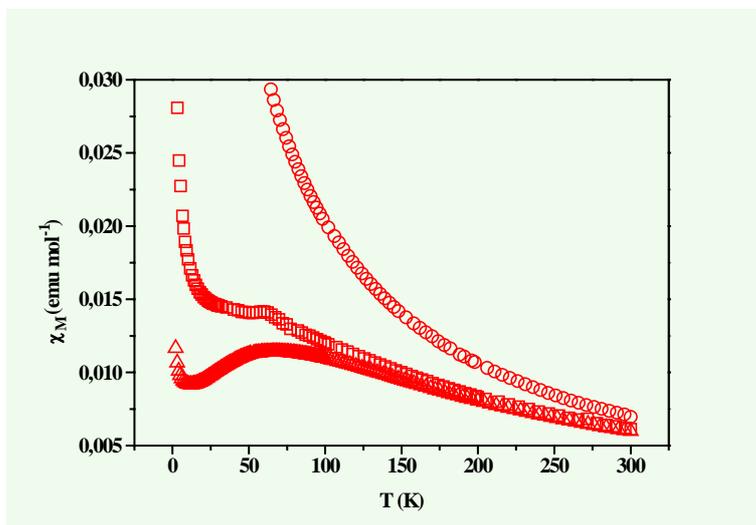


Figura 1.11. Curvas de susceptibilidad molar frente a la temperatura para el complejo **4(H₂O)** (o), **4(H₂O)** calentado a 75 ° a vacío (□) y para el polímero $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (Δ).

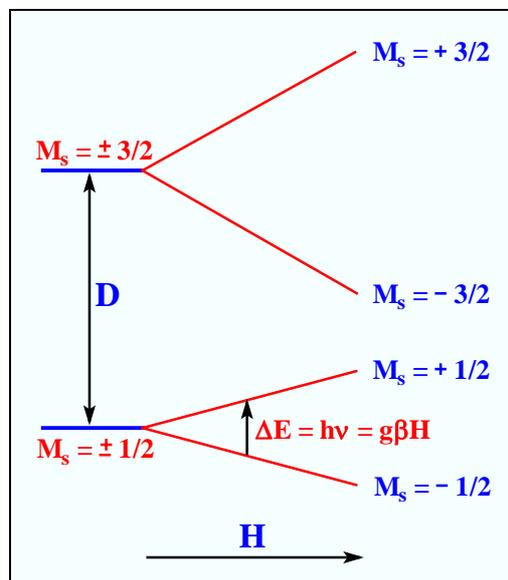
5.2. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) o de espín electrónico (ESR) es una herramienta muy útil en el estudio de sustancias paramagnéticas. Por una parte, da información sobre el entorno de los metales que forman la unidad dinuclear y, por otro, permitirá calcular el valor de g. De este modo podemos comparar estos valores con los obtenidos mediante el ajuste matemático de los datos magnéticos y comprobar la calidad del ajuste.

Se han realizado espectros EPR en sólido a algunos complejos relacionados. Se han elegido los bromo y yododerivados con los ligandos benzoato (**8** y **16**), y 2,2-difenilpropionato [**13(H₂O)** y **22(H₂O)**] para observar si existen diferencias entre los compuestos polímeros y los compuestos moleculares.

Se ha utilizado la banda X ($\nu = 9,50$ GHz, aproximadamente) realizando los espectros desde temperatura ambiente, donde no se observa señal, hasta alcanzar

temperaturas cercanas a la del helio líquido, donde aparecen con una fuerte intensidad. En los espectros a baja temperatura se observan dos señales, una muy intensa entre 1523 y 1588 G, correspondiente al doble del valor de g_{\perp} , y otra más débil entre 3279 y 3492 G, debida a g_{\parallel} ^{87b,88}. A pesar de que las unidades de dirrutenio poseen un espín total $S = 3/2$, el alto valor del desdoblamiento a campo cero D , que en estos compuestos se encuentra comprendido entre 62,80 y 71,50 cm^{-1} , provoca que solo se produzcan transiciones entre los estados $M_s = \pm 1/2$. Como la frecuencia de las microondas aplicadas es muy pequeña ($0,3 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente) no pueden producirse otras transiciones. Esta situación se presenta en el Esquema 1.3.



Esquema 1.3. Desdoblamiento de los niveles M_s al aplicar un campo H y transición observada en un sistema $S = 3/2$ con $D \gg g\beta H$.

En este tipo de sistemas con $S = 3/2$ y $D \gg g\beta H$ los valores efectivos $g^e = h\nu/g\beta H$ para el doblete de Kramer $M_s = \pm 1/2$, pueden interpretarse como $g_{\parallel}^e \cong g_{\parallel}$ y $g_{\perp}^e \cong 2g_{\perp}[1 - (3/16)(g_{\perp}\beta H/D)^2]$ ⁸⁷. Para valores de D tan grandes como los que presentan estos complejos, resulta $g_{\perp}^e \cong 2g_{\perp}$. En la Tabla 1.3 se presentan los valores de $2g_{\perp}$, g_{\parallel} , medidos en los espectros EPR, y su valor medio, g_{media} , junto con el de g obtenido mediante el ajuste de los datos magnéticos, g_{mag} . Como puede observarse, hay un buen acuerdo entre ambos.

Tabla 1.3. Valores de g obtenidos mediante espectroscopia EPR y ajuste matemático de los datos magnéticos de los compuestos **8**, **16**, **13(H₂O)** y **22(H₂O)**.

Compuesto	2g _⊥	g//	g _{media}	g _{mag.}
8	4,27	1,94	2,07	2,09
16	4,26	1,94	2,07	2,02
13(H₂O)	4,44	2,06	2,17	2,16
22(H₂O)	4,42	2,07	2,16	2,15

En la Figura 1.12 puede verse como varía el espectro EPR de Ru₂I(μ-O₂CMePh₂)₄(H₂O) [**22(H₂O)**] con la temperatura. A temperatura ambiente no se observa ninguna señal y solo comienza a ser visible a aproximadamente 100 K, aunque aún es débil. Únicamente a muy bajas temperaturas aparece una señal intensa. Éstas son bastante anchas debido a que las medidas se han realizado sobre polvo microcristalino, lo que probablemente favorezca tiempos de relajación cortos.

Como puede verse en la Figura 1.13 el espectro EPR del complejo Ru₂I(μ-O₂CPh)₄ (**16**) es diferente a la del compuesto con el ligando 2,2-difenilpropionato, ya que presenta dos señales muy anchas sobre las que aparecen otras dos mucho más estrechas. La anchura puede deberse a fenómenos de relajación, ya que, como se detallará mas adelante, estos compuestos presentan una estructura polímera en la que los ligandos haluro unen entre sí a las unidades dimetálicas vecinas, dando lugar a una cadena. Esta estructura debe favorecer tiempos de relajación muy cortos, provocando de este modo un ensanchamiento de la señal.

La presencia de señales estrechas superpuestas sobre las anchas puede ser debida a la presencia de alguna impureza paramagnética. El hecho de que se trate de un compuesto puro, y que estas señales aparezcan en el mismo campo que las principales, indica que esa impureza podría tratarse del mismo compuesto en forma de dímeros discretos o de cadenas formadas por un bajo número de unidades dinucleares, donde los fenómenos de relajación deben estar más impedidos. Por otro lado, no se han observado diferencias significativas en los espectros al cambiar el ligando haluro.

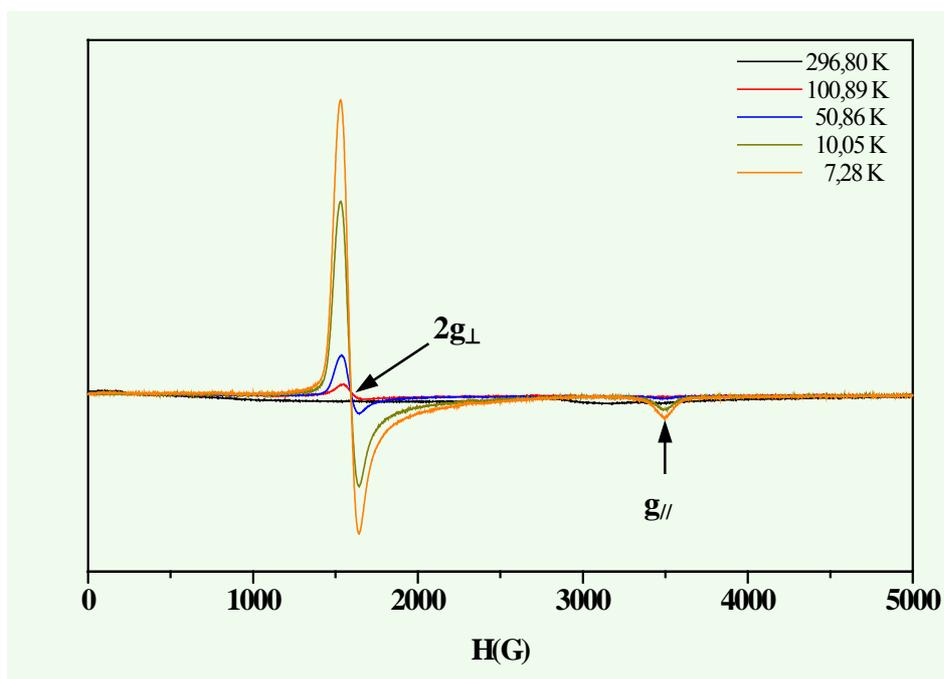


Figura 1.12. Espectros EPR del compuesto $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**22**(H_2O)] a diferentes temperaturas.

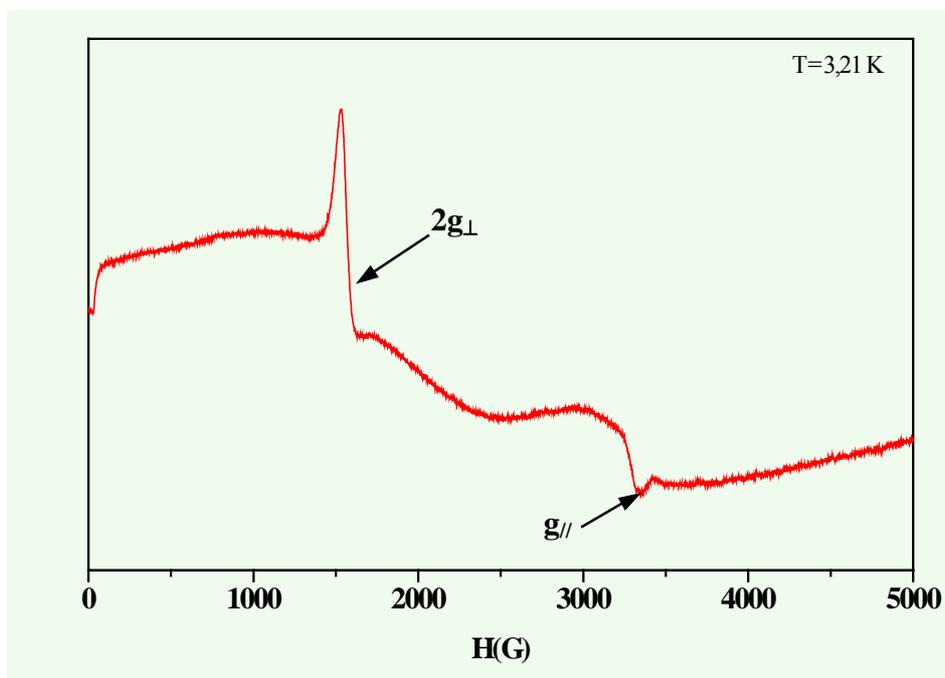


Figura 1.13. Espectro EPR del compuesto $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**16**) a 3,21 K.

En ninguno de los espectros se observa acoplamiento hiperfino, que podría producirse al existir isótopos de rutenio con espín nuclear distinto de cero. Así, en el 49,29% de los dímeros de rutenio los dos átomos metálicos presentan espín nuclear nulo, en el 41,82% uno de los dos rutenios posee un espín nuclear $I = 5/2$ mientras que solo en el 8,88% los dos rutenios tienen espín nuclear $I = 5/2$ (Tabla 1.4)⁸⁸.

Tabla 1.4. Abundancia de los dímeros de rutenio en función de su espín nuclear.

Dímero	Abundancia (%)	I_1	I_2
⁹⁹ Ru- ⁹⁹ Ru	1,64	5/2	5/2
⁹⁹ Ru- ¹⁰¹ Ru	4,36	5/2	5/2
¹⁰¹ Ru- ¹⁰¹ Ru	2,88	5/2	5/2
⁹⁹ Ru-Ru	17,98	5/2	0
¹⁰¹ Ru-Ru	23,84	5/2	0
Ru-Ru	49,29	0	0

El único desdoblamiento potencialmente observable sería el correspondiente al 41,82% de dímeros con un único espín nuclear $I = 5/2$. La señal debida a los que presentan dos átomos con espín nuclear $I = 5/2$ sería muy poco intensa, no solo por el bajo porcentaje en el que se encuentran, sino también porque las transiciones se extenderían sobre once líneas. Sin embargo, en los espectros realizados, no parece observarse ningún desdoblamiento, lo que puede ser debido a la anchura de la señal principal.

En resumen, los espectros EPR nos han permitido medir los valores de g , que son muy similares a los que se obtienen en los ajustes de los datos magnéticos, lo que confirma la validez del modelo desarrollado.

6. Difracción de rayos X de monocristal

En este apartado se describen las estructuras cristalinas del cloroderivado $1(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{MeOH}$, del complejo catiónico **5**, de los bromoderivados **8**, **9**, $13(\text{EtOH}) \cdot 0,5\text{EtOH}$ y $14(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de los yododerivados **8**, **16**, $21(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $22(\text{MeOH}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ y $23(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

6.1. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [$\mathbf{1}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$]

En la estructura de este compuesto la unidad asimétrica está compuesta por las mitades de dos diferentes moléculas centrosimétricas cristalográficamente independientes (A y B) con el centro de inversión en el centro del enlace Ru-Ru. En la Figura 1.14 se muestra la estructura de la unidad A. Cada unidad dinuclear de $\mathbf{1}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ tiene dos átomos de rutenio unidos por un fuerte enlace y soportados por cuatro ligandos 3-fenoxipropionato puente. Cada posición axial está compartida por los átomos de O_{agua} y Cl con un factor de ocupación del 50%. Esta situación también se ha encontrado³⁰ en el complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$. Los átomos de rutenio se encuentran en un entorno octaédrico distorsionado y dicha distorsión se debe principalmente a la mayor distancia Ru- L_{axial} y Ru-Ru respecto de las distancias Ru- $\text{O}_{\text{ecuatorial}}$.

En la Tabla 1.5 se muestran las distancias y ángulos de enlace más característicos para el compuesto $\mathbf{1}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$. En las dos moléculas las distancias Ru-Ru son 2,278(2) y 2,280(2) Å. Estas distancias son del mismo orden que las encontradas en los otros clorocarboxilatos de dirrutenio(II,III) no polímeros [2,268(1)–2,279(2) Å]^{29–32}. Las distancias Ru-Cl son 2,468(6) y 2,515(5) Å, de nuevo análogas a las observadas en los clorocarboxilatos moleculares [2,445(6)–2,539(2) Å]^{29–32}.

La característica más importante de esta estructura es su naturaleza molecular, ya que solamente se han publicado cinco estructuras cristalinas de complejos clorotetracarboxilato de dirrutenio(II,III) moleculares^{29–32}.

6.2. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (**5**)

En la Figura 1.15 se presenta la estructura cristalina del complejo **5**, que consiste en cationes dinucleares $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y aniones BF_4^- . En la unidad catiónica pueden observarse dos átomos de rutenio unidos por cuatro ligandos

3-metoxipropionato puente y dos moléculas de agua coordinadas a las posiciones axiales.

Al igual que en el complejo **1(H₂O)·2MeOH**, la distorsión del entorno octaédrico en el que se encuentran los átomos de rutenio es debido, esencialmente, a las mayores distancias Ru-O_{ax} [2,262(6) Å] y Ru-Ru [2,2681(12) Å] respecto a las distancias Ru-O_{ec} [2,011(5)–2,026(6) Å]. La distancia Ru-Ru es del mismo orden que las encontradas en otros tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III)⁴, mientras que la longitud de enlace Ru-O_{ax} es similar a las encontradas en otras unidades catiónicas de composición [Ru₂(μ-O₂CR)₄(H₂O)₂]⁺. En la Tabla 1.6 se presentan las distancias y ángulos de enlace más significativas de este complejo.

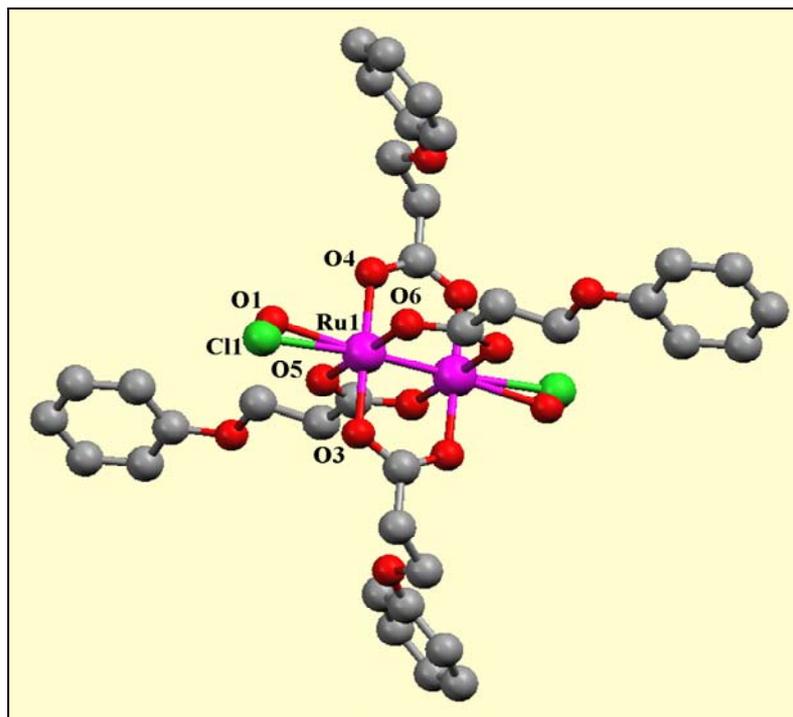


Figura 1.14. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [$1(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$](Unidad A).

Tabla 1.5. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de $1(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$.

Unidad A		Unidad B	
Longitudes de enlace (Å)			
Ru(1)-Ru(1)#1	2,278(2)	Ru(2)-Ru(2)#2	2,280(2)
Ru(1)-Cl(1)	2,468(6)	Ru(2)-Cl(2)	2,515(5)
Ru(1)-O(1)	2,291(1)	Ru(2)-O(2)	2,290(1)
Ru(1)-O(3)	2,030(6)	Ru(2)-O(9)	2,022(6)
Ru(1)-O(4)	2,026(6)	Ru(2)-O(10)	2,021(6)
Ru(1)-O(5)	2,032(6)	Ru(2)-O(11)	2,025(6)
Ru(1)-O(6)	2,032(6)	Ru(2)-O(12)	2,014(6)
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
Ru(1)#1-Ru(1)-Cl(1)	174,2(2)	Ru(2)#2-Ru(2)-Cl(2)	175,6(2)
Ru(1)#1-Ru(1)-O(1)	173,2(4)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(2)	173,1(5)
Ru(1)#1-Ru(1)-O(3)	89,4(2)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(9)	89,8(2)
Ru(1)#1-Ru(1)-O(4)	89,3(2)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(10)	89,3(2)
Ru(1)#1-Ru(1)-O(5)	88,8(2)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(11)	89,0(2)
Ru(1)#1-Ru(1)-O(6)	90,1(2)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(12)	89,2(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

- #1 $-x+1, -y, -z+1$
- #2 $-x+1, -y+2, -z+2$

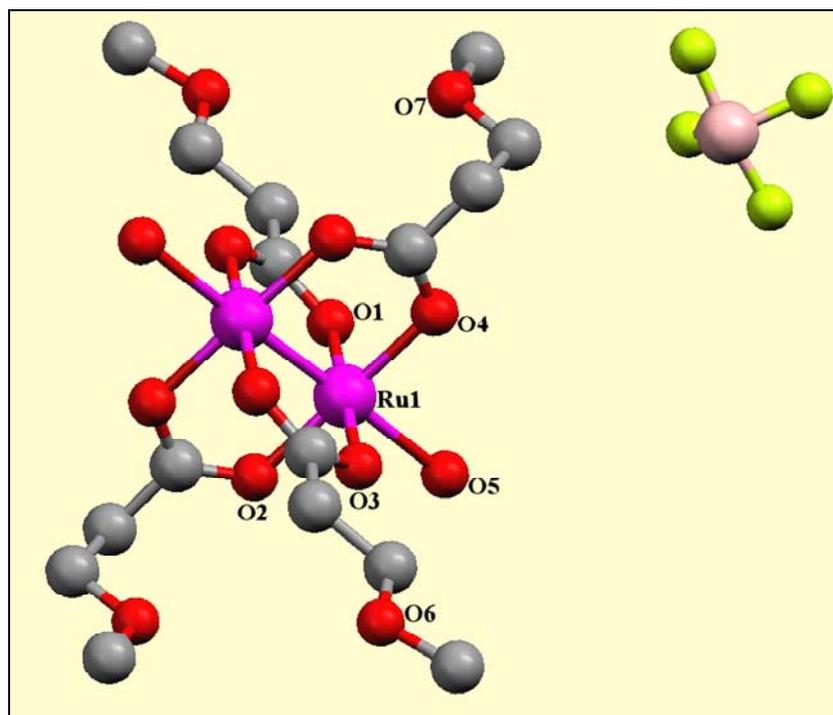


Figura 1.15. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5).

Tabla 1.6. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de 5.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2681(12)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,77(16)
Ru(1)-O(1)	2,022(6)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,26(17)
Ru(1)-O(2)	2,014(6)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,22(16)
Ru(1)-O(3)	2,011(5)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,92(16)
Ru(1)-O(4)	2,026(6)	O(5)-Ru(1)-Ru(1)#1	178,57(17)
Ru(1)-O(5)	2,262(6)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+2$

6.3. Estructuras cristalinas de monobromoderivados

Para estos compuestos se han encontrado dos tipos de estructuras cristalinas:

a) Unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ enlazadas por ligandos bromuro, formando cadenas

Los compuestos $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**8**) y $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**) presentan dicha estructura, donde las posiciones axiales de las unidades Ru-Ru están ocupadas por iones bromuro (Figuras 1.16 y 1.17, respectivamente).

b) Unidades de dirutenio que forman moléculas discretas

Los complejos con los ligandos 2,2-difenilpropionato y *p*-metoxibenzoato forman especies discretas de estequiometría $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$, donde una posición axial está ocupada por un átomo de bromo y la otra, por una molécula de disolvente (S). En ambos casos, además, hay disolvente de cristalización, de tal manera que sus fórmulas son $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{EtOH})\cdot 0,5\text{EtOH}$ [**13(EtOH)·0,5EtOH**] (Figura 1.18) y $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}$ [**14(H₂O)·H₂O**] (Figura 1.19).

En todos los casos existen unidades dimetálicas en las que dos átomos de rutenio están unidos por cuatro ligandos carboxilato puente y situados en un entorno octaédrico distorsionado.

Las distancias Ru-Ru para **8**, **9**, **13(EtOH)·0,5EtOH** y **14(H₂O)·H₂O** son, respectivamente, 2,2906(7), 2,2880(9), 2,2849(14) y 2,2756(17) Å. Estas distancias son del mismo orden que las encontradas en los correspondientes clorotetracarboxilatos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ [R = Ph¹¹⁰, 2,290(1); CH₂CH₃¹⁹, 2,292(7); CMePh₂²¹, 2,2893(9); C₆H₄-*p*-OMe¹⁴, 2,284(1), 2,290(1), y 2,283(2) Å] donde a diferencia de los bromoderivados, todos presentan una estructura polímera. Las longitudes de enlace Ru-Br son 2,6700(5) (**8**), 2,740(4) y 2,677(4) (**9**), 2,6108(17) [**13(EtOH)·0,5EtOH**] y 2,671(2) Å [**14(H₂O)·H₂O**]. En el complejo molecular con el ligando 2,2-difenilpropionato la distancia Ru-Br es menor que las encontradas en los compuestos polímeros **8** y **9** y en $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$ [2,7170(8) y 2,7313(9) Å]²⁸, único compuesto

$\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, cuya estructura cristalina se ha determinado con anterioridad. Este hecho es consistente con la variación observada en las longitudes de enlace Ru-Cl para los análogos clorotetracarboxilatodirrutenio(II,III) moleculares²⁹⁻³² [2,445(6)–2,539(2) Å] y polímeros [2,5016(6)–2,587(5) Å]^{4,12-22}. Sin embargo, la distancia Ru-Br en el complejo molecular con el ligando *p*-metoxibenzoato es ligeramente mayor que en el complejo **8**. En las Tablas 1.7–1.10 se presentan, respectivamente, las distancias y ángulos de enlace más significativos para estos cuatro complejos.

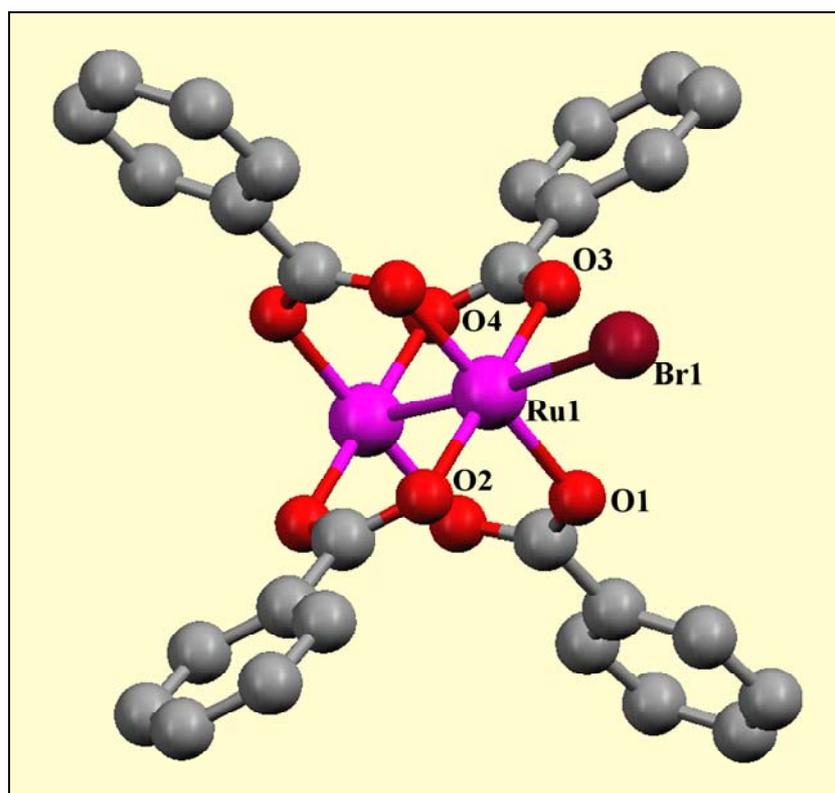


Figura 1.16. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**8**).

Tabla 1.7. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **8**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2906(7)	Ru(1)#1-Ru(1)-Br(1)	174,94(3)
Ru(1)-Br(1)	2,6700(5)	Ru(1)#2-Br(1)-Ru(1)	117,00(3)
Ru(1)-O(1)	2,014(3)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,73(8)
Ru(1)-O(2)	2,025(3)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,86(8)
Ru(1)-O(3)	2,018(3)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	86,44(8)
Ru(1)-O(4)	2,023(3)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	90,42(8)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+2, -y+1, -z$

#2 $-x+2, y, -z+1/2$

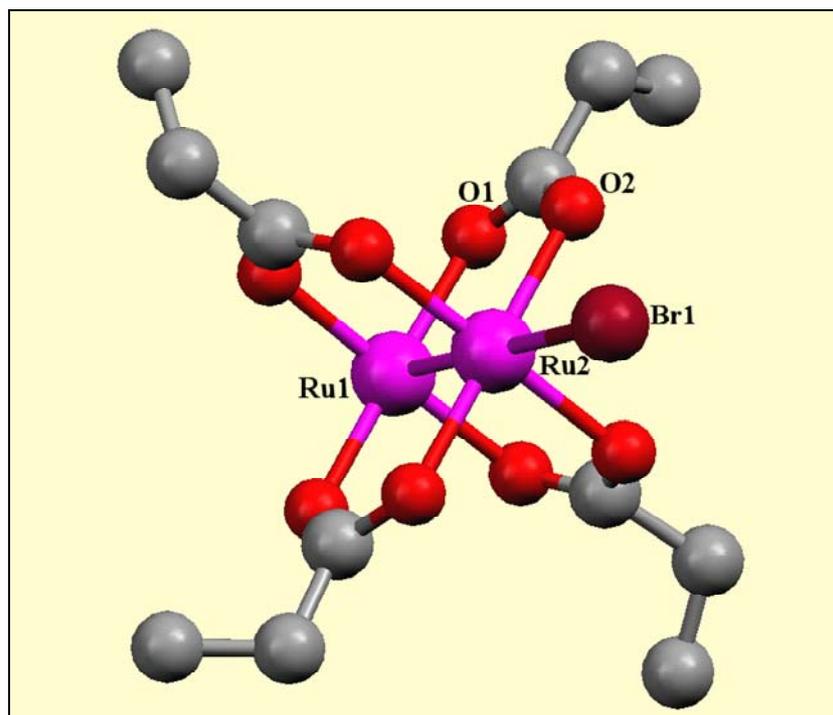


Figura 1.17. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**).

Tabla 1.8. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **9**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,2880(9)	Ru(2)-Ru(1)-Br(1)	180,000(1)
Ru(1)-Br(1)	2,740(4)	Ru(2)#5-Br(1)-Ru(1)	180,0
Ru(2)-Br(1)#4	2,677(4)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	88,8(2)
Ru(1)-O(1)	1,996(5)	O(2)-Ru(2)-Ru(1)	89,7(3)
Ru(2)-O(2)	2,061(5)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#4 $x, y, z-1$

#5 $x, y, z+1$

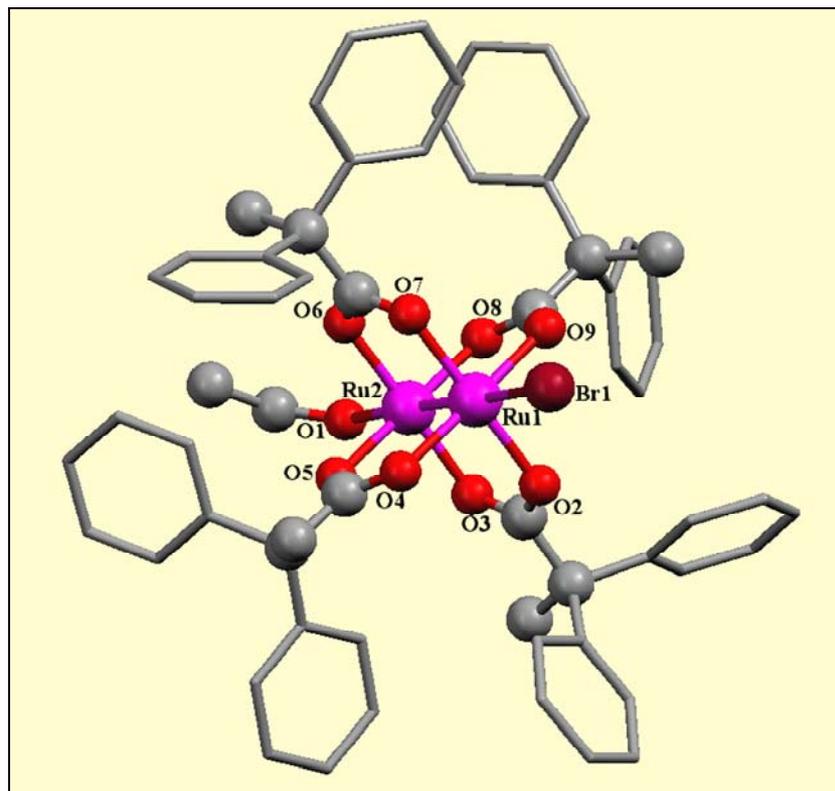


Figura 1.18. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{EtOH})\cdot 0,5\text{EtOH}$ [**13(EtOH)·0,5EtOH**]. El etanol de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 1.9. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **13(EtOH)·0,5EtOH**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,2849(14)	Ru(2)-Ru(1)-Br(1)	178,48(8)
Ru(1)-Br(1)	2,6108(17)	Ru(1)-Ru(2)-O(1)	177,5(3)
Ru(1)-O(2)	2,027(9)	O(2)-Ru(1)-Ru(2)	88,9(2)
Ru(1)-O(4)	2,033(8)	O(4)-Ru(1)-Ru(2)	88,0(2)
Ru(1)-O(7)	2,013(9)	O(7)-Ru(1)-Ru(2)	88,6(2)
Ru(1)-O(9)	2,018(9)	O(9)-Ru(1)-Ru(2)	88,8(2)
Ru(2)-O(1)	2,296(8)	O(3)-Ru(2)-Ru(1)	89,9(2)
Ru(2)-O(3)	2,024(9)	O(5)-Ru(2)-Ru(1)	90,3(2)
Ru(2)-O(5)	2,011(9)	O(6)-Ru(2)-Ru(1)	89,8(2)
Ru(2)-O(6)	2,016(8)	O(8)-Ru(2)-Ru(1)	89,7(2)
Ru(2)-O(8)	2,012(9)		

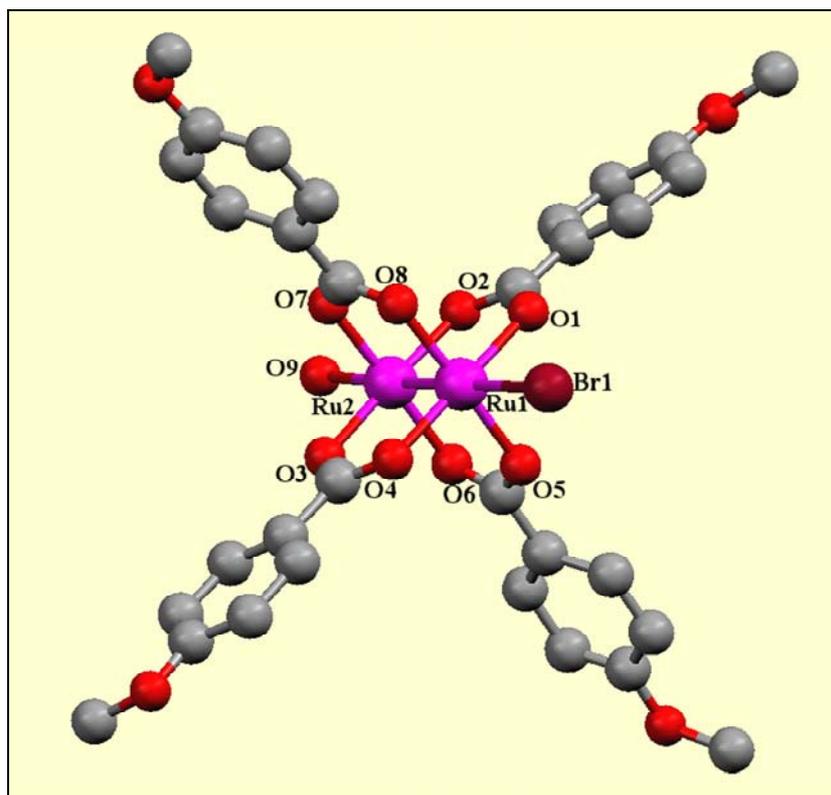


Figura 1.19. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_2\text{O})$]. La molécula de agua de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 1.10. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de $\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_2\text{O})$.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,2756(17)	Ru(2)-Ru(1)-Br(1)	177,64(8)
Ru(1)-Br(1)	2,671(2)	Ru(1)-Ru(2)-O(9)	177,6(3)
Ru(1)-O(1)	2,002(10)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	88,7(3)
Ru(1)-O(4)	2,014(10)	O(4)-Ru(1)-Ru(2)	89,0(3)
Ru(1)-O(5)	1,989(9)	O(5)-Ru(1)-Ru(2)	89,4(3)
Ru(1)-O(8)	2,028(11)	O(8)-Ru(1)-Ru(2)	89,4(3)
Ru(2)-O(2)	1,996(9)	O(2)-Ru(2)-Ru(1)	89,7(3)
Ru(2)-O(3)	1,973(10)	O(3)-Ru(2)-Ru(1)	90,4(3)
Ru(2)-O(6)	2,017(10)	O(6)-Ru(2)-Ru(1)	90,4(3)
Ru(2)-O(7)	1,998(10)	O(7)-Ru(2)-Ru(1)	89,8(3)
Ru(2)-O(9)	2,292(11)		

6.4. Estructuras cristalinas de monoyododerivados

En el caso de los yododerivados se han encontrado tres tipos de estructuras cristalinas, que son las primeras descritas para especies $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. En todos ellos, como ocurre en los derivados de cloro y bromo, los dos átomos de rutenio se encuentran unidos por un fuerte enlace metal-metal y soportados por cuatro ligandos carboxilato puente:

a) Unidades de dirrutenio que forman cadenas $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$

De forma análoga a cómo ocurría en los bromoderivados, al determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**16**) y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**17**) se ha observado que forman cadenas a través de los átomos de yodo situados en las posiciones axiales.

En las Figuras 1.20 y 1.21 se muestran las unidades dimetálicas de los complejos **16** y **17**, respectivamente, y en las Tablas 1.11 y 1.12 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos. Las distancias Ru-Ru son 2,2965(6) Å y 2,2869(16) Å, similares a las encontradas en los correspondientes de cloro^{19,110} y bromo. Las longitudes de enlace Ru-I [2,8562(4) para **16** y 2,860(5) y 2,897(6) Å para **17**] son mayores que las observadas en sus análogos de cloro^{19,110} y bromo, lo que está de acuerdo con el tamaño del ligando haluro.

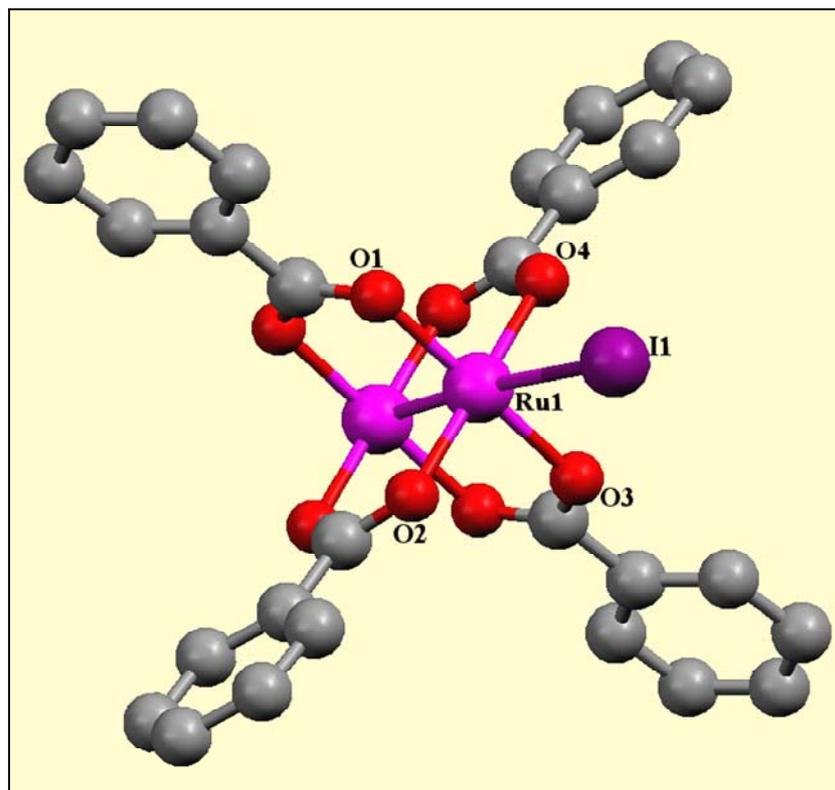


Figura 1.20. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**16**).

Tabla 1.11. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **16**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2965(6)	Ru(1)#1-Ru(1)-I(1)	174,71(2)
Ru(1)-I(1)	2,8562(4)	Ru(1)-I(1)-Ru(1)#2	114,246(18)
Ru(1)-O(1)	2,018(3)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,70(8)
Ru(1)-O(2)	2,023(2)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,51(8)
Ru(1)-O(3)	2,021(3)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,45(8)
Ru(1)-O(4)	2,023(2)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,81(8)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, -y+1, -z+1$

#2 $-x+1, y, -z+1/2$

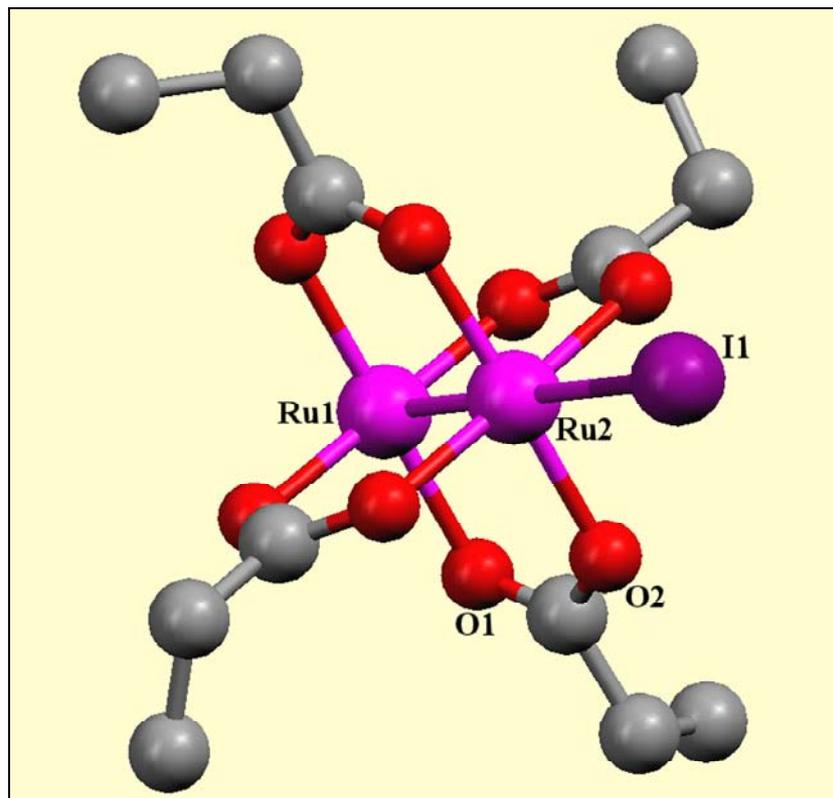


Figura 1.21. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (17).

Tabla 1.12. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de 17.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,2869(16)	Ru(2)-Ru(1)-I(1)	180,000(1)
Ru(1)-I(1)	2,860(5)	Ru(1)-I(1)-Ru(2)#5	180,0
Ru(2)-I(1)#4	2,897(6)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	90,3(3)
Ru(1)-O(1)	2,037(8)	O(2)-Ru(2)-Ru(1)	88,0(3)
Ru(2)-O(2)	2,018(11)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#4 $x, y, z-1$

#5 $x, y, z+1$

b) Unidades de dirrutenio que forman moléculas discretas $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$ (S = molécula de disolvente)

Las estructuras de los complejos $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [**22(MeOH)·0,5H₂O**] y $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}$ [**23(H₂O)·H₂O**] son similares a las de sus análogos de bromo descritos anteriormente, con una de sus posiciones axiales ocupada por un ligando yoduro y la otra por una molécula de metanol o de agua. En el compuesto **22(MeOH)·0,5H₂O** existen dos moléculas dinucleares cristalográficamente diferentes, cuyas distancias y ángulos de enlace son muy similares.

Las longitudes de enlace Ru-I en **22(MeOH)·0,5H₂O** [2,8055(10) Å] y **23(H₂O)·H₂O** [2,831(4) Å] son menores que la encontrada en los complejos **16** y **17**, lo que de nuevo está de acuerdo con la variación de la distancia Ru-X observada en cloro y bromocarboxilatos de dirrutenio(II,III) tanto moleculares como polímeros.

Las distancias de enlace Ru-Ru son 2,2902(11) Å para **22(MeOH)·0,5H₂O** y 2,273(3) Å para **23(H₂O)·H₂O**, similares a las encontradas en los correspondientes compuestos de cloro y bromo. Esto también ocurre en $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ y $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ [X = Cl, Br, I]. Por tanto, no parece haber una correlación entre la distancia intermetálica y la electronegatividad de los ligandos haluro axiales. Las estructuras de estos dos complejos se muestran en las Figuras 1.22 y 1.23, respectivamente, mientras que en las Tablas 1.13 y 1.14 se recogen las distancias y ángulos de enlace más característicos.

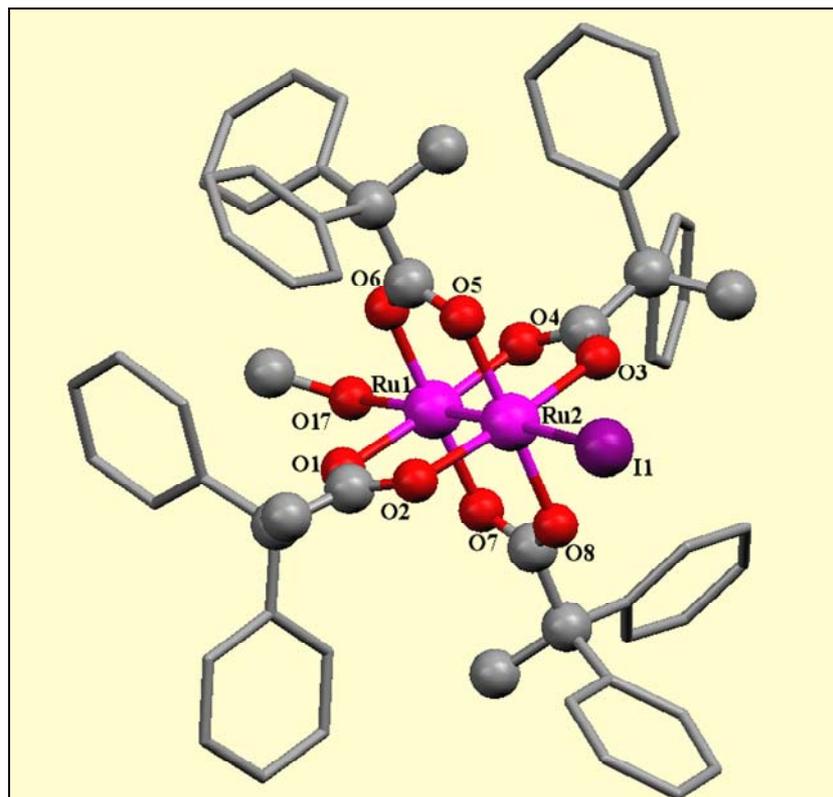


Figura 1.22. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ **22(MeOH)·0,5H₂O**. El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 1.13. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **22(MeOH)·0,5H₂O**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,2902(11)	Ru(1)-Ru(2)-I(1)	176,68(4)
Ru(2)-I(1)	2,8055(10)	Ru(2)-Ru(1)-O(17)	177,64(19)
Ru(1)-O(1)	2,010(6)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	90,31(19)
Ru(1)-O(4)	2,021(6)	O(4)-Ru(1)-Ru(2)	90,18(19)
Ru(1)-O(6)	1,999(6)	O(6)-Ru(1)-Ru(2)	89,37(19)
Ru(1)-O(7)	2,014(6)	O(7)-Ru(1)-Ru(2)	90,5(2)
Ru(1)-O(17)	2,314(8)	O(2)-Ru(2)-Ru(1)	87,59(19)
Ru(2)-O(2)	2,042(6)	O(3)-Ru(2)-Ru(1)	88,2(2)
Ru(2)-O(3)	2,038(6)	O(5)-Ru(2)-Ru(1)	88,53(19)
Ru(2)-O(5)	2,039(6)	O(8)-Ru(2)-Ru(1)	87,68(19)
Ru(2)-O(8)	2,050(6)		

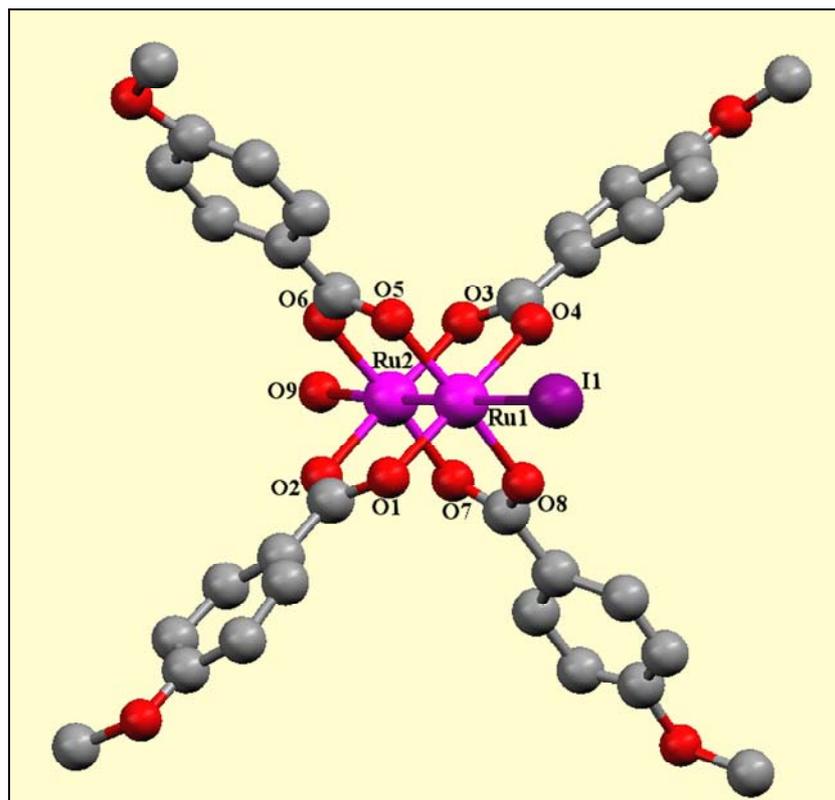


Figura 1.23. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [**23**(H_2O)· H_2O]. El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 1.14. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **23**(H_2O)· H_2O .

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(2)-Ru(1)	2,273(3)	Ru(2)-Ru(1)-I(1)	176,87(15)
Ru(1)-I(1)	2,831(4)	O(9)-Ru(2)-Ru(1)	178,0(5)
Ru(1)-O(1)	2,00(2)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	88,1(6)
Ru(1)-O(4)	2,032(19)	O(4)-Ru(1)-Ru(2)	87,8(6)
Ru(1)-O(5)	2,007(19)	O(5)-Ru(1)-Ru(2)	87,3(6)
Ru(1)-O(8)	1,987(19)	O(8)-Ru(1)-Ru(2)	90,4(6)
Ru(2)-O(2)	1,99(2)	O(2)-Ru(2)-Ru(1)	90,3(6)
Ru(2)-O(3)	2,00(2)	O(3)-Ru(2)-Ru(1)	88,8(7)
Ru(2)-O(6)	1,970(18)	O(6)-Ru(2)-Ru(1)	90,7(6)
Ru(2)-O(7)	1,964(17)	O(7)-Ru(2)-Ru(1)	90,7(6)
Ru(2)-O(9)	2,288(19)		

c) Unidades de dirrutenio que forman especies catión/anión

La estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [**21**(H_2O) $\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$] muestra un empaquetamiento de unidades catiónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, aniónicas $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]^-$ y agua de cristalización. La unidad asimétrica está formada por sendas mitades del anión y del catión, con un centro de inversión en la mitad del enlace rutenio-rutenio, y media molécula de agua de cristalización. Ambos iones contienen una unidad de dirrutenio(II,III) con cuatro ligandos 3-fenoxipropionato puente. Los cationes poseen dos moléculas de agua coordinadas axialmente, mientras que los aniones presentan dos ligandos yoduro en dichas posiciones. Por tanto, el compuesto **21**(H_2O) $\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ puede ser formulado como $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$. Aunque en esta estructura no hay presente ningún monoyododerivado, el método de síntesis y la fórmula general del mismo, $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, nos ha inducido a introducirlo en este apartado. En la Figura 1.24 se muestra la estructura cristalina de este compuesto.

En la Tabla 1.15 se presenta una selección de las distancias y ángulos de enlace más característicos de este complejo. La longitud de enlace Ru-Ru en la unidad catiónica [2,265(2) Å] es análoga a la encontrada en el complejo **5** [2,2681(12) Å], la cual es típica para esta clase de compuestos^{4a,39}. Sin embargo, en la unidad aniónica es 2,310(2) Å, más larga que las encontradas en los cloroderivados análogos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ (R = CH₂OEt, Me, C₆H₄-*p*-OMe)^{16,19,43}, siendo solo más corta que la mayor distancia Ru-Ru [2,427(1) Å], hallada en el catión $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{PCy}_3)_2]^+$ cuyo ligando axial PCy₃ posee un gran carácter dador⁴².

La distancia Ru-I [2,875(1) Å] es mayor que en cualquier otro enlace Ru-L_{axial} en complejos de dirrutenio y que en los monoyododerivados descritos anteriormente. Esta longitud de enlace está de acuerdo con la naturaleza del ligando yoduro, que posee un volumen elevado y orbitales de alta energía. La distancia de enlace Ru-O_{axial} en la

unidad catiónica [2,271(7) Å] es similar a la encontrada en **5** [2,262(6) Å] y en otros^{16,19,34,49,50} cationes $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. En general una larga distancia Ru-Ru indica una mayor interacción con el ligando axial. Los datos obtenidos para los compuestos **1(H₂O)·2MeOH** y **21(H₂O)·0,5H₂O** son compatibles con una mayor interacción a medida que disminuye la electronegatividad del halógeno.

La formación de especies catión/anión en unidades de dirrutenio es muy poco frecuente, y solo se conocen dos ejemplos^{16,53} de este tipo de compuestos que presentan unidades catiónicas y aniónicas: $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{HSO}_4)(\text{EtOH})$.

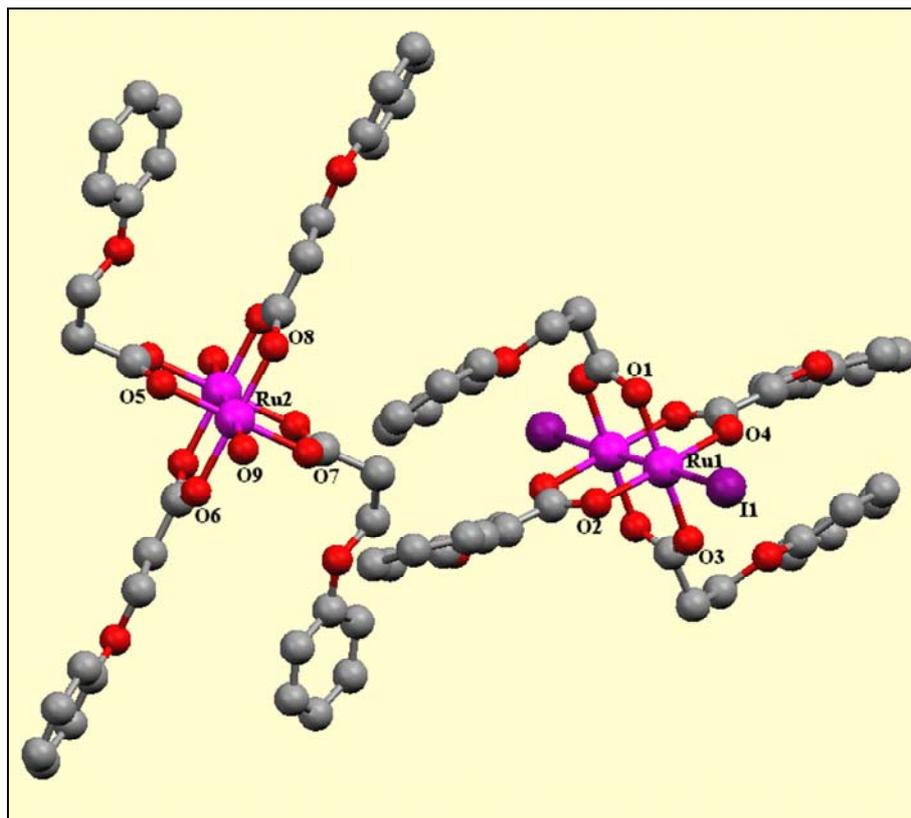


Figura 1.24. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [**21**(H_2O) $\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$]. El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 1.15. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **21**(H_2O) $\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,310(2)	Ru(1)#1-Ru(1)-I(1)	177,56(6)
Ru(1)-I(1)	2,875(1)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,8(2)
Ru(1)-O(1)	2,038(7)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,7(2)
Ru(1)-O(2)	2,028(6)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,3(2)
Ru(1)-O(3)	2,026(7)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,0(2)
Ru(1)-O(4)	2,026(6)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(9)	176,4(2)
Ru(2)-Ru(2)#2	2,265(2)	O(5)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,6(2)
Ru(2)-O(5)	2,026(8)	O(6)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,6(2)
Ru(2)-O(6)	2,025(7)	O(7)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,5(2)
Ru(2)-O(7)	2,002(8)	O(8)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,3(2)
Ru(2)-O(8)	2,017(7)		
Ru(2)-O(9)	2,271(7)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, -y+2, -z+2$

#2 $-x+2, -y+1, -z$

A.2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES Y ORDENAMIENTO SUPRAMOLECULAR

El interés por el estudio de las interacciones en sólidos moleculares ha crecido espectacularmente en los últimos años, no solo a medida que han ido apareciendo nuevas aplicaciones asociadas a estas interacciones, sino también por el desafío que supone encontrar y diseñar nuevas topologías y arquitecturas moleculares.

En la química de la coordinación, el ordenamiento de las redes cristalinas puede inducirse seleccionando cuidadosamente los metales, el entorno de coordinación y el tipo de ligandos, pero muy frecuentemente, factores aparentemente poco importantes, como las interacciones intermoleculares, juegan un papel decisivo en la disposición del sólido. El control del conjunto de factores que regulan estos ordenamientos son un importante desafío en la química supramolecular. En el caso de los compuestos de dirrutenio, las interacciones más estudiadas se producen a través de los iones haluro que dan lugar a diferentes tipos de sólidos, mientras que las intermoleculares han sido muy poco o nada estudiadas en este tipo de especies.

El método más preciso para conocer el tipo de disposición en estado sólido lo constituye la difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, no siempre es posible obtener monocristales del tamaño y la calidad adecuada para la utilización de dicha técnica, por lo que es necesario acudir a otros estudios para dilucidar cuál es el ordenamiento que presentan los halocarboxilatos de dirrutenio(II,III) de los que no se conoce su estructura cristalina. En este caso, resultan de gran ayuda los datos de susceptibilidad magnética a temperatura variable.

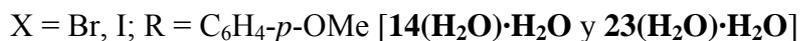
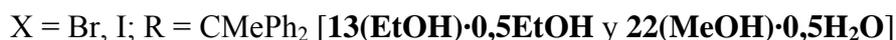
En la Tabla 1.16 se recogen los tipos de ordenamiento en estado sólido encontrados en los halocarboxilatos descritos en este capítulo, así como los cloroderivados publicados previamente con los ligandos carboxilato utilizados.

Tabla 1.16. Tipos de ordenamiento para los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$.

R	X = Cl	X = Br	X = I
CH₂CH₂OPh	dímeros discretos	–	cación/anión
Ph	polímero en zigzag ¹¹⁰	polímero en zigzag	polímero en zigzag
CH₂CH₃	polímero lineal ¹⁹	polímero lineal	polímero lineal
CMePh₂	polímero lineal ²¹	dímeros discretos	dímeros discretos
C₆H₄-<i>p</i>-OMe	polímero en zigzag ¹⁴	dímeros discretos	dímeros discretos

1. Formación de moléculas discretas

La formación de moléculas discretas en estado sólido solo puede determinarse con seguridad a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal. Como hemos mostrado, este tipo de ordenamiento se ha encontrado cuando:



La formación de moléculas dinucleares discretas en los compuestos con el ligando *p*-metoxibenzoato es más sorprendente debido a que los cloroderivados con ligandos arenocarboxilatos, incluyendo a $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}i{p}\text{-OMe})_4$, tienen una estructura polímera. Estos complejos, junto con $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}i{p}\text{-NHCO}^t\text{Bu})_4(i\text{PrOH})$ sintetizado por Takamizawa y col.³² son los primeros ejemplos de halotetraarenocarboxilatos de dirrutenio(II,III) con una disposición en estado sólido no polímera.

La importancia del ligando carboxilato en el ordenamiento de este tipo de compuestos se pone de manifiesto en la estructura de los complejos con $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{OEt}$, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{OMe}$ y $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$. El primer caso¹⁶ presenta un ordenamiento singular, con la presencia de unidades aniónicas y catiónicas junto a cadenas en zigzag. En el segundo caso¹⁸ se observa una estructura polímera, mientras que el último adopta un ordenamiento molecular. Por tanto, pequeñas diferencias estéricas o electrónicas en los

ligandos carboxilato, pueden tener una gran influencia en la disposición de este tipo de especies en estado sólido.

Los datos obtenidos en este capítulo confirman nuestras observaciones previas de que la naturaleza del carboxilato ejerce una influencia muy importante sobre el tipo de ordenamiento. Así, con los ligandos benzoato o propionato, los compuestos son siempre polímeros, mientras que con los ligandos que poseen cadenas ramificadas, como el 2,2-difenilpropionato, o con heteroátomos como el 3-fenoxipropionato o el *p*-metoxibenzoato, se obtienen especies moleculares. Este tipo de ligandos facilita la interacción con los disolventes, aumentando la solubilidad del compuesto, lo que permite la ocupación de la posición axial libre por una molécula de disolvente y favorece la cristalización como molécula discreta.

La naturaleza molecular de los bromo y yododerivados con los ligandos 2,2-difenilpropionato y *p*-metoxibenzoato, y la naturaleza polímera de los correspondientes clorocompuestos, demuestra, sin embargo, que el ligando carboxilato no es el único factor que determina el tipo de ordenamiento. La mayor fortaleza del enlace Ru-Cl respecto de los enlaces Ru-Br y Ru-I, probablemente determina una mayor tendencia a la formación de cadenas en los clorocarboxilatos.

2. Formación de cadenas

En los compuestos polímeros, las unidades de dirrutenio se unen por las posiciones axiales dando cadenas lineales o en zigzag. De este modo, el ordenamiento en estado sólido del bromo y yodocompuesto con el ligando benzoato (**8** y **16**) presenta unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]^+$ conectadas entre sí por iones bromuro y yoduro, respectivamente, dando lugar a cadenas en zigzag. Este tipo de disposición se ha encontrado previamente¹¹⁰ en el análogo de cloro $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$. El ángulo Ru-X-Ru es de 118,1(1) (X = Cl)¹¹⁰, 117,00(3) (X = Br) y 114,246(18)^o (X = I), similares a los encontrados en otros complejos polímeros con cadenas en zigzag^{2-4a,16-18,28}. Además, se observa que el ángulo de enlace va disminuyendo a medida que aumenta el volumen del haluro. El mayor tamaño del ligando axial aumenta la distancia entre los dímeros, por lo

que permite que el ángulo Ru-X-Ru disminuya. En las Figuras 1.25 y 1.26 se muestran los empaquetamientos de estas cadenas en estado sólido. En ambos casos, no se han observado interacciones significativas entre dichas cadenas, distintas a las de van der Waals.

Los derivados con el ligando propionato (**9** y **17**) presentan una estructura polímera, con las unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ unidas entre sí por los ligandos bromuro y yoduro, respectivamente, aunque, en este caso, forman cadenas lineales con un ángulo de enlace Ru-X-Ru de $180,0^\circ$. Este tipo de ordenamiento es el mismo que el observado en el clorocompuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ ¹⁹. En las Figuras 1.27 y 1.28 aparece el ordenamiento de cada una de estas especies. Las interacciones entre cadenas también son por fuerzas de van der Waals.

Como ya se ha comentado, los clorocomplejos de dirrutenio(II,III) con cadenas lineales, presentan un máximo en la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. Este comportamiento es igual para los bromo y yodotetracarboxilatos, como ha quedado confirmado mediante el estudio magnético y estructural de los complejos **9** y **17**. Los compuestos **6**, **7**, **11**, **12**, **15** y **19**, cuya estructura no se ha determinado, presentan un máximo en la susceptibilidad, por lo que las medidas magnéticas indican que también forman cadenas lineales en estado sólido.

En los compuestos **2**, **3** y **20**, la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura muestra, en los tres casos, un hombro, indicativo de un ordenamiento en forma de cadenas lineales con una cantidad apreciable del correspondiente polimorfo en forma de cadenas en zigzag.

Deducir el tipo de ordenamiento en estado sólido de los complejos con acoplamiento antiferromagnético débil no es posible únicamente con los datos de susceptibilidad magnética, sino que es necesario tener en cuenta el resto de técnicas de caracterización. Así, en el caso de los complejos **10** y **18**, cuyos datos de IR, microanálisis elemental y análisis termogravimétrico indican la ausencia de moléculas de disolvente, la disposición más probable es en forma de polímeros en zigzag.

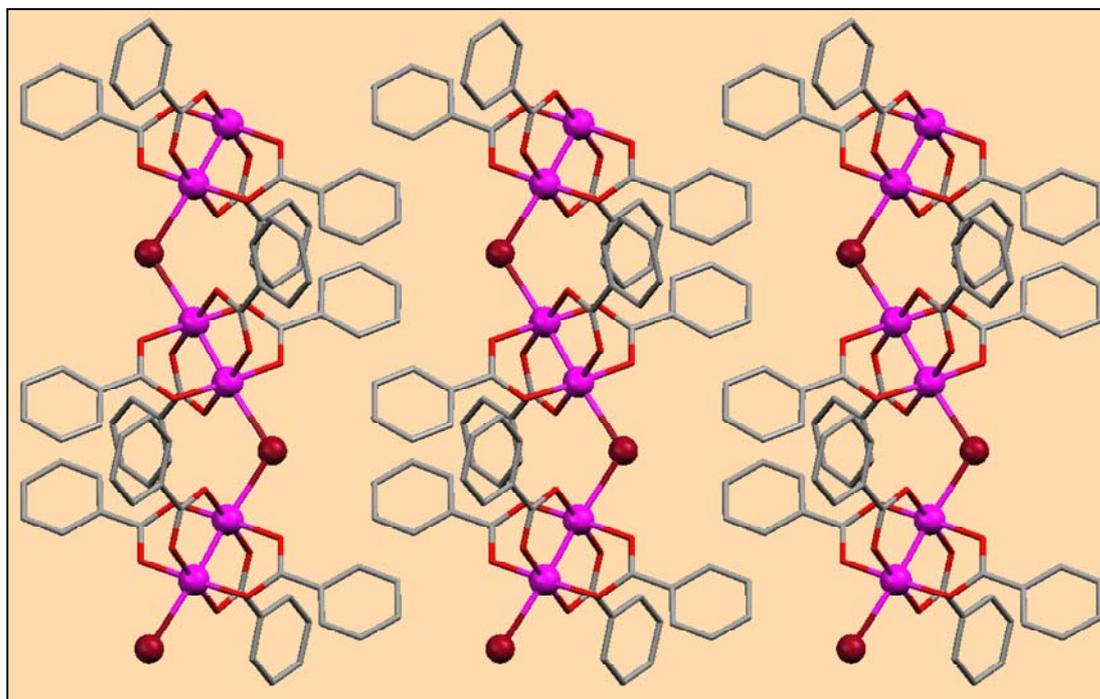


Figura 1.25. Empaquetamiento de las cadenas de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8).

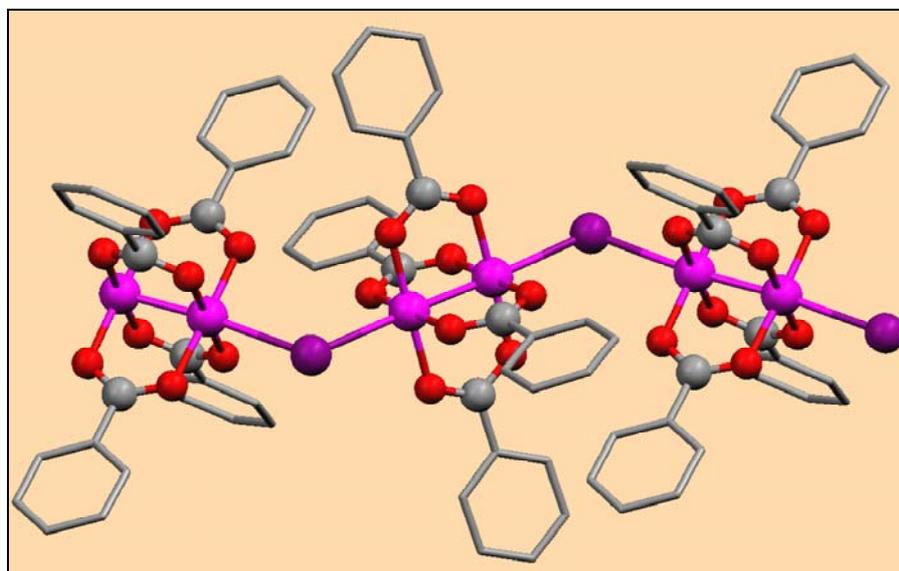


Figura 1.26. Ordenamiento del compuesto $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (16).

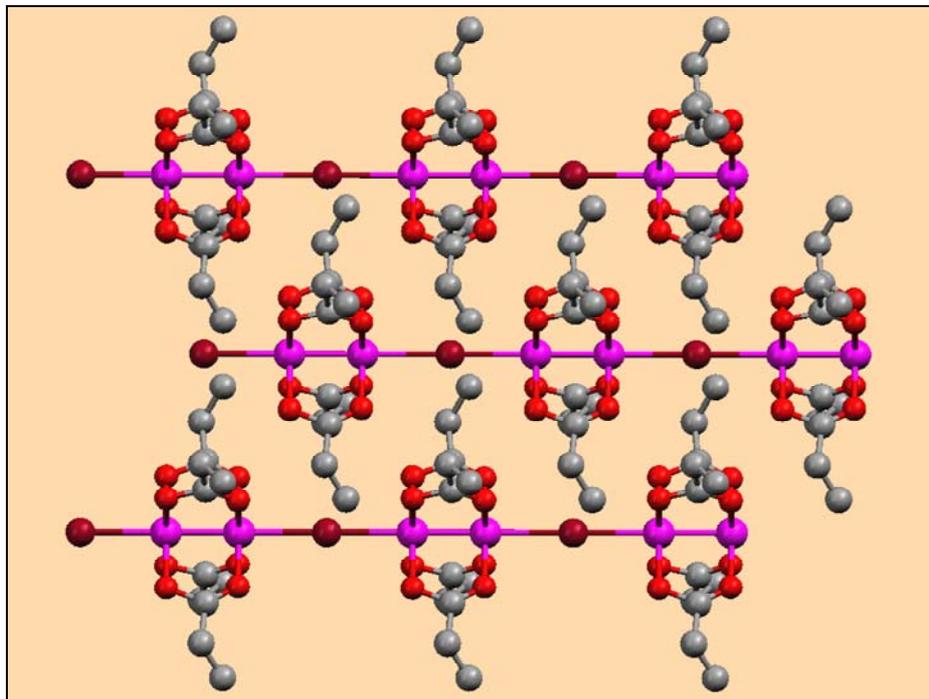


Figura 1.27. Empaquetamiento de las cadenas de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9).

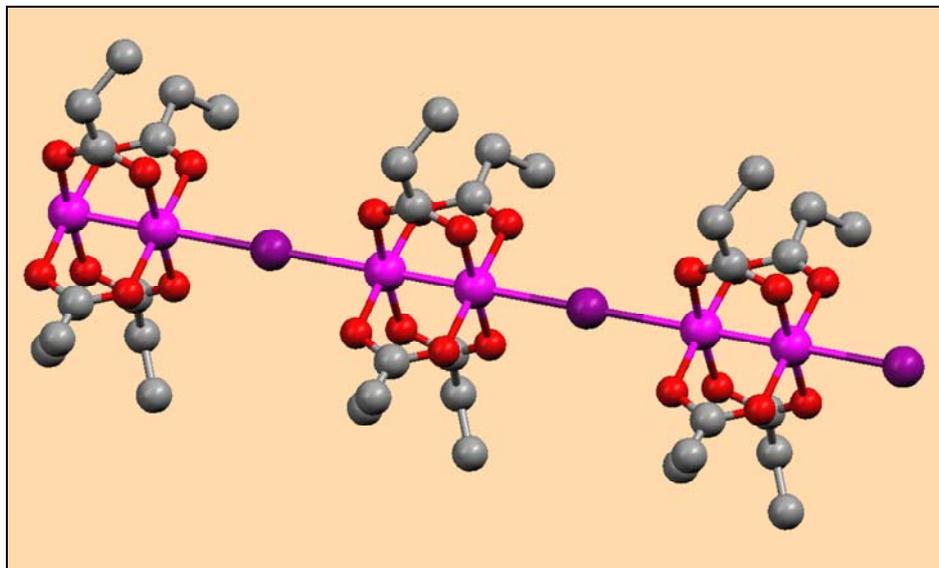


Figura 1.28. Ordenamiento del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (17).

3. Ordenamientos inducidos por enlace de hidrógeno

Los compuestos que forman unidades discretas pueden dar lugar a estructuras supramoleculares a través de interacciones por enlaces de hidrógeno. Como ya se ha descrito, el compuesto **5** está constituido por unidades catiónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y aniónicas BF_4^- . En este caso, las moléculas de agua de las posiciones axiales se unen, por enlace de hidrógeno, a los grupos metoxi de las unidades de dirrutenio vecinas, dando lugar a una red bidimensional. De este modo, el átomo de oxígeno O5 de la molécula de agua está unido a los oxígenos O7 y O6 de dos unidades catiónicas diferentes, siendo las distancias $\text{O}(5)\text{-H}(51)\cdots\text{O}(7)\#3 = 2,702(10) \text{ \AA}$ y $\text{O}(5)\text{-H}(52)\cdots\text{O}(6)\#4 = 2,783(9) \text{ \AA}$. Los ángulos $\text{O}(5)\text{-H}(51)\text{-O}(7)\#3$ y $\text{O}(5)\text{-H}(52)\text{-O}(6)\#4$ son $153,5$ y $174,7^\circ$ respectivamente. Las capas se apilan colocadas en la misma posición, dejando túneles que se ocupan con los aniones BF_4^- . En la Figura 1.29 se muestra una vista del empaquetamiento a lo largo del eje b.

Por otra parte, el derivado del 3-fenoxipropionato **1(H₂O)·2MeOH** forma moléculas discretas. La disposición de este compuesto en estado sólido consiste en unidades $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})$ en las que las posiciones axiales, tanto el cloro como el agua, al estar distribuidas al 50%, se unen por enlace de hidrógeno a una molécula de metanol de cristalización. A su vez, esta molécula se une a otra de metanol, la cual se une a una unidad dimetálica vecina, también por enlace de hidrógeno. De esta manera, dos moléculas de metanol, unidas por enlace de hidrógeno, actúan de puente entre las unidades dinucleares, dando cadenas en zigzag a lo largo del eje c. Las únicas interacciones entre cadenas son por fuerzas de van der Waals. El ordenamiento resultante se muestra en la Figura 1.30.

La estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [**21(H₂O)·0,5H₂O**] se ha descrito como un empaquetamiento de cationes $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y aniones $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]^-$. Además de las interacciones electrostáticas entre ambos iones, existen enlaces de hidrógeno. De este modo, cada molécula de agua de las posiciones axiales de una unidad catiónica presenta

un enlace de hidrógeno con una de agua de cristalización ($d_{O...O} = 2,652 \text{ \AA}$), y otro con el oxígeno de un grupo fenoxi de una unidad aniónica vecina ($d_{O...O} = 2,866 \text{ \AA}$), dando lugar a cadenas en zigzag.

En el yododerivado del 2,2-difenilpropionato [**22(MeOH)·0,5H₂O**], en la mitad de las unidades $Ru_2I(\mu-O_2CCMePh_2)_4(MeOH)$, la molécula de agua de cristalización se encuentra unida, por enlace de hidrógeno, a la molécula de metanol coordinada ($d_{O...O} = 2,522 \text{ \AA}$) y al yoduro ($d_{O...I} = 3,452 \text{ \AA}$) de otra molécula dimetálica, formando cadenas en zigzag. La otra mitad de las unidades interaccionan entre sí y con las cadenas mencionadas solo por fuerzas de van der Waals (Figura 1.31). En el bromo derivado con el mismo carboxilato, **13(EtOH)·0,5EtOH**, no se han podido establecer los enlaces de hidrógeno por la baja calidad del cristal estudiado.

En los complejos moleculares $Ru_2X(\mu-O_2CC_6H_4-p-OMe)_4(H_2O) \cdot H_2O$ [$X = Br$, **14(H₂O)·H₂O** y $X = I$, **23(H₂O)·H₂O**], la molécula de agua de cristalización se encuentra unida, por enlace de hidrógeno, a la de agua coordinada y al ligando haluro de otra molécula dimetálica. Para el bromoderivado, las distancias de estas interacciones son $3,570(2) \text{ \AA}$ para $O(14)-H(14B) \cdots Br(1)$ y $2,731(11) \text{ \AA}$ para $O(9)-H(9A) \cdots O(14)\#1$. Para el compuesto con yodo, la distancia entre los oxígenos de las moléculas de agua es $2,745 \text{ \AA}$, mientras que entre el yodo axial y el oxígeno del agua de cristalización es de $3,573 \text{ \AA}$. En la Figura 1.32 se muestran dichas interacciones para el compuesto con bromo.

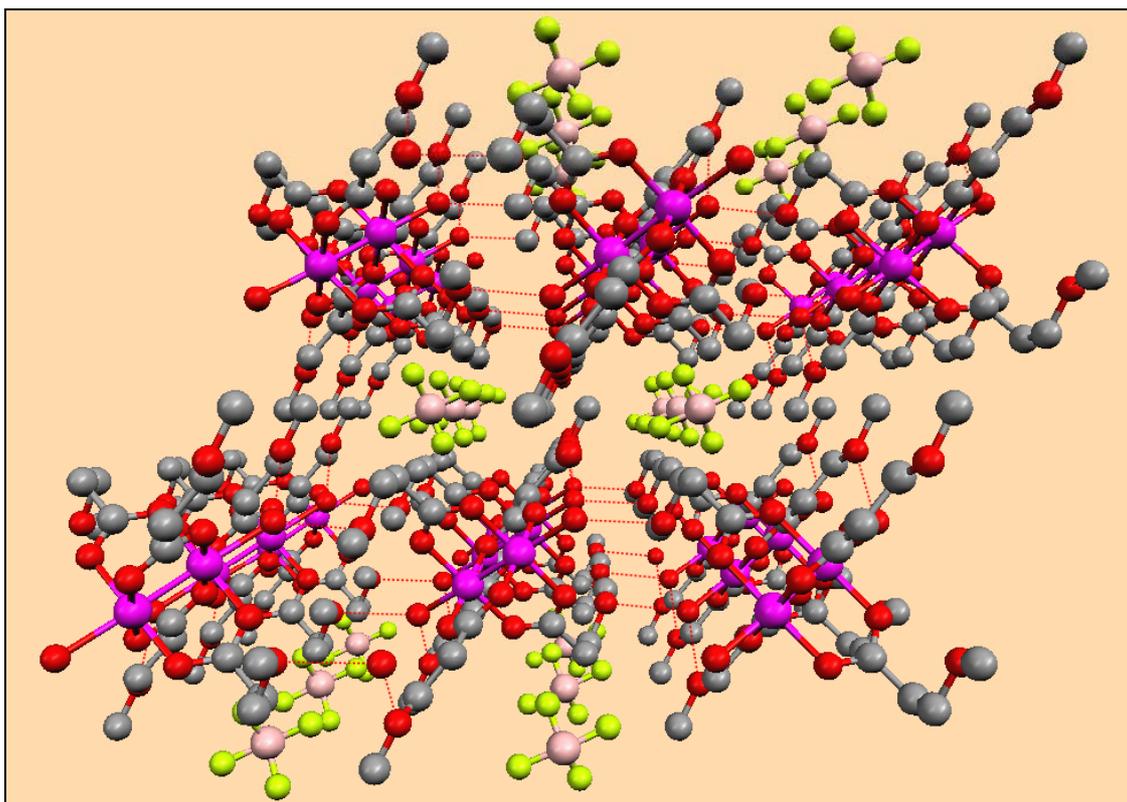


Figura 1.29. Empaquetamiento del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5) a lo largo del eje b.

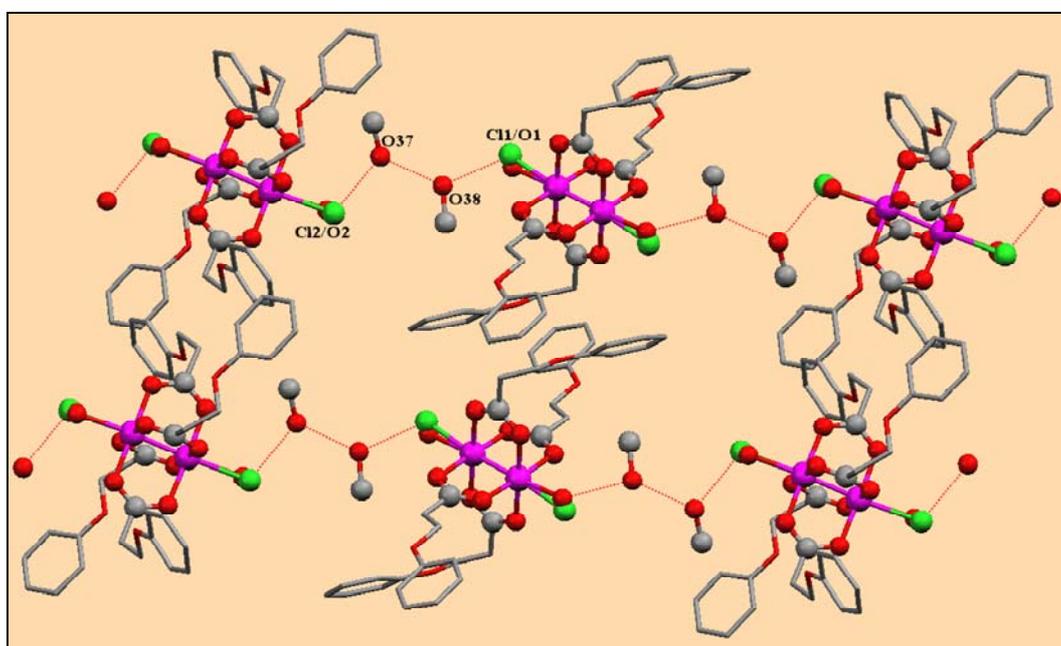


Figura 1.30. Empaquetamiento del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ $[\text{1}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}]$ a lo largo del eje c.

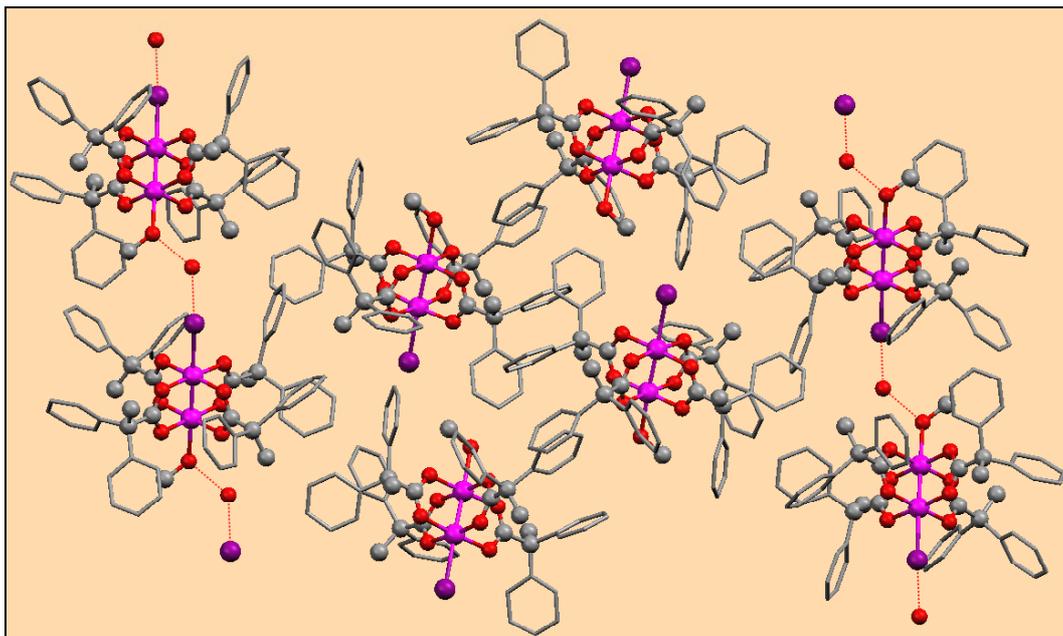


Figura 1.31. Ordenamiento en el estado sólido de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ $[\mathbf{22}(\text{MeOH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$.

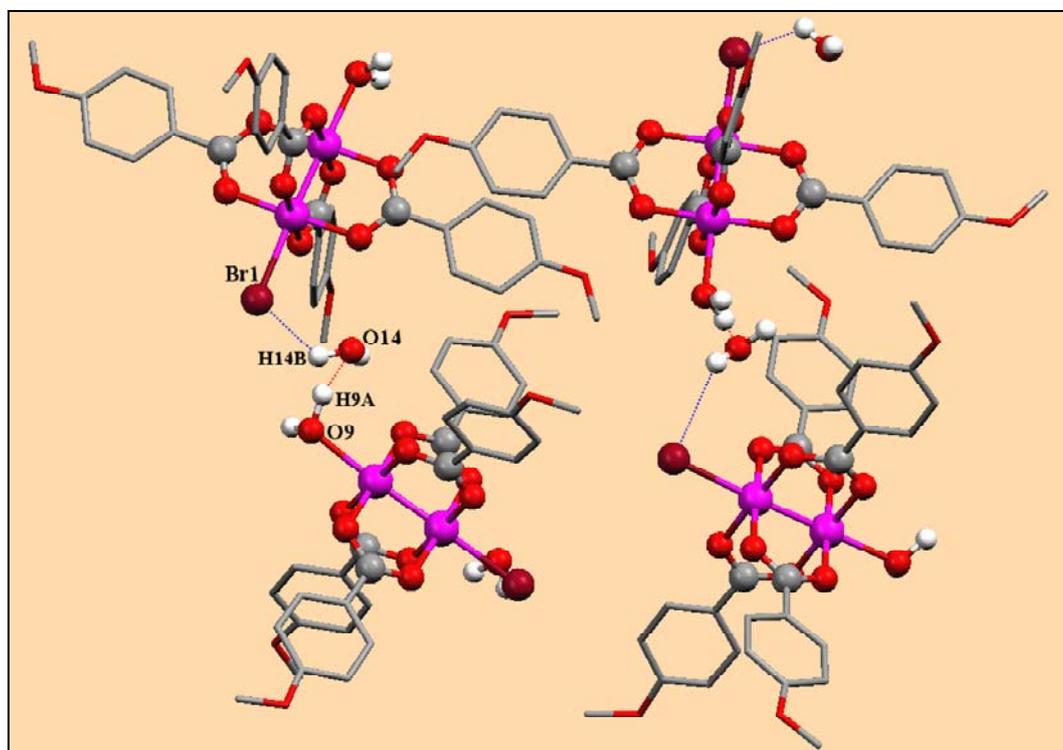


Figura 1.32. Ordenamiento en el estado sólido de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}]$.

A.3. ¿PUEDEN OBTENERSE DIFERENTES ORDENAMIENTOS PARA UN MISMO COMPUESTO $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$?

La variedad de ordenamientos encontrados en función, tanto de la naturaleza del ligando ecuatorial como axial, nos ha llevado a la consideración de si podrían obtenerse distintas disposiciones en estado sólido para un mismo carboxilato y haluro. Un indicio preliminar que sugiere que esto es posible, se obtiene del estudio de los datos de las distancias $\text{Ru-L}_{\text{axial}}$ encontrados por difracción de rayos X. Así, parece existir una correlación entre esta distancia y el tipo de ordenamiento que presentan estas especies de Ru(II)-Ru(III). En la Figura 1.33 se muestra un histograma con la distribución de las distancias Ru-Cl de los monohalotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) cuya estructura ha sido determinada. En azul se muestran los datos correspondientes a los compuestos que forman moléculas discretas, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}$, y en rojo los que forman polímeros, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Como puede observarse, las distancias Ru-Cl en los compuestos polímeros son más largas que las que corresponden a los compuestos moleculares.

Los derivados con una estructura molecular presentan distancias Ru-Cl comprendidas en el intervalo 2,445(6)–2,523(3) Å^(a). Aunque el número de compuestos de este tipo que forman moléculas es pequeño, se observa una cierta tendencia a que las longitudes de enlace Ru-Cl estén en el entorno de 2,48–2,50 Å. Sin embargo, uno de los compuestos, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}^{29}$ [2,523(3) Å], se sitúa en el intervalo 2,52–2,54 Å, en el que hay también distancias Ru-Cl pertenecientes a compuestos polímeros. Las encontradas en los compuestos polímeros están entre 2,5016(6) y 2,587(5) Å. En este caso, en el que las determinaciones estructurales son más abundantes, se encuentra que la mayor parte presenta longitudes de enlace Ru-Cl alrededor de 2,56–2,58 Å. Sin embargo, algunas especies se apartan de esta tendencia general. La distancia más corta encontrada en estos derivados polímeros, 2,5016(6) Å,

^(a) En la parte final de este trabajo, apareció una publicación³² en la que se describe la estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NHCO}^t\text{Bu})_4(^i\text{PrOH})$, cuya distancia Ru-Cl es de 2,539(2) Å, por lo que no se tuvo en cuenta al realizar este estudio y, por tanto, no aparece recogido en el histograma.

correspondiente a $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ ²¹, es similar a las obtenidas para los moleculares.

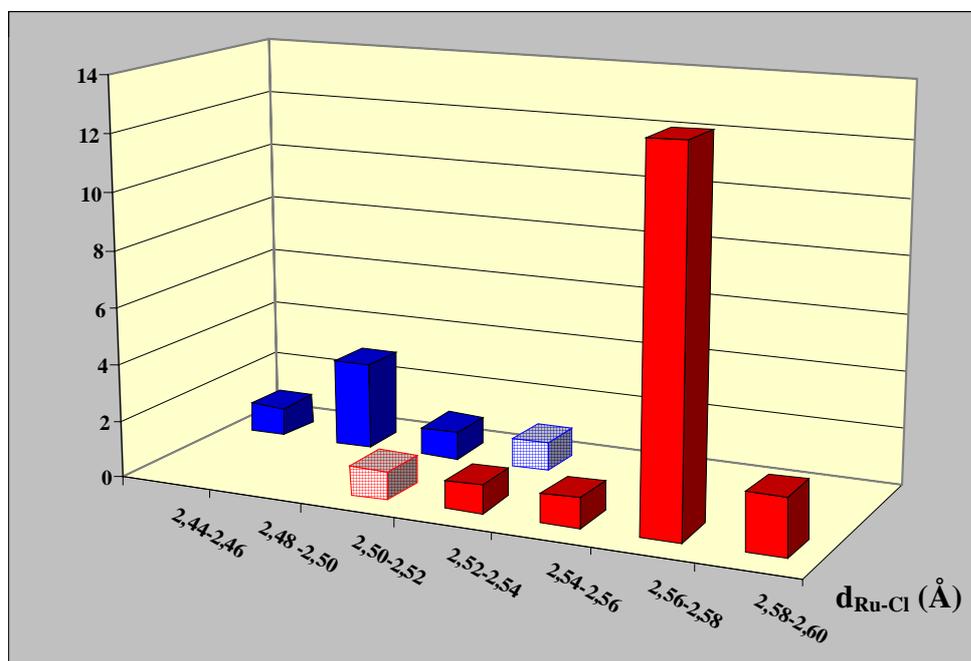


Figura 1.33. Variación de la distancia Ru-Cl en especies polímeras $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ (rojo) y en dímeros discretos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}$ (azul). Señalados con cuadros rojos y azules las correspondientes a las especies $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En consecuencia, la distancia Ru-Cl en el polímero $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ es del mismo orden que la que se encuentra en los compuestos moleculares, lo que sugiere la posibilidad de obtener $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ en forma de dímeros discretos, ya que esto implicaría cambios estructurales mínimos. Este complejo fue sintetizado en metanol/agua por Cotton y col.²¹ y cristalizado en diclorometano/éter de petróleo (40–60 °C), presentando una estructura en cadenas lineales. De acuerdo con esta estructura, la susceptibilidad magnética presenta un máximo a 67 K (Figura 1.34a). Sin embargo, en las medidas magnéticas que hemos realizado sobre este compuesto antes de cristalizar y que corresponde a la composición $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**4(H₂O)**], no se observa este máximo (Figura 1.34b), lo que indica que el complejo se obtiene de metanol/agua en una forma que no presenta cadenas lineales. Los datos de análisis elemental y termogravimétricos muestran que hay una molécula de agua por cada unidad dimetálica, lo que, unido a su solubilidad en disolventes orgánicos, permite suponer una estructura molecular.

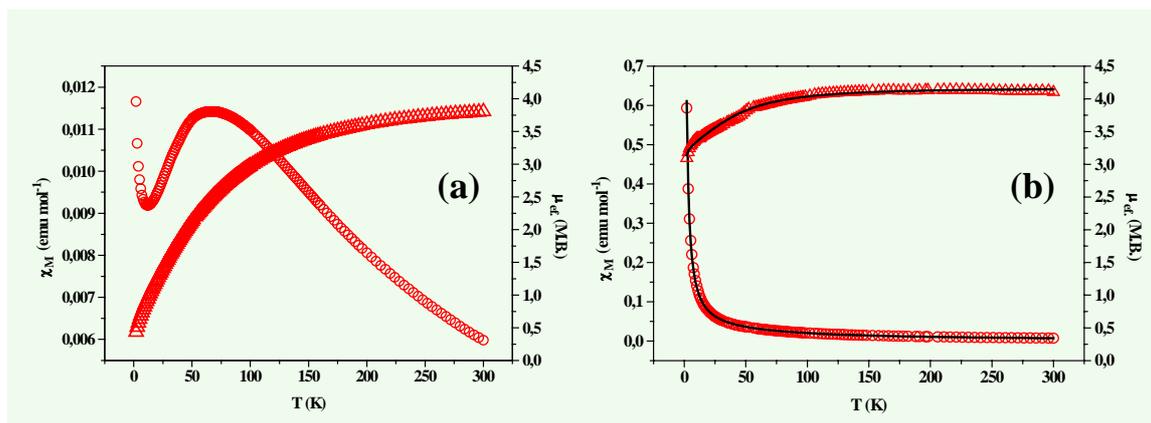


Figura 1.34. Datos magnéticos de $Ru_2Cl(\mu-O_2CCMePh_2)_4$ (a) y de $4(H_2O)$ (b).

La determinación estructural de $4(H_2O)$ cristalizado a partir de una disolución en metanol de los iones $[Ru_2(\mu-O_2CCMePh_2)_4]^+$ y Cl^- , ha confirmado la estructura molecular que nos permite formularlo como $Ru_2Cl(\mu-O_2CCMePh_2)_4(H_2O)$ (Figura 1.35).

La unidad dinuclear tiene dos átomos de rutenio enlazados por cuatro ligandos 2,2-difenilpropionato puente, con las posiciones axiales ocupadas por una molécula de agua y un ligando cloruro. Estas posiciones están repartidas estadísticamente por los átomos de O_{agua} y Cl , con un factor de ocupación del 50%. Aunque los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua no han podido localizarse, la distancia entre los átomos Cl y O_{agua} de moléculas vecinas [3,04(1) Å] sugiere una interacción entre ellas a través de un enlace de hidrógeno, formando cadenas (Figura 1.36). A pesar del diferente ordenamiento respecto a $Ru_2Cl(\mu-O_2CCMePh_2)_4$ (Figura 1.37), todas las distancias, incluida la longitud de enlace $Ru-Cl$ [2,502(4) Å], son muy similares en ambos complejos. En la Tabla 1.18 se recogen las distancia y ángulos de enlaces más característicos de los compuestos $4(H_2O)$ y $Ru_2Cl(\mu-O_2CCMePh_2)_4$ ²¹.

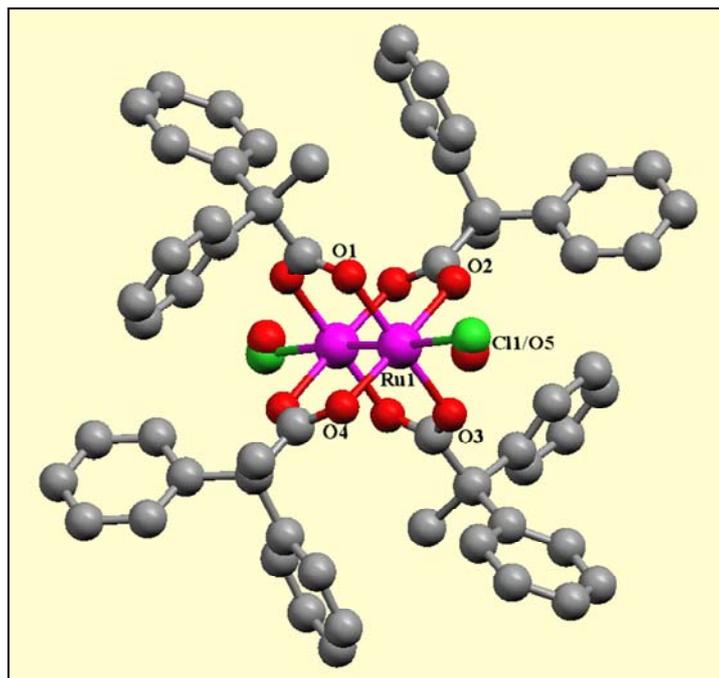


Figura 1.35. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**4(H₂O**)].

Tabla 1.17. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**4(H₂O**)] y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ ²¹.

4(H₂O)		$\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$	
Longitudes de enlace (Å)			
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2844(9)	Ru-Ru'	2,2893(9)
Ru(1)-Cl(1)	2,502(4)	Ru-Cl	2,5016(6)
Ru(1)-O(1)	2,026(4)	Ru-O(1)	2,029(6)
Ru(1)-O(2)	2,022(3)	Ru-O(2)	2,031(5)
Ru(1)-O(3)	2,029(4)		
Ru(1)-O(4)	2,029(3)		
Ru(1)-O(5)	2,37(1)		
Ángulos de enlace (°)			
Ru(1)#1-Ru(1)-Cl(1)	175,49(9)	Ru'-Ru-Cl	180,0(0)
Ru(1)#1-Ru(1)-O(5)	174,9(3)	Ru'-Ru-O(1)	89,6(1)
O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,9(1)	Ru'-Ru-O(2)	88,5(2)
O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,8(1)	Ru-Cl-Ru'	180,0(0)
O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,8(1)		
O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,5(1)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes en **4(H₂O)**:

#1 -x,-y,-z

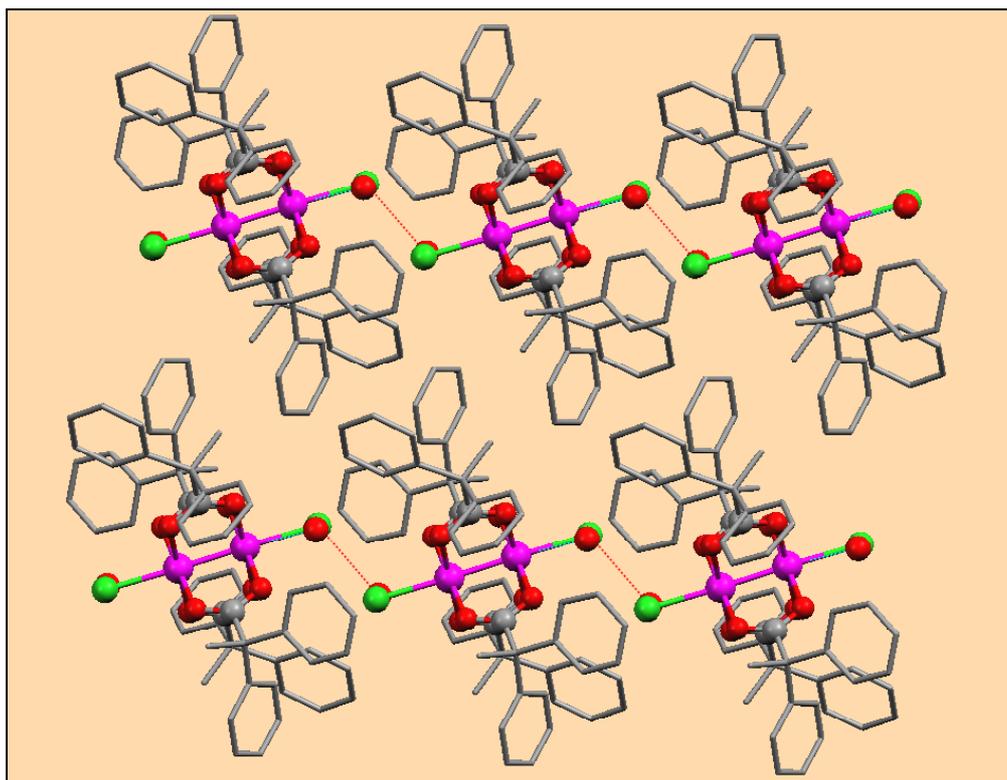


Figura 1.36. Ordenamiento en estado sólido de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [$4(\text{H}_2\text{O})$].

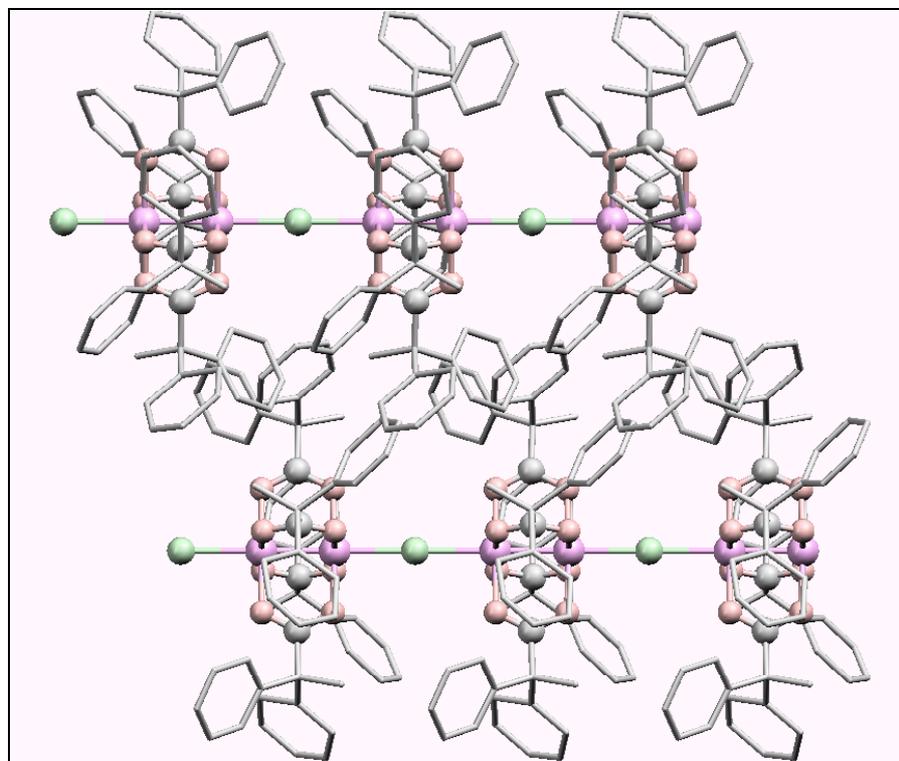


Figura 1.37. Ordenamiento en estado sólido de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ ²¹.

Por otra parte, el compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ posee una longitud de enlace [2,523(3) Å] que, como hemos visto, se sitúa dentro del intervalo correspondiente a los compuestos polímeros, lo que sugiere que también podría dar este tipo de ordenamiento. Este complejo fue sintetizado y cristalizado en thf/éter de petróleo (40–60 °C) por nuestro grupo de investigación²⁹, obteniendo una especie molecular en la que las posiciones axiales de cada unidad dimetálica están ocupadas por un ligando cloruro y una molécula de tetrahidrofurano. Con el objetivo de conseguir una forma polímera de este compuesto, se han llevado a cabo numerosos intentos de obtener monocristales en disolventes poco dados, o en mezcla de ellos en doble fase, para que la posición axial libre no fuera ocupada por disolvente y se favoreciera la formación de cadenas. Sin embargo, todos los intentos han sido infructuosos y únicamente se han conseguido monocristales en disolventes dados como la acetona.

La naturaleza molecular del compuesto cristalizado de acetona, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (**24**), se ha puesto de manifiesto mediante la resolución de la estructura por difracción de rayos X. En este caso cada unidad de dirruténio tiene un ligando cloruro y una molécula de acetona ocupando las posiciones axiales (Figura 1.38). La distancia Ru-Ru [2,2826(5) Å] es ligeramente más larga que la encontrada en $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [2,268(1) Å], mientras que la longitud de enlace Ru-Cl [2,5065(11) Å] es algo más pequeña [2,523(3) Å]. A su vez, estas distancias son del mismo orden que las encontradas en los otros clorotetracarboxilatos de dirruténio(II,III) con naturaleza molecular. El resto de longitudes de enlace son muy similares en ambos complejos, excepto la Ru-O_{axial} [2,414(3) Å en **24** y 2,249(9) Å en $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$]. En la Tabla 1.18 se muestran las principales distancias y ángulos de enlace de estos dos compuestos.

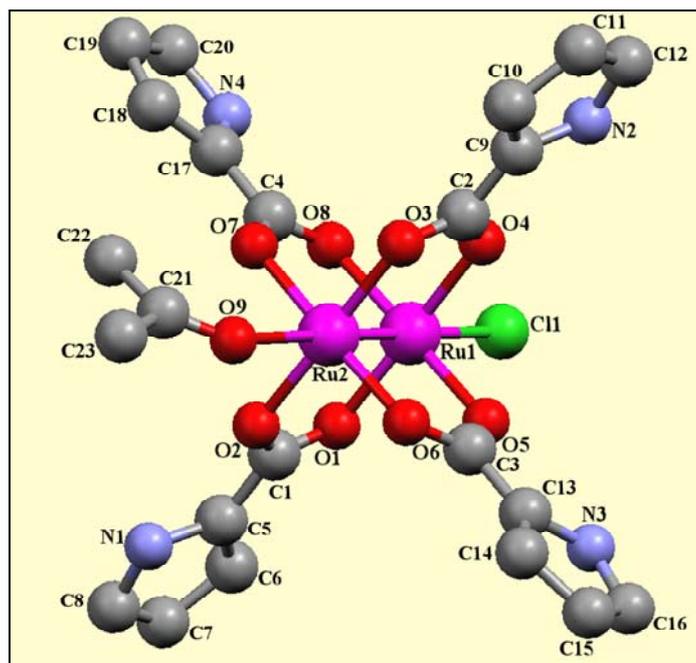


Figura 1.38. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (**24**).

Tabla 1.18. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (**24**) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ²⁹.

24		$\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$	
Longitudes de enlace (Å)			
Ru(1)-Ru(2)	2,2826(5)	Ru(1)-Ru(2)	2,268(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,5065(11)	Ru(1)-Cl	2,523(3)
Ru(1)-O(1)	2,023(3)	Ru(1)-O(1)	2,036(7)
Ru(1)-O(4)	2,025(3)	Ru(1)-O(3)	2,022(7)
Ru(1)-O(5)	2,020(3)	Ru(1)-O(5)	2,029(9)
Ru(1)-O(8)	2,038(3)	Ru(1)-O(7)	2,027(9)
Ru(2)-O(2)	2,009(3)	Ru(2)-O(2)	2,007(7)
Ru(2)-O(3)	2,013(3)	Ru(2)-O(4)	2,005(7)
Ru(2)-O(6)	2,021(3)	Ru(2)-O(6)	2,011(9)
Ru(2)-O(7)	1,993(3)	Ru(2)-O(8)	2,004(9)
Ru(2)-O(9)	2,414(3)	Ru(2)-O(9)	2,249(9)
Ángulos de enlace (°)			
Ru(1)-Ru(2)-O(9)	175,49(8)	Ru(1)-Ru(2)-O(9)	174,8(3)
Ru(2)-Ru(1)-Cl(1)	178,94(3)	Ru(2)-Ru(1)-Cl	173,1(1)
O(1)-Ru(1)-Ru(2)	89,49(8)	Ru(1)-Ru(2)-O(2)	90,6(2)
O(4)-Ru(1)-Ru(2)	88,45(8)	Ru(1)-Ru(2)-O(4)	90,1(2)
O(5)-Ru(1)-Ru(2)	89,06(8)	Ru(1)-Ru(2)-O(6)	90,6(2)
O(8)-Ru(1)-Ru(2)	89,19(8)	Ru(1)-Ru(2)-O(8)	89,8(2)
O(7)-Ru(2)-Ru(1)	89,82(9)	Ru(2)-Ru(1)-O(1)	88,5(2)
O(2)-Ru(2)-Ru(1)	89,47(8)	Ru(2)-Ru(1)-O(3)	88,9(2)
O(3)-Ru(2)-Ru(1)	90,72(8)	Ru(2)-Ru(1)-O(5)	88,8(2)
O(6)-Ru(2)-Ru(1)	89,87(8)	Ru(2)-Ru(1)-O(7)	89,5(2)

En el compuesto **24**, cada unidad dinuclear se une a sus vecinas a través de varios tipos de interacciones intermoleculares, dando lugar a una estructura supramolecular tridimensional, lo que constituye la característica más importante de este compuesto.

En primer lugar se forman enlaces de hidrógeno entre el cloro de una molécula y el nitrógeno del anillo pirrólico de una unidad vecina [Cl(1)-N(1) 3,257 Å]. Al mismo tiempo, el oxígeno de la molécula de acetona de esta unidad se une por enlace de hidrógeno a otro nitrógeno pirrólico de la primera molécula [O(9)-N(2) 2,905 Å], estableciéndose un doble puente. Esta situación se repite en la molécula vecina, por lo que estos enlaces de hidrógeno dan lugar a una cadena en zigzag (Figura 1.39). A su vez, cada unidad dimetálica de esa cadena se une a otra adyacente mediante dos enlaces de hidrógeno entre sus respectivos átomos de cloro y de nitrógeno [Cl(1)-N(3) 3,561(4) Å] de uno de los anillos pirrólicos (Figura 1.40). Se forman, de este modo, *dímeros de dímeros* que se presentan de manera alternada, a derecha e izquierda de la cadena, que, se unen entre sí por estas interacciones. Por tanto, todos los ligandos cloruro poseen dos interacciones: con una se refuerza la unión en la cadena y con la otra se favorece la unión entre las mismas.

Sin embargo, en el sólido también existen interacciones π - π que extienden el carácter supramolecular de esta estructura. Así, dos moléculas adyacentes de una cadena (A y B) y otras dos de la cadena vecina (B y A), presentan un solapamiento entre las nubes π de los anillos pirrólicos ya que estos convergen en el espacio entre cadenas, dando lugar a *tetrámeros ABBA*. En la Figura 1.41 puede verse cómo los dos planos definidos por los anillos pirrólicos de las moléculas B se sitúan de forma paralela, siendo la distancia más corta entre el plano formado por uno de los anillos y los átomos del otro de 3,358(5) Å, correspondiente al C18. Sin embargo, los planos de las moléculas A y B presentan un ángulo de 15,2(3)° y con una distancia más corta interplanar de 3,06(2) Å, correspondiente al C19.

En la Figura 1.42 puede verse el ordenamiento tridimensional en estado sólido de este compuesto, resultado del conjunto de interacciones intermoleculares descritas. Este conjunto de interacciones es distinto del que se observa en el compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en el que se forma una red tridimensional a base, únicamente, de enlaces de hidrógeno.

Por tanto, a pesar de que en este caso no hemos podido aislar una forma polímera, las diferentes interacciones que se producen dan lugar a una entidad supramolecular distinta de la que se obtiene en thf. De cualquier forma, aunque solo se ha conseguido para el 2,2-difenilpropionato, se ha podido demostrar que en igualdad de otros factores, el disolvente puede jugar un papel decisivo en la formación de cadenas polímeras o dímeros discretos.

En resumen, el tipo de ordenamiento que presentan los monohalocarboxilatos depende, principalmente, de la naturaleza del ligando carboxilato y el tipo de halógeno que ocupa la posición axial tiene una influencia menor. En general, con el mismo carboxilato se obtiene la misma disposición en estado sólido independientemente del tipo de haluro. Por ejemplo, con los ligandos benzoato y propionato se obtienen compuestos polímeros, mientras que con el ligando 2,2-difenilpropionato se obtienen compuestos moleculares con cloro, bromo o yodo.

Por último, el disolvente juega también un papel importante, ya que si éste permite interacciones con el compuesto y posee átomos dadores puede formar moléculas, mientras que si es poco coordinante tiende a dar compuestos polímeros. Esto se ha demostrado fehacientemente con el cloroderivado del 2,2-difenilpropionato.

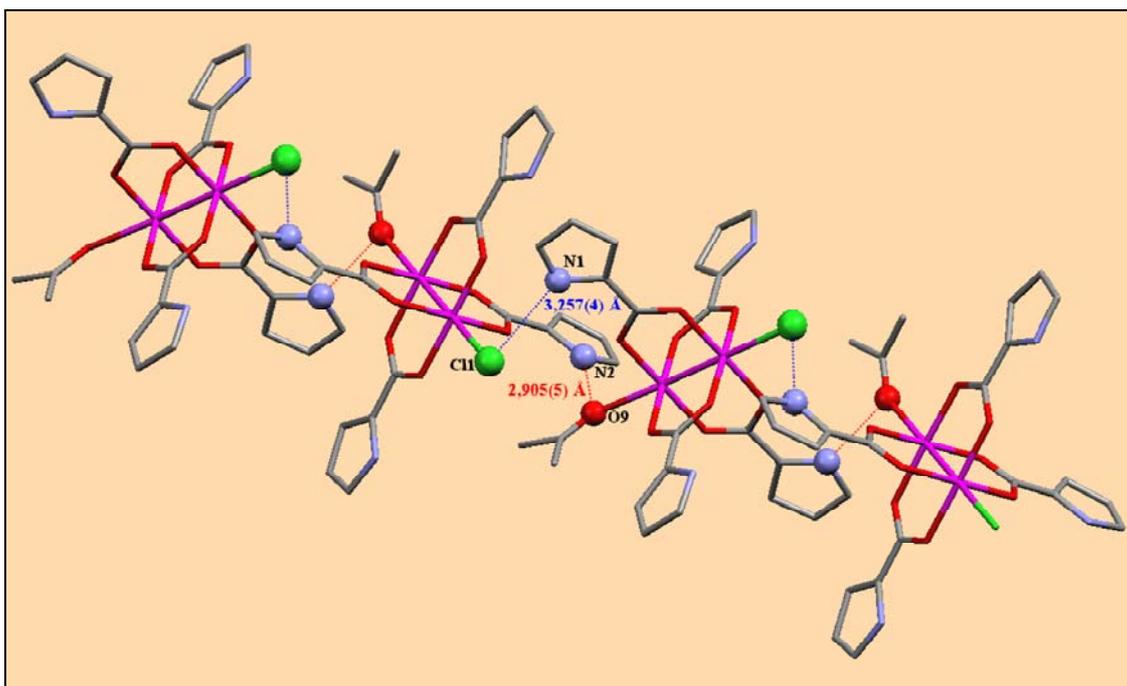


Figura 1.39. Cadenas por enlaces de hidrógeno en $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (**24**).

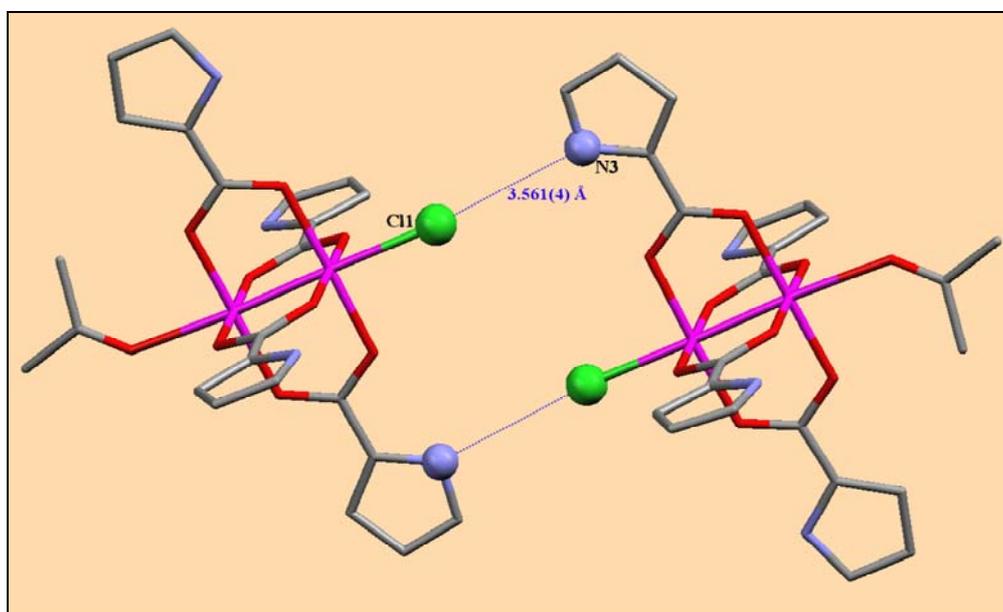


Figura 1.40. Interacciones entre cadenas por enlaces de hidrógeno en **24**.

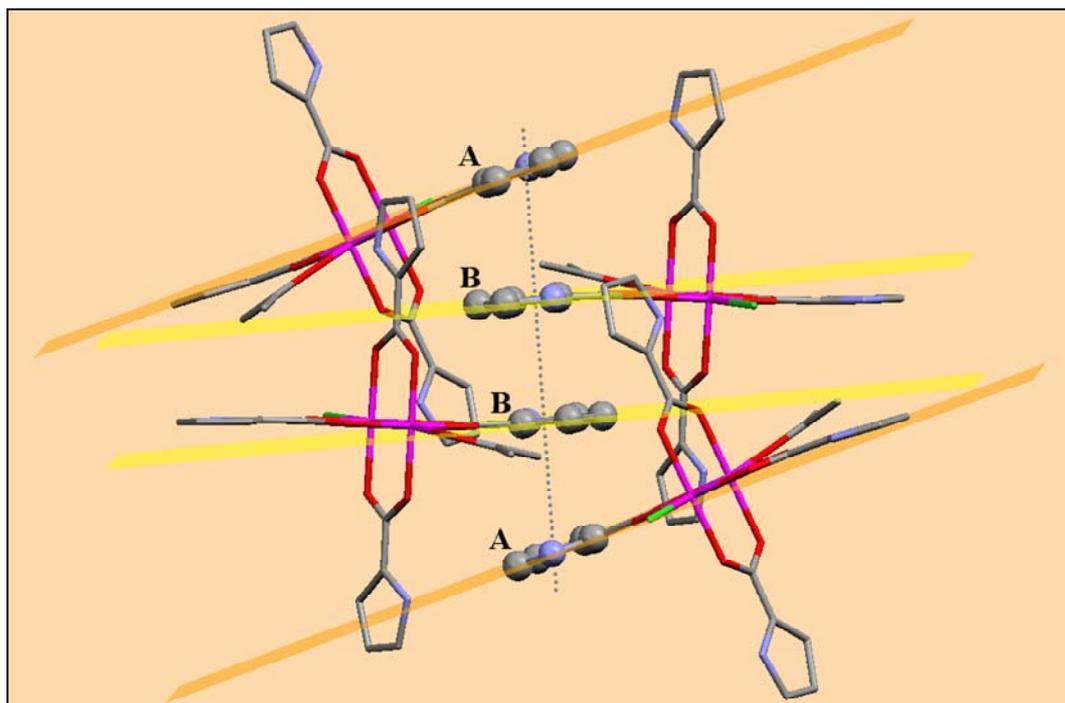


Figura 1.41. Interacciones entre los anillos pirrólicos en 24.

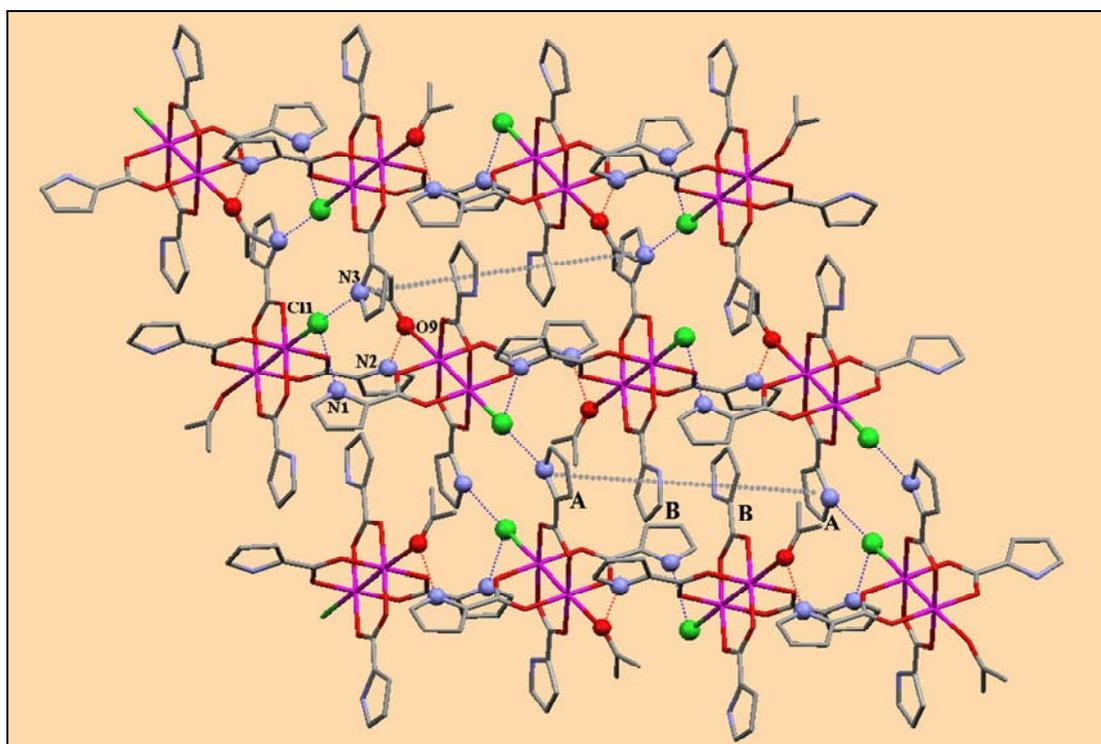


Figura 1.42. Ordenamiento en el estado sólido de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (24).

B. SÍNTESIS Y ESTUDIO DE DIHALOTETRACARBOXILATOS

Como se ha mencionado en los antecedentes bibliográficos, los dihalotetracarboxilatos de rutenio(II,III) han sido muy poco estudiados, y solo se conocen dos compuestos cuya estructura cristalina ha sido descrita¹⁹ y otros dos^{16,43} de estructura más compleja que contienen unidades $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$, en contraste con el elevado número de monoclorocarboxilatos conocidos. Tampoco se ha descrito ningún procedimiento general que pueda utilizarse para la preparación de este tipo de especies. En este capítulo se describen dos vías de síntesis para la obtención de los dihaloderivados, así como las propiedades y caracterización estructural de los compuestos sintetizados.

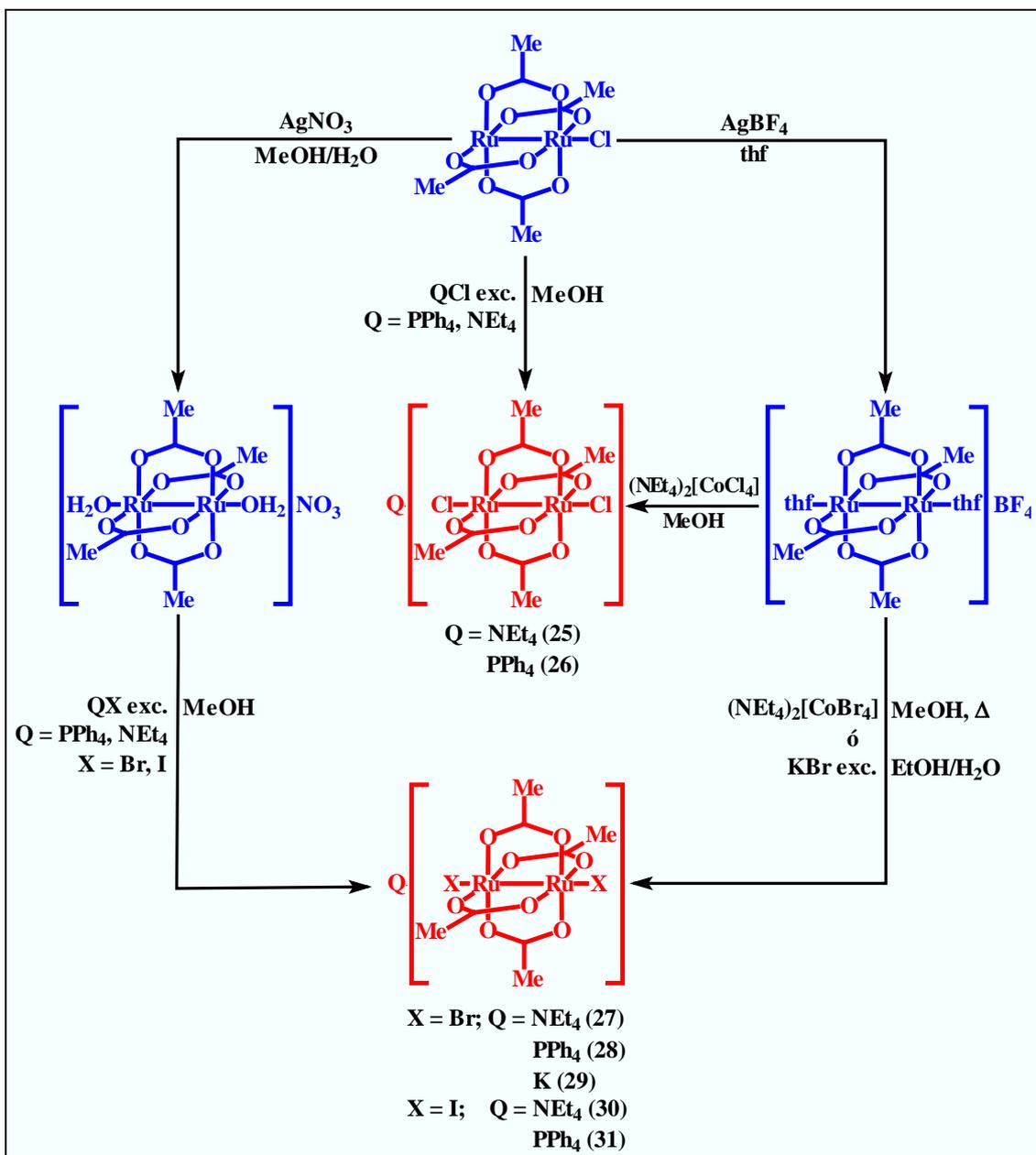
1. Síntesis y propiedades

La síntesis de los diclorocompuestos $[\text{Q}[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]]$ [$\text{Q} = \text{NEt}_4$ (**25**), PPh_4 (**26**)] se ha llevado a cabo por reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ con exceso de QCl en metanol. Para la preparación de los bromo y yododerivados $[\text{Q}[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]]$ [$\text{Q} = \text{NEt}_4$ (**27**), PPh_4 (**28**), K (**29**)] y $[\text{Q}[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]]$ [$\text{Q} = \text{NEt}_4$ (**30**), PPh_4 (**31**)] es necesaria la eliminación del ligando cloruro de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ con sales de plata, AgBF_4 o AgNO_3 , y posterior reacción con exceso de QX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Un resumen de las vías de síntesis de estas especies aparece en el Esquema 1.4.

El compuesto **29** es el único ejemplo en el que hemos conseguido cristalizar un dihalocarboxilato con un catión alcalino como contraión. Su preparación se ha realizado utilizando KBr , aunque se ha obtenido en un rendimiento muy bajo (7 %). Como se ha indicado en el capítulo anterior sobre monohalocarboxilatos, la adición de un exceso de KX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sobre una disolución de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}_2]\text{BF}_4$ da lugar a la precipitación de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Por ello, la disolución contiene pequeñas cantidades del ión $[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ y el compuesto **29** se aísla en bajo rendimiento.

Un método alternativo lo constituye la reacción de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{BF}_4$ con $(\text{NEt}_4)_2[\text{CoX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Esta reacción se llevó a cabo con el propósito de sintetizar

especies heterometálicas del tipo $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4][\text{CoX}_4]$ o $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2[\text{CoX}_4]$, pero sin embargo, en lugar de ello, se produce la ruptura de los enlaces Co-X y la formación de los dihalocomplejos $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ [X = Cl (25), Br (27)].



Esquema 1.4. Vías de síntesis de dihalotetraacetatos de dirutenio(II,III).

Por tanto, para la síntesis de los dicloroderivados no es necesaria la eliminación del cloro axial del complejo de partida $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$. Sin embargo, la formación de monocristales se ha conseguido, únicamente, dejando difundir una

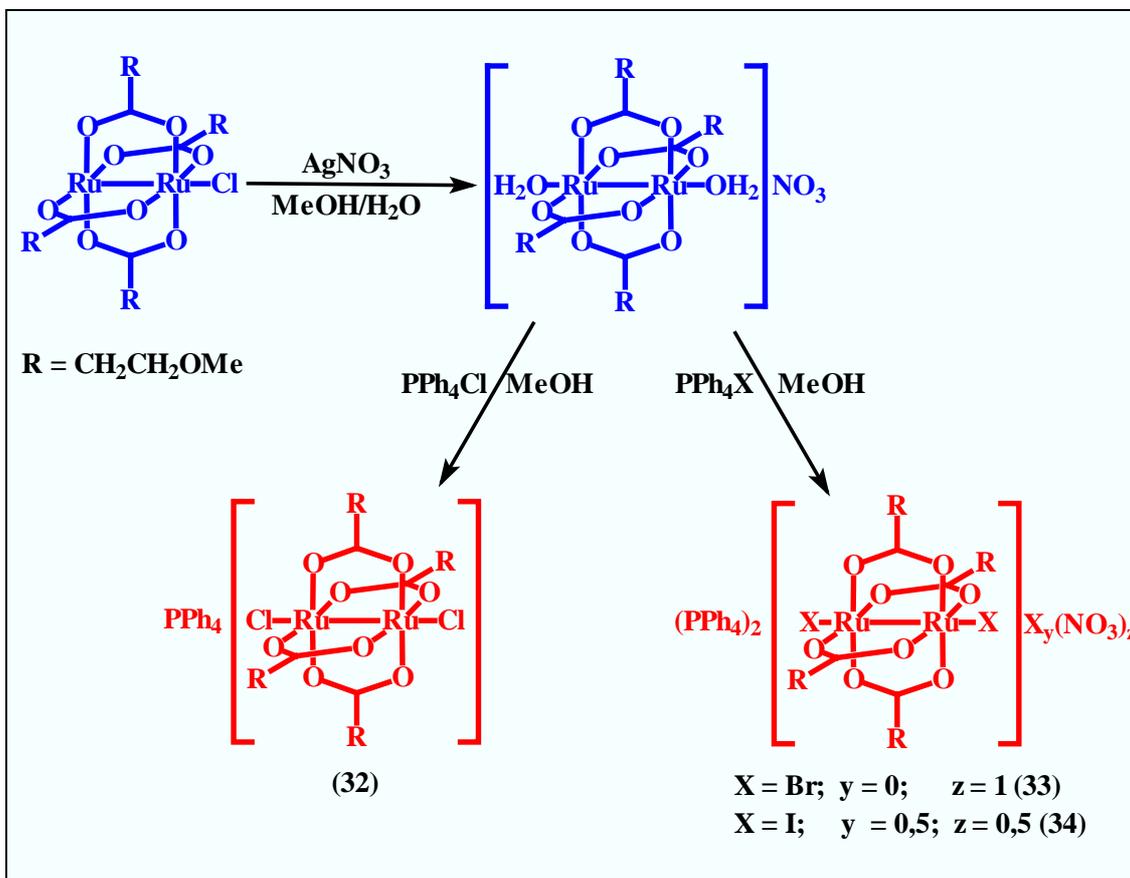
disolución que contiene el ion $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{MeOH})_2]^+$ y otra de QCl ($\text{Q} = \text{NEt}_4$, PPh_4) también en metanol. Los cristales de los bromo y yododerivados se han preparado de manera similar. Los cristales también se forman en la reacción con $[\text{CoX}_4]^{2-}$, ya que este compuesto va liberando lentamente el haluro.

En el caso de los derivados con el ligando 3-metoxipropionato, el tratamiento de una disolución en metanol de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ con una acuosa de AgNO_3 da lugar a una disolución rojiza que contiene $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$. La adición de un exceso de PPh_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) conduce a la formación de los correspondientes dihalotetra(3-metoxipropionato)dirrutenio(II,III). La especie $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ (**32**) cristaliza por difusión lenta de éter etílico sobre una disolución de dicho compuesto en cloroformo, mientras que $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4](\text{NO}_3)$ (**33**) y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]\text{I}_{0,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ (**34**) cristalizan, tras varios días, por difusión lenta de éter de petróleo (40–60 °C) en una disolución en diclorometano del compuesto correspondiente. En estos dos últimos casos, los complejos de dirrutenio co-cristalizan junto a PPh_4NO_3 y $\text{PPh}_4\text{I}_{0,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$, respectivamente, lo que da lugar a la formación de sales dobles (Esquema 1.5). La presencia de estas sales podría indicar una mayor facilidad para el empaquetamiento cuando están presentes estos iones, ya que los complejos $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ y $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ no se han podido cristalizar sin iones nitrato.

Por el mismo procedimiento se han sintetizado los compuestos $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]$ (**35**) y $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (**36**) que cristalizan como sales simples.

La preparación de los dihalocompuestos descritos en este capítulo demuestra que también el contraión tiene influencia sobre el tipo de ordenamiento de los tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III). Así, por ejemplo, cuando a una disolución de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{EtOH})_2]^+$ en etanol se le añade KX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) en agua, se produce la precipitación del monohaloderivado correspondiente, mientras que si se le adiciona QX

(Q = PPh₄, NEt₄; X = Cl, Br, I), no se produce la precipitación y de la disolución cristaliza el dihaloderivado.



Esquema 1.5. Vías de síntesis de complejos con unidades $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]^\pm$ (X = Cl, Br, I).

Todos estos compuestos son térmicamente estables y pueden ser manipulados al aire durante largos periodos de tiempo sin que se produzca una descomposición apreciable. Son solubles en disolventes orgánicos polares como metanol, diclorometano, acetona, etc, pero insolubles en apolares como tolueno, hexano o éter de petróleo. Las especies cuyo catión es tetrafenilfosfonio presentan una mayor solubilidad que los análogos con tetraetilamonio.

Las medidas de conductividad de los complejos **25–31** en acetona (99–138 $\text{mho}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) y acetonitrilo (126–160 $\text{mho}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) indican que estos complejos son electrolitos 1:1. Sin embargo, la conductividad en metanol es mayor que

la que corresponde a electrolitos 1:1 ($232\text{--}280 \text{ mho}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) lo que implica la disociación de los ligandos haluro axiales.

Los espectros infrarrojos de todos los compuestos muestran, en la zona de tensión COO, las bandas antisimétrica y simétrica típicas del grupo carboxilato puente, junto a las características de la cadena alquílica correspondiente. También se observan las vibraciones propias de los cationes NEt_4^+ o PPh_4^+ . Los complejos que forman sales dobles, **33** y **34**, exhiben bandas asignadas al anión nitrato que aparecen a 1358 y 1361 cm^{-1} , respectivamente.

Los espectros de masas realizados utilizando la ionización por electrospray (ESI+), muestran un pico base correspondiente a los cationes NEt_4^+ o PPh_4^+ . También se observa una señal debida al catión $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ y, a veces, a $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$. En ESI- no aparecen los picos correspondientes a $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$.

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable dan valores de momento magnético a temperatura ambiente comprendidos entre $3,70$ y $4,16 \text{ M.B.}$, que corresponden a la presencia de tres electrones desapareados por unidad dímera. Al igual que los monohalocarboxilatos de dirrutenio(II,III), la susceptibilidad magnética molar de estos compuestos, aumenta de manera continua al disminuir la temperatura mientras que el momento magnético muestra un decrecimiento. El ajuste de estos datos magnéticos se realiza de manera satisfactoria utilizando la aproximación del campo molecular indicada en el capítulo anterior. Los parámetros calculados en dicho ajuste se muestran en la Tabla 1.19.

Como puede observarse, los valores de acoplamiento antiferromagnético, zJ , comprendidos entre $-0,01$ y $-0,10 \text{ cm}^{-1}$, son prácticamente despreciables, lo que está de acuerdo con la presencia de unidades dimetálicas aniónicas aisladas. La ausencia de interacciones directas o por enlace de hidrógeno entre las unidades rutenio-rutenio, indica que estos bajos valores de zJ se deben a acoplamientos antiferromagnéticos a través del campo. El resto de parámetros calculados son similares a los obtenidos para otras especies de Ru(II)-Ru(III).

Tabla 1.19. Parámetros calculados en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura de los compuestos Q[Ru₂X₂(μ-O₂CR)₄].

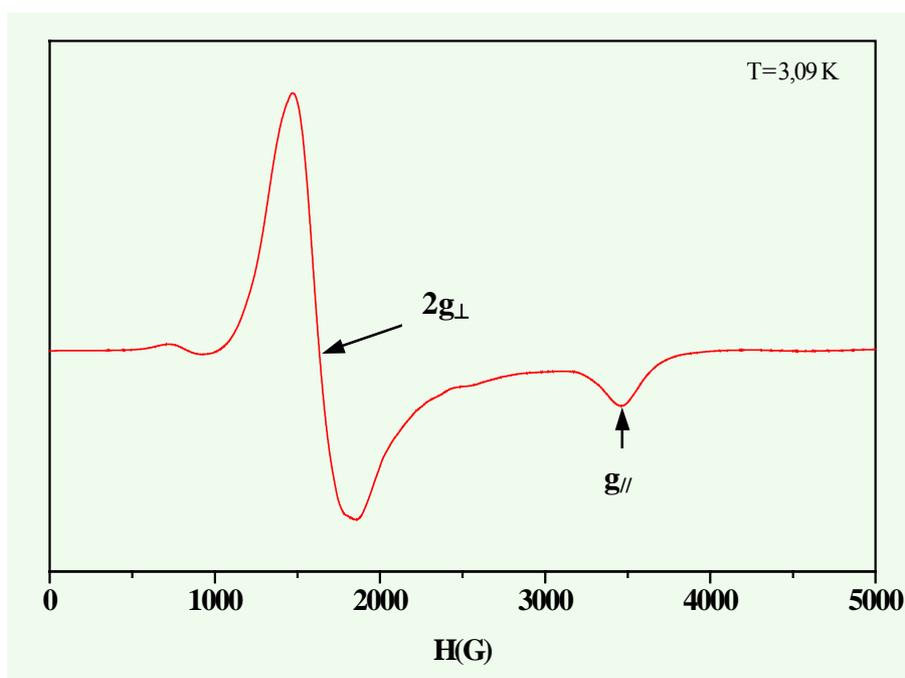
Compuesto	g	D (cm ⁻¹)	zJ (cm ⁻¹)	TIP (mL/mol)	P (%)	^a σ ²
25	2,10	61,44	-0,02	1,13 10 ⁻⁴	<10 ⁻⁶	1,51 10 ⁻⁵
26	2,28	70,86	-0,10	6,97 10 ⁻⁴	0,21	2,18 10 ⁻⁵
27	2,11	74,63	-0,04	2,58 10 ⁻⁴	<10 ⁻⁶	1,09 10 ⁻⁵
28	2,21	64,78	-0,10	<10 ⁻⁶	0,16	2,50 10 ⁻⁵
30	2,02	66,42	-0,05	<10 ⁻⁶	0,03	4,72 10 ⁻⁵
31	2,29	75,02	-0,08	<10 ⁻⁶	0,22	3,66 10 ⁻⁵
32	2,09	50,03	-0,01	<10 ⁻⁶	2,67 10 ⁻³	8,46 10 ⁻⁵
33	2,10	50,60	-0,03	5,3 10 ⁻⁴	<10 ⁻³	1,97 10 ⁻⁴
34	2,13	50,00	-0,08	<10 ⁻⁶	0,10	3,39 10 ⁻⁴

$$^a \sigma^2 = \frac{\sum(\mu_{\text{eff. calc.}} - \mu_{\text{eff. exp.}})^2}{\sum \mu_{\text{eff. exp.}}^2}$$

Se han realizado espectros EPR a los compuestos NEt₄[Ru₂X₂(μ-O₂CCH₃)₄] [X = Cl (**25**), Br (**27**), I (**30**)] utilizando la banda X. Al igual que ocurre en los monohalotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) comentados anteriormente, estas especies no presentan señal a temperatura ambiente y solo a muy bajas se ven con una fuerte intensidad. Estos espectros son similares a los observados para los compuestos con el ligando 2,2-difenilpropionato [**13**(H₂O) y **22**(H₂O)], con una señal muy intensa, correspondiente a 2g_⊥, comprendida en el intervalo 1631–1683 G, y otra más débil, correspondiente a g_{//}, que aparece entre 3094 y 3463 G. En la Tabla 1.20 se presentan los valores de 2g_⊥, g_{//} y g_{media}, junto con los valores de g obtenidos mediante el ajuste de los datos magnéticos (g_{mag.}), mientras que en la Figura 1.43 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro EPR del compuesto NEt₄[Ru₂Br₂(μ-O₂CCH₃)₄] (**27**) a 3,09 K. Además de las dos señales principales, en este espectro puede observarse un pequeño máximo a 730 G y un hombro a unos 2500 G que podrían deberse a un desdoblamiento hiperfino. El complejo **25** también presenta un máximo y un mínimo poco intensos a 860 y 2400 G, respectivamente. Sin embargo en el espectro de **30** no aparece este desdoblamiento.

Tabla 1.20. Valores de g obtenidos mediante espectroscopia EPR y ajuste matemático de los datos magnéticos de los compuestos $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$.

Compuesto	$2g_{\perp}$	$g_{//}$	g_{media}	$g_{\text{mag.}}$
25	4,02	1,96	1,99	2,10
27	4,06	2,19	2,08	2,11
30	4,15	1,96	2,04	2,00

**Figura 1.43.** Espectro EPR del compuesto $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**27**).

2. Determinación estructural por difracción de rayos X

2.1. Estructuras cristalinas de los complejos $\text{Q}[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Las estructuras de los compuestos $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**25**), $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**26**), $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**27**), $\text{K}[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**29**) y $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**31**) se han determinado por difracción de rayos X de monocristal. En las Figuras 1.43–1.47 se muestran dichas estructuras y en las Tablas 1.21–1.25 se presenta una selección de las distancias y ángulos de enlace más característicos. En todos los casos, la unidad aniónica está formada por dos átomos de rutenio unidos por cuatro ligandos acetato puente, mientras que las dos posiciones

axiales están ocupadas por dos ligandos haluro. Los cationes son NEt_4^+ para **25** y **27**, PPh_4^+ para **26** y **31** y K^+ para **29**.

Las longitudes de enlace Ru-Ru para **25**, **26**, **27** y **29** son 2,3069(8), 2,3088(6), 2,2999(16) y 2,2956(5) Å, respectivamente, mientras que para **31** son 2,312(3) y 2,311(3) Å. Las distancias metal-metal en estos dihalocomplejos son ligeramente más largas que las observadas en aquellas que tienen un ordenamiento polímero $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_n$ ^{13,19,20} [2,267(1)–2,287(2) Å] (Tabla 1.26). Esta tendencia está de acuerdo con lo observado en $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})$ ¹⁶, donde hay presentes unidades aniónicas [$d_{\text{Ru-Ru}} = 2,294(2)$ Å] y cadenas [2,277(1) Å] en el mismo cristal. Las distancias intermetálicas en el compuesto **31** son las más largas encontradas para este tipo de complejos y similares a la que presenta la unidad aniónica de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [**21(H₂O)**·**0,5H₂O**].

Por otro lado, la distancia Ru-X varía con el tipo de haluro. Así, para los cloroderivados son 2,5396(15) (**25**) y 2,5627(10) (**26**) Å, mientras que para X = Br son 2,6763(14) (**27**) y 2,6779(4) (**29**) Å, y 2,897(2) y 2,893(2) (**31**) Å para el yododerivado. Como era de esperar, la distancia Ru-X aumenta al pasar del cloro al yodo.

La comparación de las distancias Ru-Cl entre $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ y $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$ cuando R = CH₃, CH₂OEt y C₆H₄-*p*-OMe, puede efectuarse debido a que se conocen las estructuras de las mono y dihalo con el mismo ligando carboxilato (Tabla 1.26). En estos casos, la distancia metal-cloro es ligeramente mayor en las disposiciones polímeras que en las unidades aniónicas. Esta variación es la que cabría esperar, ya que en los derivados $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ el ligando haluro actúa de puente entre dos unidades dimeras, alargando la distancia Ru-X. Esta tendencia también queda ilustrada con las distancias Ru-Cl en $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4]_n$ [2,563(2) y 2,558(2) Å] y $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4]^-$ [2,499(2) Å]¹⁶ presentes en el mismo cristal. Como ya se ha comentado, la distancia Ru-Ru en los dihaloderivados es ligeramente más larga que la observada en moléculas discretas dinucleares $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$, o en ordenamientos polímeros $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$. Este alargamiento del enlace Ru-Ru es concordante con

una mayor fortaleza del enlace Ru-X en los dihaloderivados. Como es bien sabido, el enlace σ M-M tiene un carácter mayoritario dz^2 , aunque tiene también participación del orbital p_z . Como este orbital p_z se utiliza principalmente en el enlace con el ligando axial, la mayor fortaleza del enlace Ru-X origina un debilitamiento del enlace Ru-Ru. En consecuencia, cuanto más se acorte el enlace Ru-X, más se alargará el enlace metal-metal.

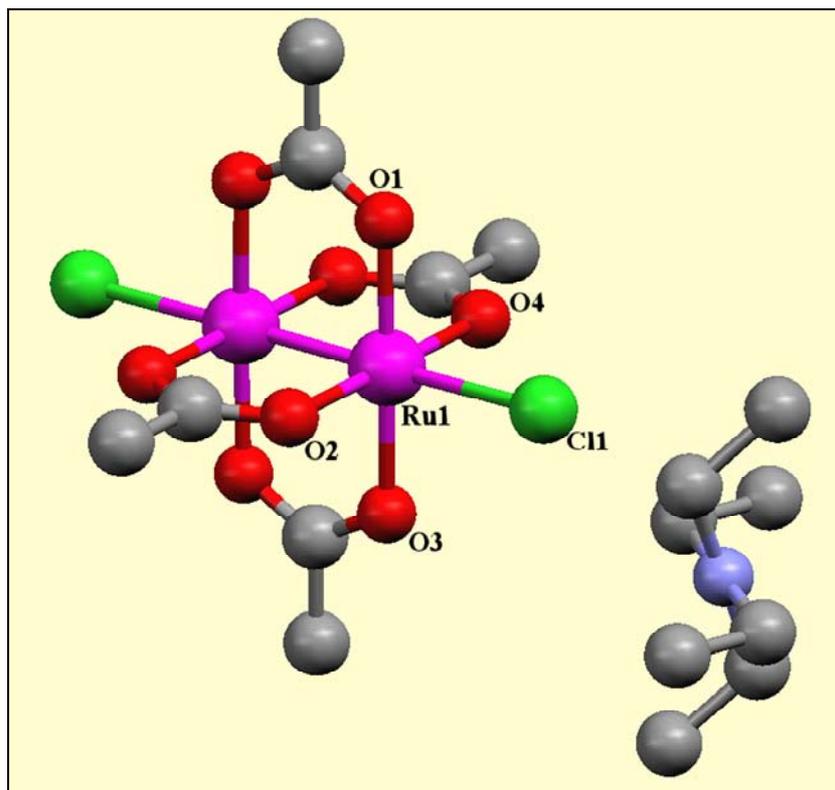


Figura 1.44. Estructura cristalina de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**25**).

Tabla 1.21. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **25**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,3069(8)	Ru(1)#1-Ru(1)-Cl(1)	177,29(4)
Ru(1)-Cl(1)	2,5396(15)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,52(12)
Ru(1)-O(1)	2,027(4)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,60(12)
Ru(1)-O(2)	2,031(4)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,49(12)
Ru(1)-O(3)	2,031(4)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	92,60(12)
Ru(1)-O(4)	2,028(4)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z$

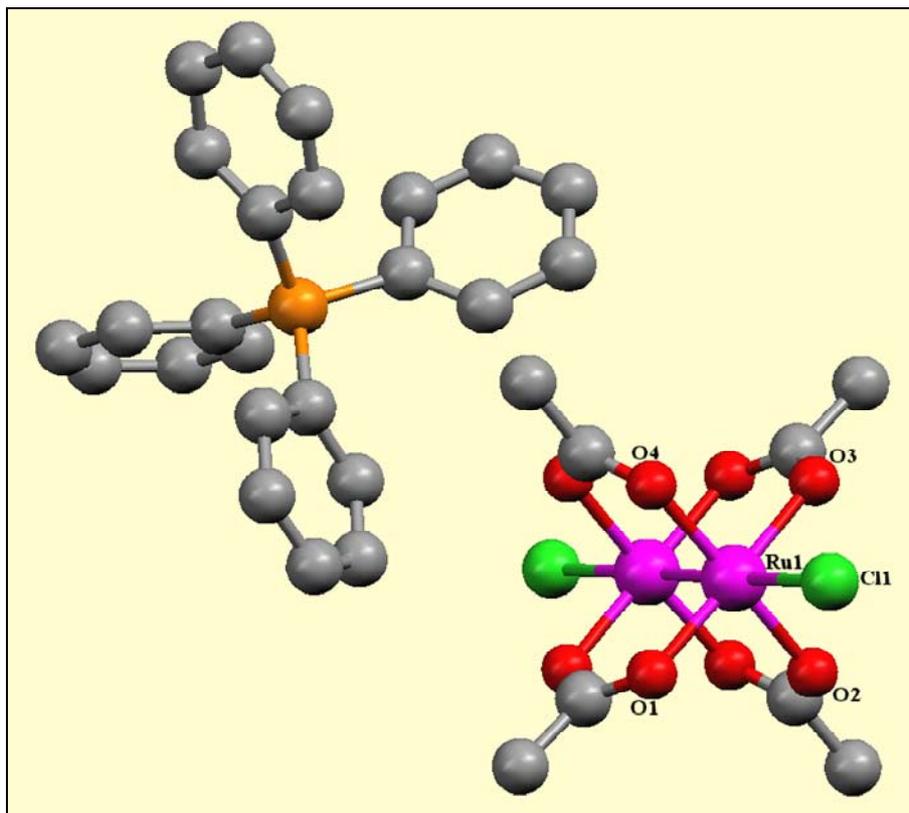


Figura 1.45. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**26**).

Tabla 1.22. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **26**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,3088(6)	Ru(1)#1-Ru(1)-Cl(1)	178,86(3)
Ru(1)-Cl(1)	2,5627(10)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,59(8)
Ru(1)-O(1)	2,020(3)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,68(8)
Ru(1)-O(2)	2,034(3)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,76(8)
Ru(1)-O(3)	2,024(3)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,09(8)
Ru(1)-O(4)	2,026(3)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$

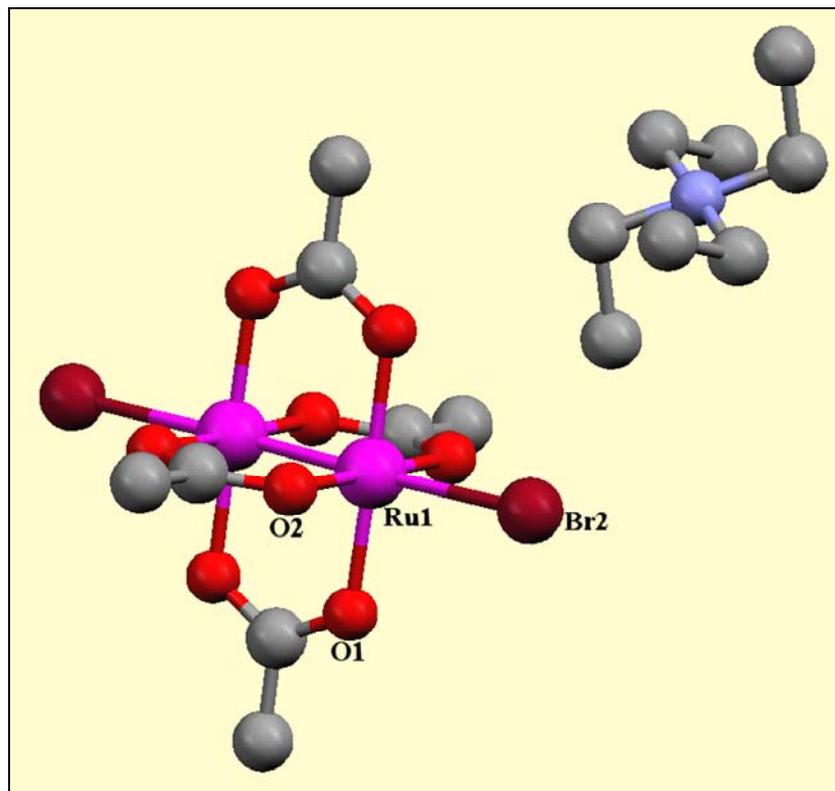


Figura 1.46. Estructura cristalina de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**27**).

Tabla 1.23. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **27**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#2	2,2999(16)	Ru(1)#2-Ru(1)-Br(2)	177,10(6)
Ru(1)-Br(2)	2,6763(14)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#2	89,55(15)
Ru(1)-O(1)	2,034(5)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#2	88,79(15)
Ru(1)-O(2)	2,019(5)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #2 $-x+2, -y, -z$

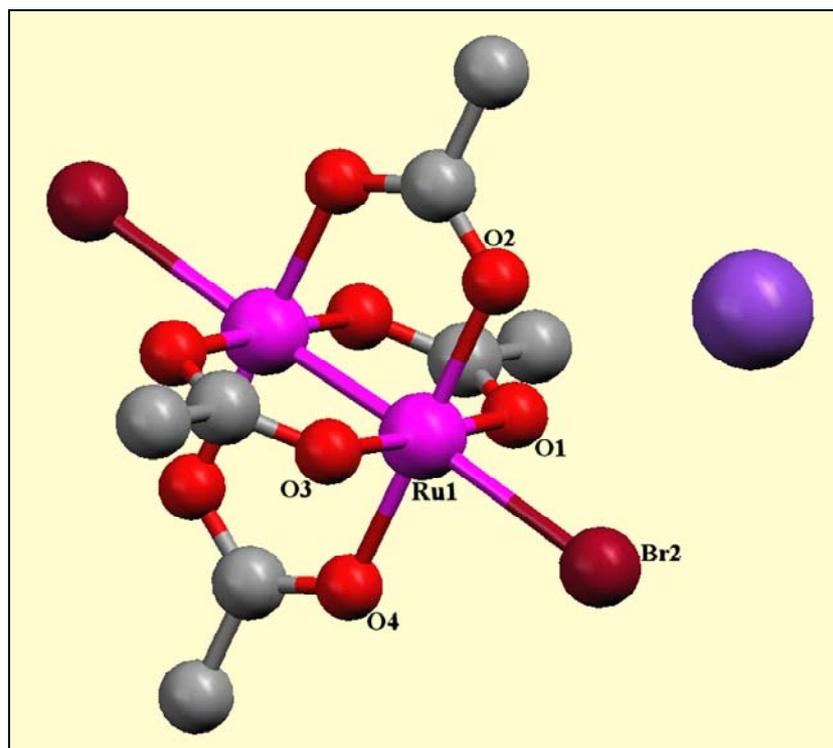


Figura 1.47. Estructura cristalina de $\text{K}[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**29**).

Tabla 1.24. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **29**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2956(5)	Ru(1)#1-Ru(1)-Br(2)	177,121(19)
Ru(1)-Br(2)	2,6779(4)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,75(6)
Ru(1)-O(1)	2,022(2)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,67(6)
Ru(1)-O(2)	2,028(2)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,71(6)
Ru(1)-O(3)	2,033(2)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,64(6)
Ru(1)-O(4)	2,025(2)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
 #1 -x,-y+1,-z+2

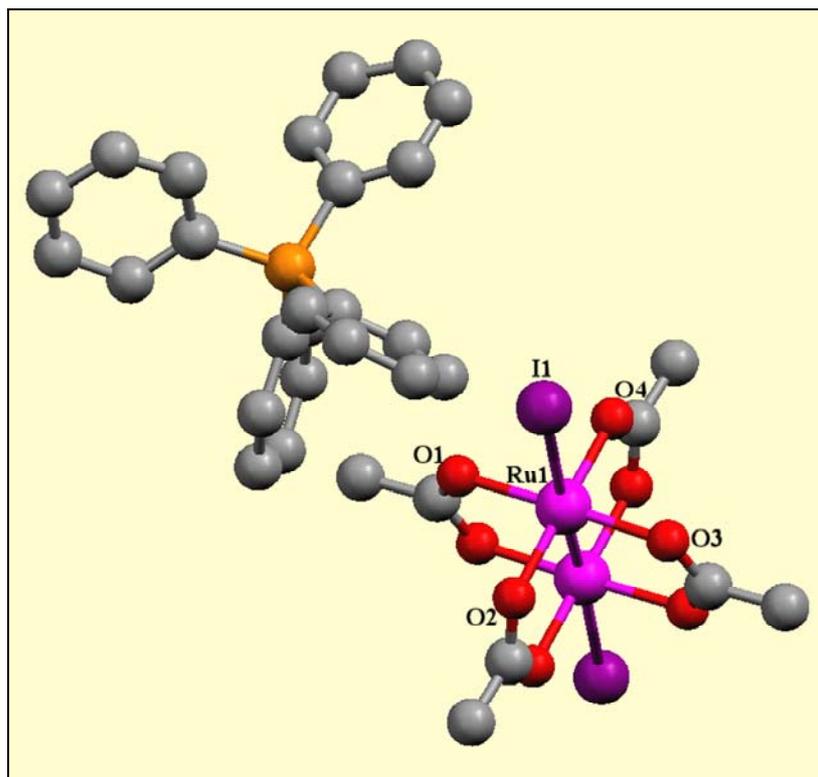


Figura 1.48. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**31**) (Unidad A).

Tabla 1.25. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **31**.

Unidad A		Unidad B	
Longitudes de enlace (Å)			
Ru(1)-Ru(1)#1	2,312(3)	Ru(2)-Ru(2)#2	2,311(3)
Ru(1)-I(1)	2,897(2)	Ru(2)-I(2)	2,893(2)
Ru(1)-O(1)	2,047(14)	Ru(2)-O(5)	2,029(13)
Ru(1)-O(2)	2,032(14)	Ru(2)-O(6)	2,020(13)
Ru(1)-O(3)	2,034(13)	Ru(2)-O(7)	2,045(13)
Ru(1)-O(4)	2,021(14)	Ru(2)-O(8)	2,050(13)
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
Ru(1)#1-Ru(1)-I(1)	175,78(11)	Ru(2)#2-Ru(2)-I(2)	176,72(11)
O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,4(4)	O(5)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,7(4)
O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,8(4)	O(6)-Ru(2)-Ru(2)#2	90,1(4)
O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,1(4)	O(7)-Ru(2)-Ru(2)#2	88,5(4)
O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	87,5(4)	O(8)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,2(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+2, -y, -z+2$

#2 $-x+1, -y, -z+1$

Tabla 1.26. Comparación de las distancias de enlace Ru-Ru y Ru-X (Å) de los compuestos halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) aniónicos y moleculares o polímeros.

Complejos dihalodirrutenio(II,III)	d(Ru-Ru)	d(Ru-X)	Complejos monohalodirrutenio(II,III)	d(Ru-Ru)	d(Ru-X)
K[Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CH) ₄] ¹⁹	2,290(1)	2,517(2)	[Ru ₂ Br(μ-O ₂ CH) ₄] _n ²⁸	2,2899(7)	2,7170(8)
				2,2901(7)	2,7313(9)
Cs[Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] ¹⁹	2,286(2)	2,521(4)	[Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCH ₃) ₄] _n ¹³	2,281(3)	2,571(4)
NEt ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (25)	2,3069(8)	2,5396(15)	[Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCH ₃) ₄] _n ²⁰	2,287(2)	2,577(1)
PPh ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (26)	2,3088(6)	2,5627(10)	[Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCH ₃) ₄] _n ¹⁹	2,267(1)	2,566(1)
NEt ₄ [Ru ₂ Br ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (27)	2,2999(16)	2,6763(14)			
K[Ru ₂ Br ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (29)	2,2956(5)	2,6779(4)			
PPh ₄ [Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (31)	2,312(3)	2,897(2)			
	2,311(3)	2,893(2)			
Q1[Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ OEt) ₄] ¹⁶	2,294(2)	2,499(2)	[Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCH ₂ OEt) ₄] _n ¹⁶	2,277(1)	2,563(2)
				2,280(1)	2,558(2)
Q2[Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) ₄] ⁴³	2,299(1)	2,493(3)	[Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) ₄] _n ¹⁴	2,284(1)	2,554(2)
				2,290(1)	2,583(2)
				2,283(2)	2,563(2)
					2,568(3)
			Ru ₂ Br(μ-O ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) ₄ (H ₂ O) [14(H₂O)]	2,2756(17)	2,671(2)
			Ru ₂ I(μ-O ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) ₄ (H ₂ O) [23(H₂O)]	2,273(3)	2,831(4)
PPh ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄] (31)	2,3062(15)	2,543(3)	Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄ (H ₂ O) [1(H₂O)]	2,278(2)	2,468(6)
		2,532(3)		2,280(2)	2,515(3)
Q3[Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄] (21)	2,310(2)	2,875(1)			

Q1 = [Ru₂(μ-O₂CCH₂OEt)₄(H₂O)₂]⁺; Q2 = [RuCl(MeCN)₄(PPh₃)]⁺; Q3 = [Ru₂(μ-O₂CCH₂CH₂OPh)₄(H₂O)₂]⁺

2.2. Estructuras cristalinas de los complejos $Q[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]$ ($X = Cl, Br, I$)

En las Figuras 1.48–1.50 se muestran las estructuras cristalinas de los dihalocomplejos con el ligando 3-metoxipropionato. En las Tablas 1.27–1.29 se presentan las distancias y ángulos de enlace más importantes de estos derivados. Los tres compuestos están formados por aniones dimetálicos $[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]^-$ [$X = Cl$ (**32**), Br (**33**), I (**34**)] y cationes PPh_4^+ . En el caso de los bromo y yododerivados, **33** y **34**, se forman sales mixtas en las que, junto a $PPh_4[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4]$, cristalizan PPh_4NO_3 y $PPh_4I_{0,5}(NO_3)_{0,5}$, respectivamente. En el complejo **34**, los iones nitrato y yoduro comparten la misma disposición con un factor de ocupación del 50%.

Las distancias Ru-Ru son 2,3039(5) (**32**), 2,3077(6) (**33**) y 2,3115(8) Å (**34**). Estos datos indican que la longitud de enlace Ru-Ru en los dihalocomplejos es mayor al pasar de cloro a yodo. El incremento de esta distancia con la disminución de la electronegatividad del ligando axial podría estar originado por un aumento de la deslocalización de los electrones σ y π de los ligandos axiales sobre los orbitales $\sigma^*(RuRu)$ y $\pi^*(RuRu)$ para los haluros más pesados, de acuerdo con los estudios teóricos llevados a cabo por Norman y col⁶. Sin embargo, esta relación no se ha observado claramente en los compuestos análogos con el ligando acetato, $[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_3)_4]^-$, descritos anteriormente. Por ello, sería necesario conocer la estructura cristalina de un mayor número de ejemplos de este tipo para confirmar o descartar esta tendencia. Las distancias Ru-Ru son mayores que la observada en $[Ru_2(\mu-O_2CCH_2CH_2OMe)_4(H_2O)_2]BF_4$ [2,2681(12) Å], de acuerdo con lo observado en los complejos dihalotetracetatodirrutenio(II,III), donde la presencia de unidades X-Ru-Ru-X implica una elongación del enlace metal-metal.

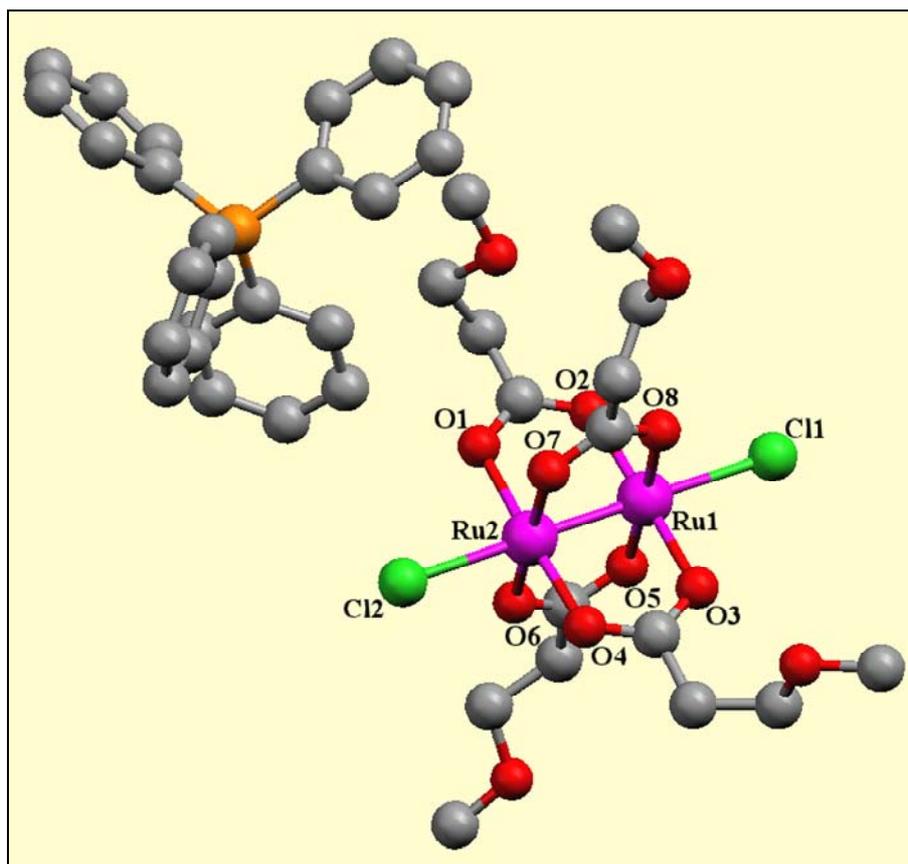


Figura 1.49. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ (**32**).

Tabla 1.27. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **32**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(2)	2,3039(5)	Ru(1)-Ru(2)-Cl(2)	178,79(4)
Ru(1)-Cl(1)	2,5175(12)	O(2)-Ru(1)-Ru(2)	89,03(9)
Ru(1)-O(2)	2,025(3)	O(3)-Ru(1)-Ru(2)	89,19(9)
Ru(1)-O(3)	2,039(3)	O(5)-Ru(1)-Ru(2)	89,44(9)
Ru(1)-O(5)	2,032(3)	O(8)-Ru(1)-Ru(2)	88,90(10)
Ru(1)-O(8)	2,023(3)	Ru(2)-Ru(1)-Cl(1)	178,65(3)
Ru(2)-Cl(2)	2,5213(12)	O(1)-Ru(2)-Ru(1)	88,73(9)
Ru(2)-O(1)	2,044(3)	O(4)-Ru(2)-Ru(1)	88,90(9)
Ru(2)-O(4)	2,035(3)	O(6)-Ru(2)-Ru(1)	88,36(9)
Ru(2)-O(6)	2,039(3)	O(7)-Ru(2)-Ru(1)	88,47(10)
Ru(2)-O(7)	2,030(3)		

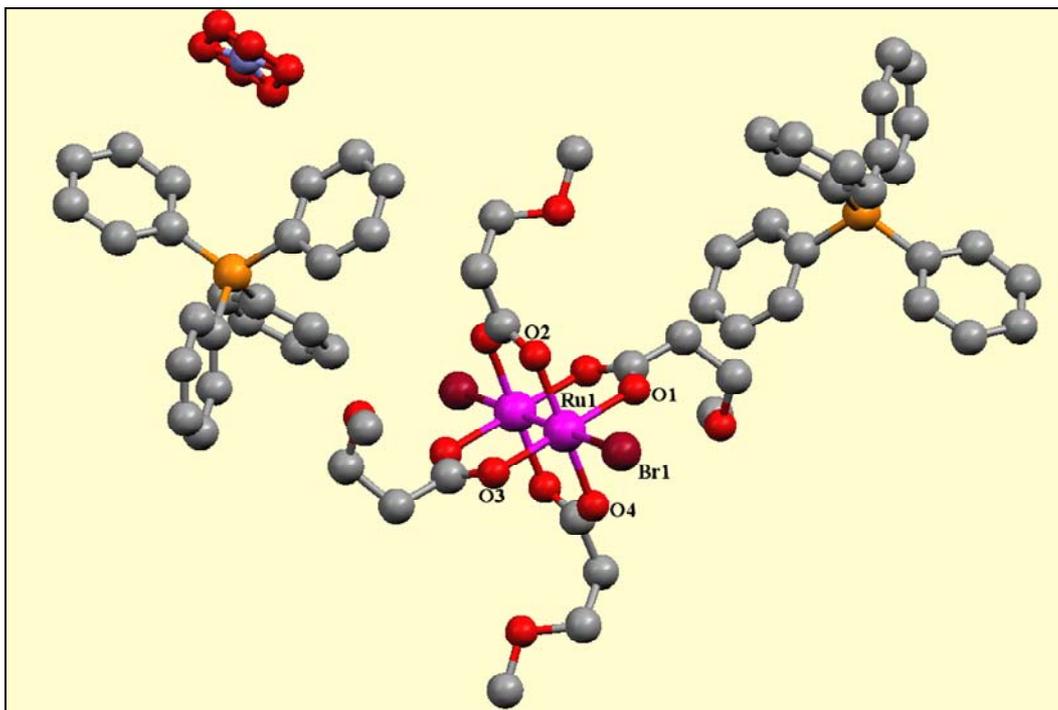


Figura 1.50. Estructura cristalina de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]\text{NO}_3$ (**33**).

Tabla 1.28. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **33**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,3077(6)	Ru(1)#1-Ru(1)-Br(1)	179,23(2)
Ru(1)-Br(1)	2,6803(5)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,62(7)
Ru(1)-O(1)	2,033(3)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,64(8)
Ru(1)-O(2)	2,022(3)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,33(7)
Ru(1)-O(3)	2,030(2)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,28(8)
Ru(1)-O(4)	2,029(3)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
#1 $-x+1, -y+2, -z+1$

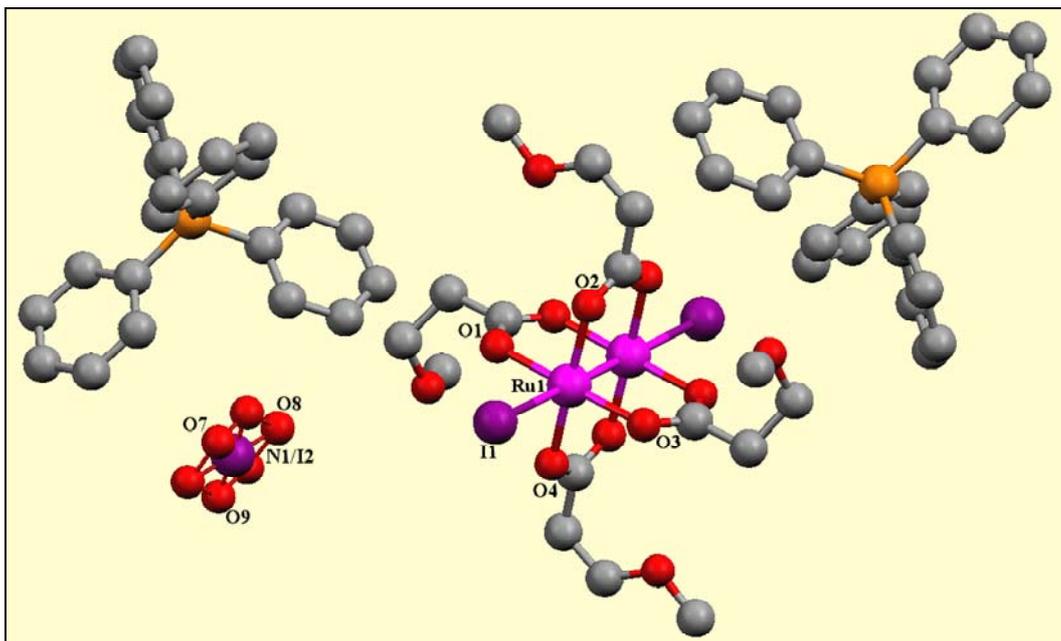


Figura 1.51. Estructura cristalina de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]_{0.5}(\text{NO}_3)_{0.5}$ (**34**).

Tabla 1.29. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **34**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,3115(8)	Ru(1)#1-Ru(1)-I(1)	179,62(3)
Ru(1)-I(1)	2,8938(6)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,37(11)
Ru(1)-O(1)	2,028(4)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,68(12)
Ru(1)-O(2)	2,027(4)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,32(11)
Ru(1)-O(3)	2,034(4)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,09(12)
Ru(1)-O(4)	2,027(4)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
#1 -x+1,-y,-z+1

Las distancias Ru-X son 2,5175(12) y 2,5213(12) Å (X = Cl), 2,6803(5) Å (X = Br) y 2,8938(6) Å (X = I), del mismo orden que las encontradas en los compuestos $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^-$ y en las otras unidades^{16,19,43} $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$.

Por otro lado, no se han observado diferencias significativas en las distancias Ru-Ru y Ru-X en los compuestos $\text{Q}[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$ al variar el ligando carboxilato.

2.3. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]$ (35)

La estructura del compuesto **35**, formada por aniones $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]^-$ y cationes PPh_4^+ , se muestra en la Figura 1.52 y sus distancias y ángulos de enlace más relevantes, en la Tabla 1.30.

Como en los casos anteriores la distancia Ru-Ru [2,3062(15) Å] es mayor que las encontradas en el compuesto molecular $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [**1(H₂O)**·**2MeOH**] [2,278(2) y 2,280(2) Å]. Por otro lado, esta longitud de enlace es menor que la hallada en la unidad aniónica $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]^-$ [2,310(2) Å] del compuesto **21(H₂O)**·**0,5H₂O**, lo que parece seguir la tendencia de una elongación del enlace metal-metal para halógenos más pesados. Desgraciadamente no ha sido posible obtener el correspondiente dihalocomplejo con bromo para confirmar dicha tendencia.

Las distancias Ru-Cl son 2,543(3) y 2,532(3) Å, mayores que las observadas para **1(H₂O)**·**2MeOH** [2,468(6) y 2,515(5) Å] y menores que la distancia Ru-I presente en la unidad aniónica de **21(H₂O)**·**0,5H₂O** [2,875(1) Å]. Por tanto, como puede verse en la Tabla 1.26, la distancia Ru-Ru es más larga en $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ que en los ordenamientos polímeros $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$ o en moléculas discretas $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$. Sin embargo, la distancia Ru-X solo es más corta en los dihalocomplejos respecto de las especies polímeras, ya que, como puede comprobarse únicamente en el caso de los derivados con el ligando 3-fenoxipropionato, la distancia Ru-Cl es más corta para **1(H₂O)**·**2MeOH**. Posiblemente, la influencia del otro ligando situado en la posición axial en $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$ juegue un papel relevante en la distancia metal-

halógeno. En cualquier caso, será necesario tener más datos estructurales para confirmar este hecho.

2.4. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (36)

La estructura del compuesto **36** está formada por unidades aniónicas $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4]^-$ y cationes PPh_4^+ , aunque la unidad asimétrica está formada por las mitades de dos unidades dimetálicas cristalográficamente independientes (A y B). En la Figura 1.53 se muestra la Unidad A. Las distancias Ru-Ru [2,3093(14) y 2,3036(16) Å] y Ru-I [2,8821(9) y 2,8761(11) Å] (Tabla 1.31) son análogas a las correspondientes distancias Ru-Ru y Ru-I de otros diiodocomplejos.

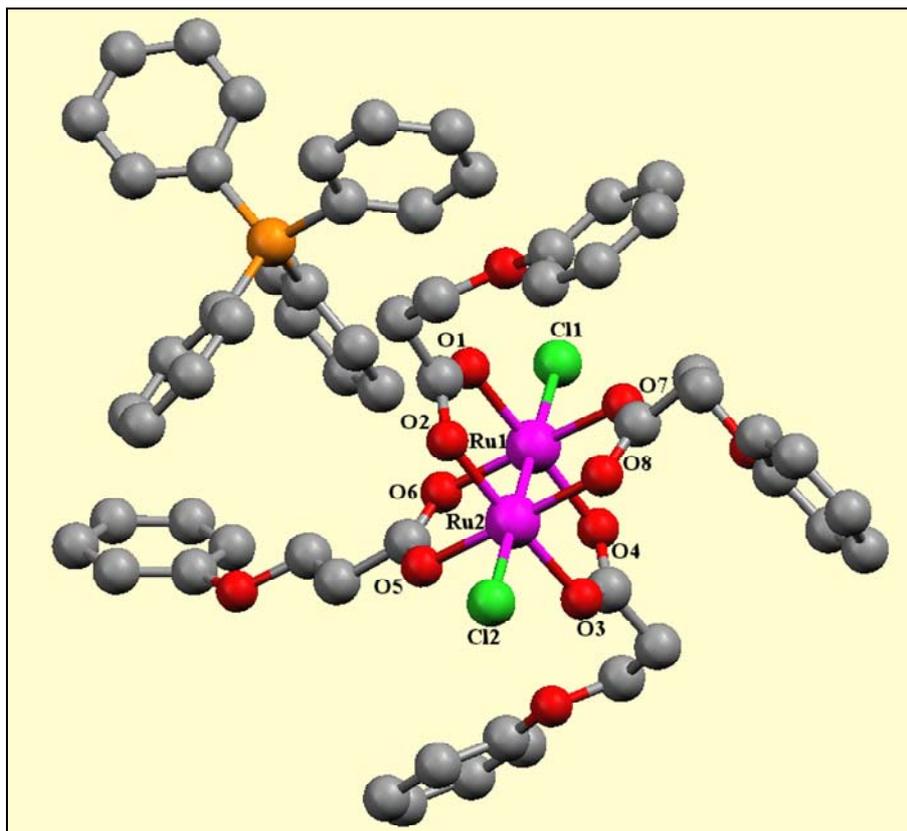


Figura 1.52. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]$ (**35**).

Tabla 1.30. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **35**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,3062(15)	Ru(1)-Ru(2)-Cl(2)	179,37(10)
Ru(1)-Cl(1)	2,543(3)	Ru(2)-Ru(1)-Cl(1)	179,07(9)
Ru(1)-O(1)	2,009(8)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	89,2(2)
Ru(1)-O(4)	2,039(8)	O(4)-Ru(1)-Ru(2)	88,5(2)
Ru(1)-O(6)	2,041(9)	O(6)-Ru(1)-Ru(2)	89,4(3)
Ru(1)-O(7)	2,017(9)	O(7)-Ru(1)-Ru(2)	88,2(3)
Ru(2)-Cl(2)	2,532(3)	O(2)-Ru(2)-Ru(1)	88,9(2)
Ru(2)-O(2)	2,021(8)	O(3)-Ru(2)-Ru(1)	89,3(3)
Ru(2)-O(3)	2,019(8)	O(5)-Ru(2)-Ru(1)	89,5(3)
Ru(2)-O(5)	2,039(9)	O(8)-Ru(2)-Ru(1)	89,6(3)
Ru(2)-O(8)	2,009(9)		

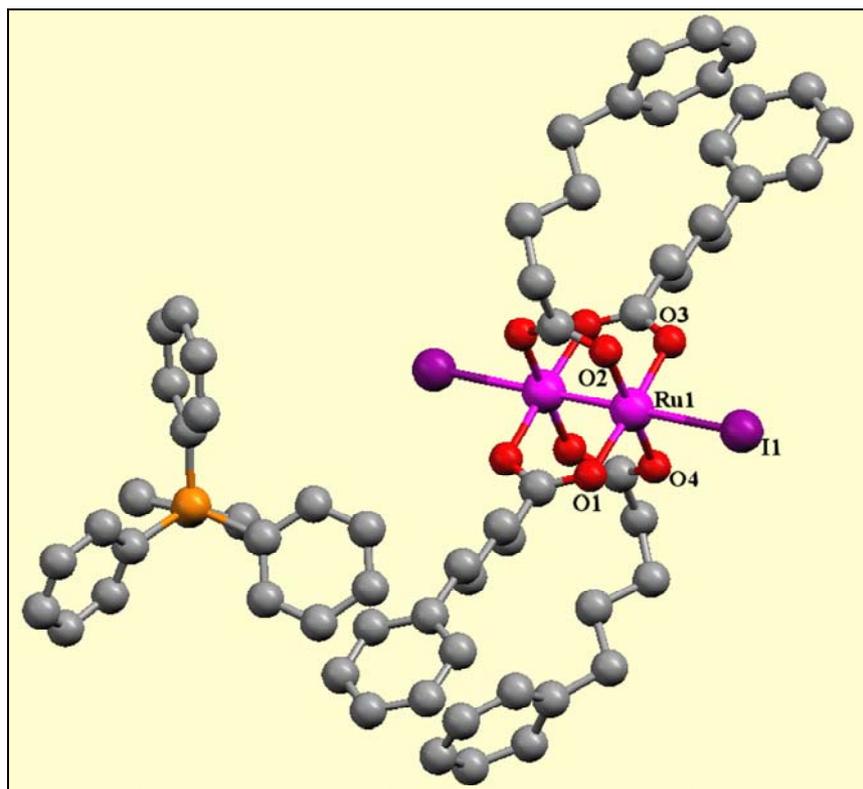


Figura 1.53. Estructura cristalina de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (**36**) (Unidad A).

Tabla 1.31. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **36**.

Unidad A		Unidad B	
Longitudes de enlace (Å)			
Ru(1)-Ru(1)#1	2,3093(14)	Ru(2)-Ru(2)#2	2,3036(16)
Ru(1)-I(1)	2,8821(9)	Ru(2)-I(2)	2,8761(11)
Ru(1)-O(1)	2,021(6)	Ru(2)-O(5)	2,015(8)
Ru(1)-O(2)	2,012(6)	Ru(2)-O(6)	2,003(8)
Ru(1)-O(3)	2,004(6)	Ru(2)-O(7)	2,002(9)
Ru(1)-O(4)	2,025(6)	Ru(2)-O(8)	2,005(8)
Ángulos de enlace (°)			
Ru(1)#1-Ru(1)-I(1)	179,59(5)	Ru(2)#2-Ru(2)-I(2)	177,91(7)
O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,01(17)	O(5)-Ru(2)-Ru(2)#2	88,4(2)
O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,71(17)	O(6)-Ru(2)-Ru(2)#2	90,1(2)
O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,04(17)	O(7)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,9(2)
O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,01(17)	O(8)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,2(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y+1,-z

#2 -x+1,-y,-z+1

El número de estructuras cristalinas determinadas, en este trabajo, por difracción de rayos X de monocristal, de bromo y yododerivados tanto de mono- como de dihalocarboxilatos de Ru(II)-Ru(III), apoyado por datos bibliográficos, permite extraer las siguientes consideraciones generales sobre las distancias Ru-Ru y Ru-X.

- La naturaleza del ligando carboxilato ejerce muy poca influencia sobre la longitud de enlace rutenio-rutenio.
- En los monohalocarboxilatos, la distancia metal-metal apenas se ve afectada por la naturaleza del ligando haluro axial. Esta distancia se modifica muy poco tanto en los compuestos polímeros como en moleculares, tal como se ha puesto de manifiesto en los datos obtenidos para los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CMePh}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$). En los dihaloderivados $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) esta variación es también pequeña, aunque en general, se observa una cierta tendencia a aumentar la distancia intermetálica cuando lo hace el tamaño del ligando haluro.
- La longitud de enlace rutenio-rutenio sí varía al pasar de los compuestos monohalo polímeros $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$ o moleculares $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}$, a las especies dihalo $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$. Como puede verse en la Figura 1.54, la distancia Ru-Ru en los monohalocarboxilatos (en sólido) tanto en los obtenidos de la bibliografía (en azul), como los de este trabajo (en rojo), se encuentran, fundamentalmente, en el intervalo 2,28–2,29 Å. Sin embargo, esta misma distancia en los dihalocarboxilatos (a cuadros) es algo mayor, entre 2,30 y 2,31 Å.
- La longitud de enlace Ru-X es menor en los dihalo que en los monohaloderivados. Como se ha explicado anteriormente, cuanto más se acorta la Ru-X, más se alarga la distancia Ru-Ru.
- Como era de esperar, la distancia rutenio-halógeno aumenta según se pasa del cloro al yodo. En la Figura 1.55 puede verse esta variación según cambia el ligando axial. Igual que sucede con las distancias Ru-Ru, aunque se produce una cierta dispersión

en los valores de la distancia Ru-X, la mayor parte de ellos se concentra en un margen muy estrecho.

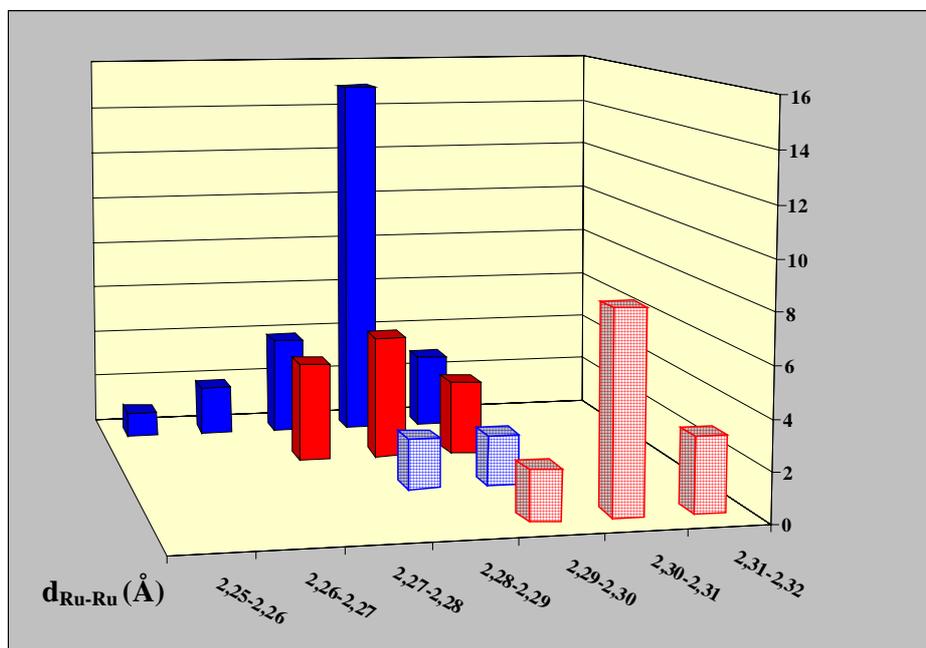


Figura 1.54. Variación de la distancia Ru-Ru en los compuestos $Q[Ru_2X_2(\mu-O_2CR)_4]$ (a cuadros) y $Ru_2Cl(\mu-O_2CR)_4$ (en sólido). En azul, los correspondientes a la bibliografía y en rojo, los de esta Tesis.

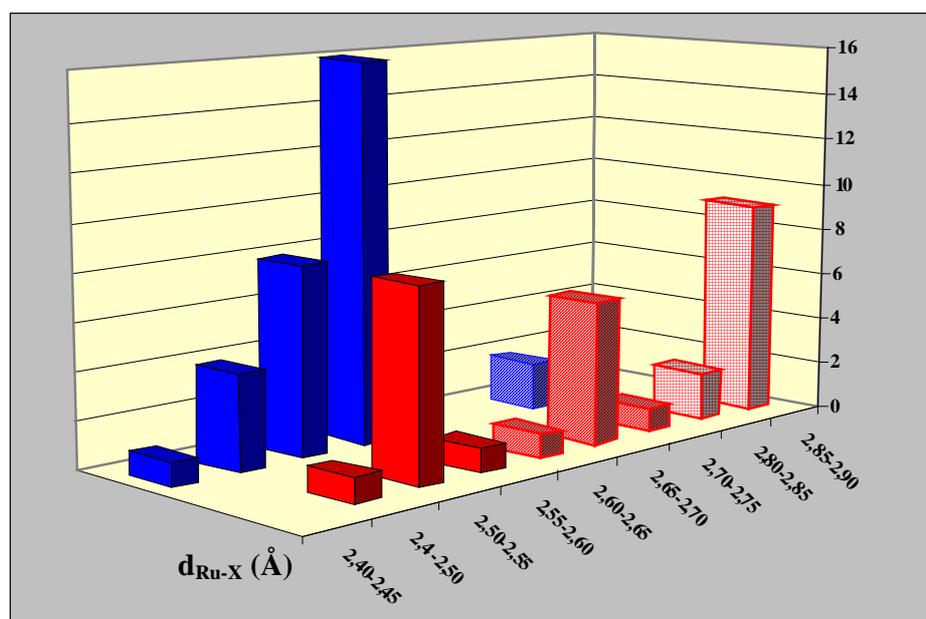


Figura 1.55. Variación de la distancia Ru-X en halocarboxilatos de Ru-Ru(II,III), en azul, los correspondientes a la bibliografía y en rojo, los de esta Tesis. En sólido aparecen los cloro-, a rayas los bromo- y a cuadros los yododerivados.

C. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS: SOLVATOCROMISMO

1. Monohalotetracarboxilatos de Ru(II)-Ru(III)

En los múltiples intentos de cristalizar estos compuestos, se ha observado que el color de las disoluciones de los derivados de bromo y yodo depende del disolvente utilizado. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los clorocomplejos. En las Figuras 1.56 pueden verse los colores que presentan las disoluciones de estos monohalotetracarboxilatos de rutenio(II,III) en función del ligando haluro y del disolvente. El solvatocromismo que presentan los bromoderivados, cuyos colores varían desde el amarillo-anaranjado hasta el rosa, está menos acentuado que el observado en los yododerivados, que tienen colores amarillos, azules, verdes o violetas.

Para estudiar estas propiedades, se han realizado estudios de espectroscopia visible-UV sobre disoluciones de concentración aproximada 10^{-4} M, de un número representativo de cloro, bromo y yododerivados, en varios disolventes. Los datos de absorción obtenidos se recogen en las Tablas 1.32 y 1.33. Los espectros electrónicos del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ no se han podido realizar debido a su insolubilidad.

Los espectros electrónicos realizados en disolución de metanol (Tabla 1.32) muestran, principalmente, dos bandas en el rango visible-UV comprendidas en los intervalos 425–434 y 333–385 nm. La absorción más intensa en el rango visible (425–434 nm), corresponde a una transición $\pi(\text{RuO},\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, de acuerdo con los estudios llevados a cabo por Norman y col.⁶ y Miskowski y Gray⁵². El carácter metal-metal ($\text{Ru}_2 \rightarrow \text{Ru}_2$) mayoritario de esta transición ha sido bien establecido por estudios de resonancia Raman^{52,113}, aunque la cantidad de transferencia de carga ligando-metal (TCLM) ($\text{RuO} \rightarrow \text{Ru}_2$) no se ha determinado con precisión e incluso parece ser cuestionable. La banda observada en el intervalo 333–386 nm puede asignarse a una transferencia de carga ligando axial-metal (TCLM) $\pi(\text{ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. Esta asignación está de acuerdo con lo descrito previamente^{2,4a,52}.

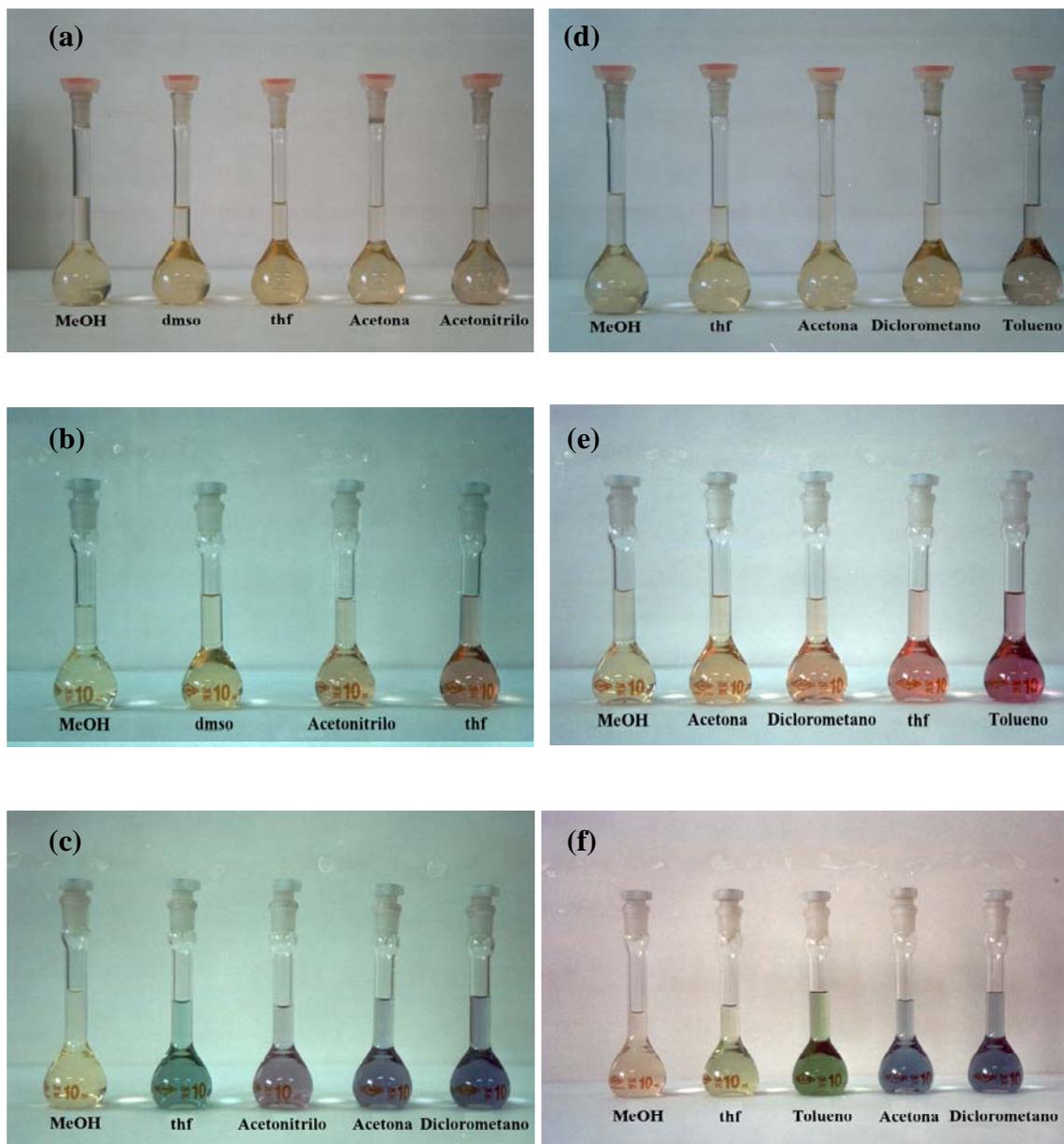


Figura 1.56. Disoluciones de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ [X = Cl (a), Br (b), I (c)] y $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ [X = Cl (d), Br (e), I (f)] en distintos disolventes.

Tabla 1.32. Datos electrónicos de Ru₂X(μ-O₂CR)₄ en MeOH y dmsO.

Compuesto			λ / nm (ε / dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)				
R	X		σ(lig. axial) → σ*(Ru ₂)	π(lig. axial) → π*(Ru ₂)	π (RuO,Ru ₂) → π*(Ru ₂)	σ(Ru-lig. axial) → π*(Ru ₂)	δ(Ru ₂) → δ*(Ru ₂)
MeOH							
CH₂CH₂OPh	Cl	1	284h (4311)	335h (670)	427 (692)		1004 (20)
	Br	7	294h (1667)	339h (443)	428 (872)		984 (36)
	I	21	294h (1523)	339h (607)	427 (685)		979 (21)
Ph	Br	8	270h (14281)	335h (3032)	434 (743)	523h (118)	1040 (52)
	I	16		333h (3074)	433 (715)	522h (188)	1012 (49)
C₆H₄-p-OMe	Cl	a		385h (1233)	427 (786)		1092 (48)
	Br	14(H₂O)		358h (1637)	427 (552)		1108 (31)
	I	23(H₂O)		372h (2076)	425 (1125)		1105 (69)
CMePh₂	Cl	4		335 (1325)	425 (983)	533h (263)	987 (34)
	Br	13		336h (1024)	425 (807)	531h (200)	988 (32)
	I	22	285h (2914)	335h (1024)	425 (850)	531h (254)	986 (52)
dmsO							
CH₂CH₂OPh	Cl	1	292h (3373)	345 (797)	440 (1179)	547h (436)	
	Br	7	289h (3924)	343h (902)	436 (1152)	550h (360)	
	I	21	288h (5275)	324 (1835)	434 (1482)	541h (400)	1059 (40)
Ph	Br	8	273h (23939)	336h (4239)	438 (1011)	564 (528)	994 (84)
	I	16	273h (20576)	333h (5355)	437 (1020)	561 (493)	995 (52)
C₆H₄-p-OMe	Cl	a		386h (1469)	444 (930)	562h (293)	1137 (32)
	Br	14(H₂O)		384h (1579)	439 (982)	542h (364)	1125 (37)
	I	23(H₂O)		370h (2515)	441 (1251)	552h (397)	1166 (53)
CMePh₂	Cl	4		324 (2261)	438 (1104)	562 (553)	1040h (47)
	Br	13		320h (2153)	438 (1081)	557 (379)	1033 (46)
	I	22		320h (2191)	438 (1050)	557 (344)	986 (35)

a = Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-p-OMe)₄, h = hombro

Tabla 1.33. Datos electrónicos de Ru₂X(μ-O₂CR)₄ en acetona, thf, CH₃CN y CH₂Cl₂.

Compuesto			λ / nm (ε / dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)				
R	X		σ(lig. axial) → σ*(Ru ₂)	π(lig. axial) → π*(Ru ₂)	π (RuO,Ru ₂) → π*(Ru ₂)	σ(Ru-lig. axial) → π*(Ru ₂)	δ(Ru ₂) → δ*(Ru ₂)
Acetona							
CH ₂ CH ₂ OPh	Cl	1		326 (2665)	459 (885)	566h (138)	1099 (27)
	Br	7	insoluble				
	I	21	344h (3143)	413 (2583)	579 (2742)	726h (437)	1104 (110)
Ph	Br	8	insoluble				
	I	16	344h (5056)	419 (2071)	593 (2142)	737h (373)	1153 (106)
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	Cl	a	insoluble				
	Br	14(H₂O)	insoluble				
	I	23(H₂O)	383h (2605)	412h (2282)	579 (2027)	712h (363)	1153 (96)
CMePh ₂	Cl	4		329 (6718)	464 (2012)	595h (468)	1065 (105)
	Br	13		370 (3722)	483 (2230)	602h (407)	1097 (157)
	I	22	349h (3849)	418 (2796)	599 (2673)	718h (726)	1102 (228)
thf							
CH ₂ CH ₂ OPh	Cl	1	292h (2085)	335 (3583)	462 (1357)	578h (191)	1105 (89)
	Br	7	276h (16878)	377 (4200)	487 (3331)	604h (417)	1105 (166)
	I	21	365 (7027)	424h (2815)	613 (1494)		1130h (105)
Ph	Br	8	298h (16127)	377 (3127)	492 (1772)	619h (182)	981 (50)
	I	16	347h (10252)	409h (3086)	625 (1577)	738h (360)	960h (83)
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	Cl	a			467 (2376)	581h (433)	1169 (83)
	Br	14(H₂O)		366 (4359)	490 (1884)	604h (274)	1160 (54)
	I	23(H₂O)	354h (7680)	418h (3016)	612 (2510)	754h (395)	1000 (82)
CMePh ₂	Cl	4		339 (3521)	465 (1182)	577h (249)	1073 (106)
	Br	13		381 (3367)	494 (2512)	622h (256)	1093 (59)
	I	22	366 (5351)	444h (1230)	614 (400)		1113 (35)
CH₃CN							
CH ₂ CH ₂ OPh	Cl	1	277h (6171)	314 (2740)	460 (880)	571h (385)	1149 (170)
	Br	7	274h (12176)	355 (2881)	473 (1550)	561h (853)	
	I	21	357 (3454)	402h (1826)	562 (1326)		1149 (45)
Ph	Br	8	insoluble				
	I	16	348 (6065)		573 (1861)		
C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	Cl	a	insoluble				
	Br	14(H₂O)		347h (4634)	476 (1241)	576h (453)	1161 (61)
	I	23(H₂O)	348h (4399)	445h (1145)	564 (1413)		1151 (92)
CMePh ₂	Cl	4		317 (4659)	464 (1215)	553h (664)	
	Br	13		363 (2731)	477 (1479)	565h (532)	1102 (64)
	I	22	356 (4396)	409h (2075)	585 (1517)		1108 (67)
CH₂Cl₂							
CH ₂ CH ₂ OPh	Cl	1	insoluble				
	Br	7	insoluble				
	I	21	341h (3555)	407 (2687)	563 (2870)	710h (456)	1109 (94)
CMePh ₂	Cl	4		326 (5507)	462 (1500)	544h (467)	1052 (116)
	Br	13		365 (3367)	473 (1793)	595h (302)	1083 (110)
	I	22	345h (4084)	414 (2846)	598 (2173)		1081 (161)

a = Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-*p*-OMe)₄, h = hombro

Los espectros electrónicos realizados en disolución de dmsó son muy similares a los de metanol. Las bandas correspondientes a la transición $\pi(\text{RuO}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ aparecen comprendidas entre 434 y 444 nm, mientras que la transición $\pi(\text{ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ puede verse entre 320 y 386 nm.

Tanto en metanol como en dmsó estos compuestos presentan una absorción débil en el intervalo 979–1166 nm, en la región del infrarrojo cercano, cuya asignación a la transición $\delta \rightarrow \delta^*$ está bien establecida. En algunos casos, también pueden verse otras dos absorciones en los intervalos 270–294 y 522–564 nm. La primera de ellas, podría corresponder a una transferencia de carga ligando-metal (TCLM) $\sigma(\text{ligando axial}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$, según lo descrito para la banda a 307 nm observada en el anión diyoduro⁵² $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$. La segunda, comprendida entre 522 y 564 nm, puede asignarse a una transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, de acuerdo con una banda muy débil y poco definida que se ha observado^{6,20,52} en algunos clorocomplejos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ a 560 nm aproximadamente. Estas dos absorciones se presentan generalmente en los cloroderivados como un hombro poco definido.

A modo de ejemplo, en la Figura 1.57 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$, con X = Cl (**1**), Br (**7**) y I (**21**), en disolución de metanol.

Como puede observarse en la Tabla 1.32 y en la Figura 1.57, para un mismo carboxilato en metanol, los datos parecen independientes de la naturaleza del ligando axial. Estos compuestos son electrolitos 1:1 en este disolvente. De este modo, en todos los casos la especie presente en disolución es $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{MeOH})_2]^+$, por lo que, lógicamente, no se observa dependencia con la naturaleza del haluro. Dada la fuerte polaridad y la elevada capacidad dadora del dmsó, al igual que en metanol, la única especie de dirrutenio presente en disolución debe ser la unidad catiónica $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{dmsó})_2]^+$, por lo que tampoco en este caso se aprecia variación al cambiar el ligando axial.

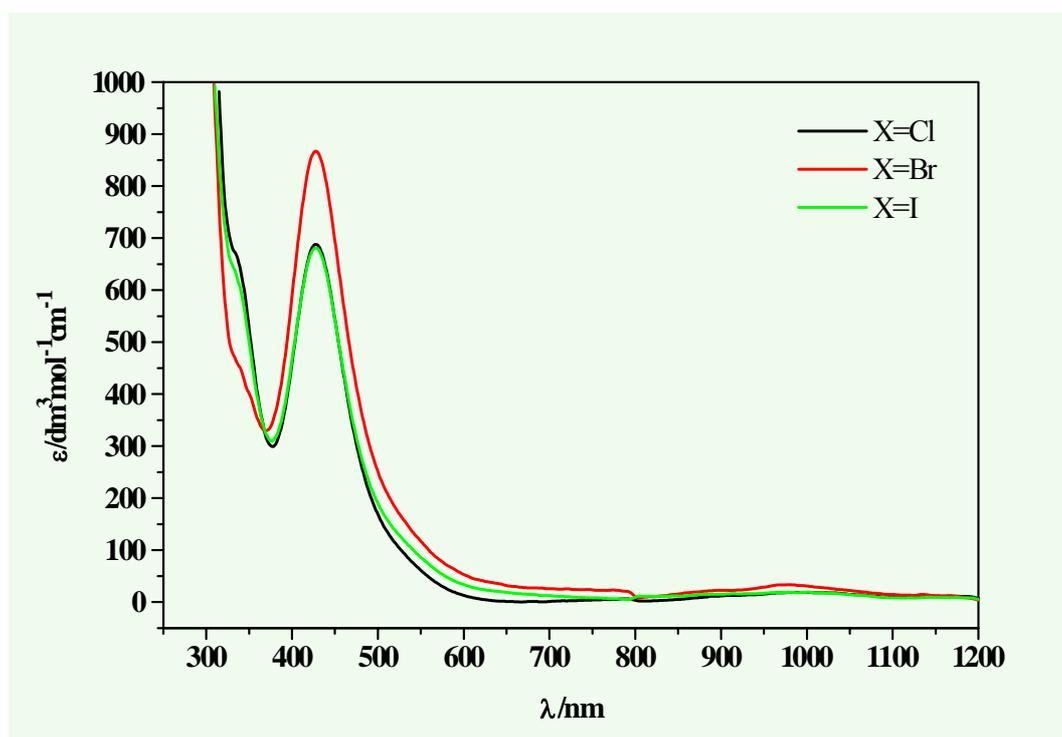


Figura 1.57. Espectros electrónicos de los complejos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (7), I (21)] en MeOH.

En otros disolventes como acetona, acetonitrilo, thf o diclorometano, las medidas de conductividad indican que estos complejos son no electrolitos, por lo que los monoadductos de estequiometría $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$ deben ser la especie mayoritaria en disolución, y es en estos casos, en los que aparece el solvatocromismo. En estos disolventes (Tabla 1.33), en los clorocomplejos se observa una banda de absorción en el intervalo 314–339 nm que podría asignarse a una transición TCLM $\pi(\text{ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, similar a la de las especies $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{MeOH})_2]^+$. Esta banda se desplaza a 347–381 nm y a 402–445 nm en los bromo y yodocomplejos, respectivamente. Dicha asignación está de acuerdo con la sensibilidad que esta transición debe mostrar con el cambio en la naturaleza del ligando axial. Así, se va haciendo de menor energía al pasar del cloro al yodo, como es de esperar para las transferencias de carga de los ligandos haluro (π dadores). Un desplazamiento similar se ha observado previamente en los espectros visible-UV de los dibromo y diyodocomplejos $[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$ y $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$ preparados solamente en disolución por Miskowki y Gray⁵².

La primera banda observada en los yodocomplejos en el intervalo 344–383 nm, podría asignarse a una transición TCLM $\sigma(\text{ligando axial}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$. Esta absorción aparece, en forma de hombro, en el intervalo 274–298 nm para los cloro y bromoderivados, aunque en algunos compuestos no se observa.

La banda observada en los clorocomplejos en el intervalo 459–467 nm corresponde a la transición $\pi(\text{RuO}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. Esta absorción aparece ligeramente desplazada hacia el rojo en los bromoderivados (473–494 nm), mientras que en los yododerivados está fuertemente desplazada (562–625 nm). Esta transición debería ser poco sensible a la naturaleza del ligando axial, aunque se ha descrito que en el ion complejo $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$ está fuertemente perturbada^{2,4a,52}. Esta perturbación podría ser debida a la mezcla de esta transición con la transferencia de carga $\pi(\text{ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ ⁵². En la Figura 1.58 se muestran los espectros electrónicos en acetona de los derivados del 2,2-difenilpropionato $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), Br (**13**), I (**22**)] en la que se ve el desplazamiento de las bandas al cambiar el ligando haluro.

Los cloro y bromoderivados también presentan un hombro muy poco intenso en el rango 542–622 nm que se desplaza hasta el intervalo 710–754 nm en los yododerivados. Esta banda puede asignarse a la transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$.

En estos disolventes, al igual que en metanol y dmsó, la gran mayoría de los compuestos presentan una débil absorción en el intervalo 960–1169 nm, en la región del infrarrojo cercano, debida a la transición $\delta \rightarrow \delta^*$.

En la Figura 1.59 se presenta la variación de las principales bandas de absorción para el compuesto $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [**23(H₂O)**] en varios disolventes.

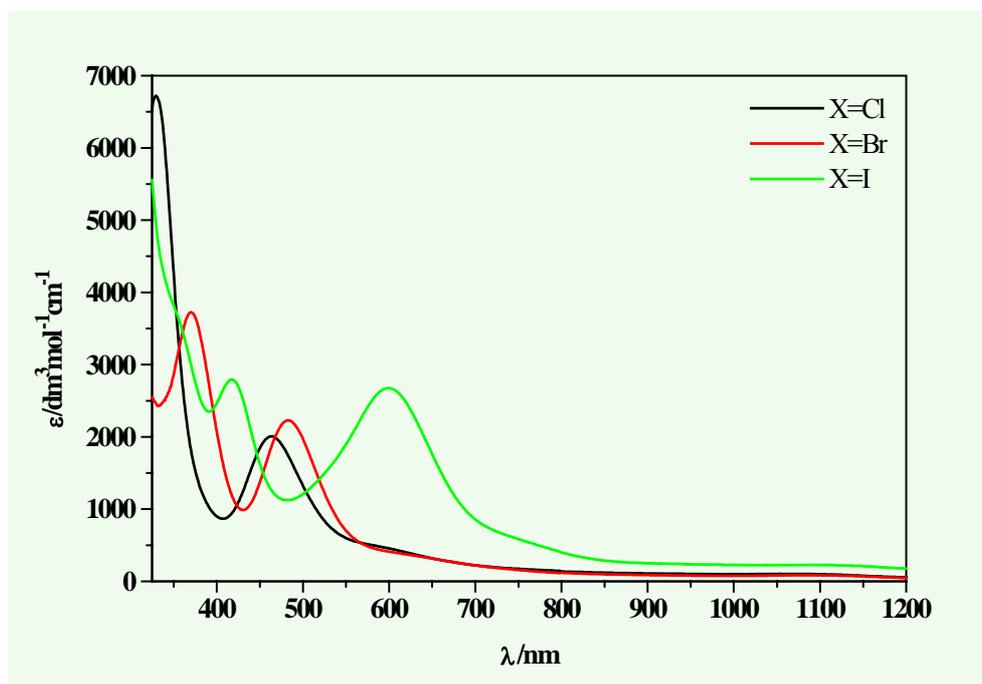


Figura 1.58. Espectros electrónicos de los compuestos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), Br (**13**), I (**22**)] en acetona.

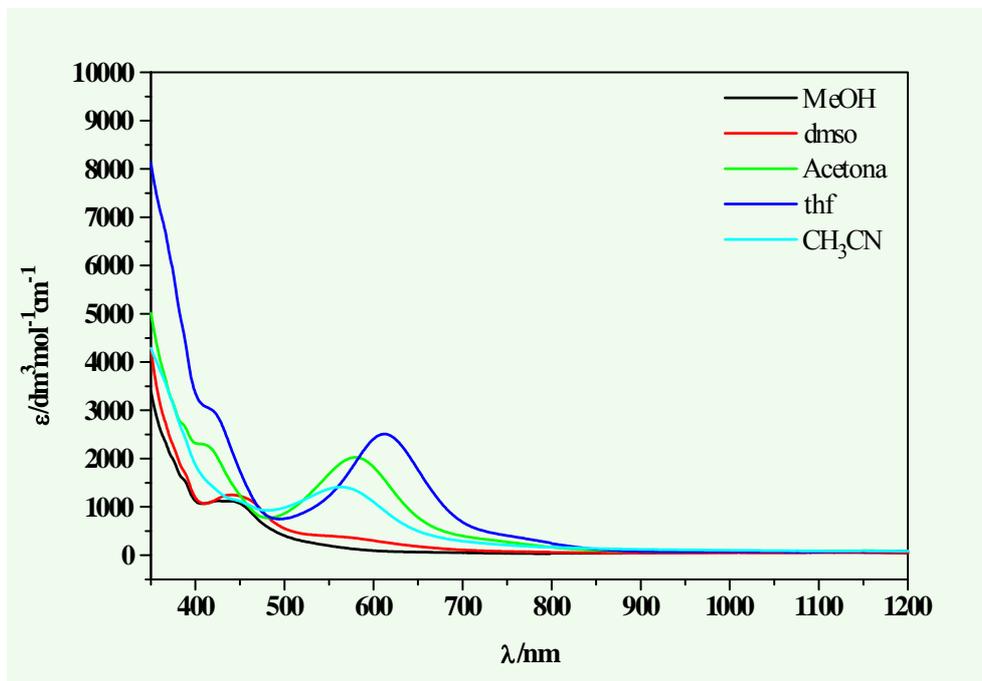


Figura 1.59. Espectros electrónicos de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [**23**(H_2O)] en varios disolventes.

Las variaciones comentadas en las bandas de absorción implican importantes cambios en el color de las disoluciones de estos compuestos. Todos ellos son amarillos en disolución de metanol o dmsó, debido a que las especies $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}_2]^+$ (S = MeOH, dmsó) presentan en el rango visible únicamente la transición $\pi(\text{RuO},\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$.

Las disoluciones en acetonitrilo, acetona, thf y diclorometano de los cloroderivados tienen un color amarillo similar debido a que la principal transición $\pi(\text{RuO},\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ de los derivados $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$ en el espectro visible prácticamente no varía al cambiar el disolvente (457–464 nm). Lo mismo sucede con la transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ (566–595 nm) que solo se observa como un hombro con intensidad unas 10 veces menor que la anterior.

Los derivados de bromo presentan un cierto solvatocromismo, cuyos colores cambian desde el amarillo-anaranjado hasta el rosa. En este caso, la transición $\pi(\text{RuO},\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ sigue mostrando una pequeña variación (473–494 nm) pero la transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ se hace algo más intensa y el intervalo en el que aparece aumenta (561–622 nm), por lo que el solvatocromismo comienza a aparecer.

Los derivados de yodo en acetona, acetonitrilo, thf y CH_2Cl_2 son azules, violetas, verdes y azules, respectivamente. Los complejos $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}$ presentan tres transiciones en el rango visible y los cambios de color están relacionados con la presencia de estas absorciones. Así, la posición e intensidad de la banda correspondiente a la transición $\pi(\text{ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, en la que el ligando axial tiene una gran influencia se desplaza hacia la zona visible (402–445 nm). La transición $\pi(\text{RuO},\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ que, como se ha indicado, se ve perturbada en función del ligando axial, se desplaza fuertemente en el visible hasta 562–625 nm, aumentando claramente de intensidad. Por último, la transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ también se desplaza de forma significativa hasta la zona de 710–754 nm y su influencia sobre el

cambio de color es menor ya que aparece siempre como un hombro de menor intensidad.

En resumen, los datos de visible-UV para los halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III), indican que el solvatocromismo de estos compuestos puede atribuirse a la influencia combinada del haluro axial y de la molécula de disolvente enlazada a la otra posición axial.

2. Dihalotetracarboxilatos de Ru(II)-Ru(III)

Los espectros electrónicos de los compuestos $Q[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ se han realizado en metanol, diclorometano, acetonitrilo y acetona (Tabla 1.34). En disolución de metanol, estos compuestos muestran los espectros electrónicos, correspondientes a la especie $[Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4(MeOH)_2]^+$. Este comportamiento es igual que el observado para los anteriores complejos monohalotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III), y para especies catiónicas¹¹⁴ obtenidas con anterioridad. Sin embargo, sus espectros electrónicos en diclorometano, acetonitrilo y acetona son diferentes. Para confirmar la presencia de las especies dihalo en disolución, se han realizado espectros electrónicos a disoluciones de los compuestos en disolventes saturados de la sal correspondiente QX (Q = PPh₄, NEt₄, K; X = Cl, Br, I) y se ha comprobado que son iguales a los obtenidos para los complejos en el disolvente puro. Los espectros electrónicos de estas especies son consistentes con los descritos por Miskowski y Gray⁵² para $Ru_2X(\mu-O_2CPr)_4$ en exceso de iones haluro. Como cabría esperar, el contraión no tiene influencia en los espectros electrónicos de estos complejos. Sin embargo, sí se observan algunas diferencias al variar la naturaleza del ligando axial.

La principal banda observada en el rango visible para los complejos de cloro aparece en el intervalo 464–468 nm en diclorometano, acetonitrilo y acetona. Esta absorción se asigna a la transición $\pi(RuO,Ru_2) \rightarrow \pi^*(Ru_2)$, de acuerdo con Norman y col.⁶ y Miskowski y Gray⁵². En los derivados de bromo, esta absorción está ligeramente desplazada hacia el rojo (470–480 nm) y permanece prácticamente inalterada al variar la

naturaleza de los disolventes. El mayor desplazamiento se observa en los derivados de yodo, que presentan esta banda en el intervalo 545–566 nm. Por otra parte, esta absorción es ligeramente sensible a la naturaleza de los disolventes: 554 nm en diclorometano, 545–546 nm en acetonitrilo y 566 nm en acetona.

La banda de absorción debida la transición TCLM $\pi(\text{ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ no se observa en los derivados de cloro, aunque sí aparece en los dibromuros y diyoduros comprendida en los intervalos 343–354 y 405–424 nm, respectivamente.

Estos compuestos también presentan un hombro comprendido entre 619 y 649 nm para los derivados de cloro, el cual se desplaza a 630–703 nm en los dibromuros, y a 701–788 nm en los diyoduros. Al igual que en el caso de los compuestos monohaluro, esta absorción se atribuye a la transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. De manera análoga a los monoyoduro, la absorción detectada en el rango 329–336 nm para las especies $\text{Q}[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$, podría asignarse a una transición $\sigma(\text{ligando axial}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$. Esta transición se observa entre 291 y 298 nm en los derivados de cloro y bromo. Una banda de absorción adicional, asignada a la transición $\delta \rightarrow \delta^*$, aparece en el intervalo 1123–1174 nm. La Figura 1.60 muestra los espectros electrónicos obtenidos para los compuestos $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ en acetonitrilo.

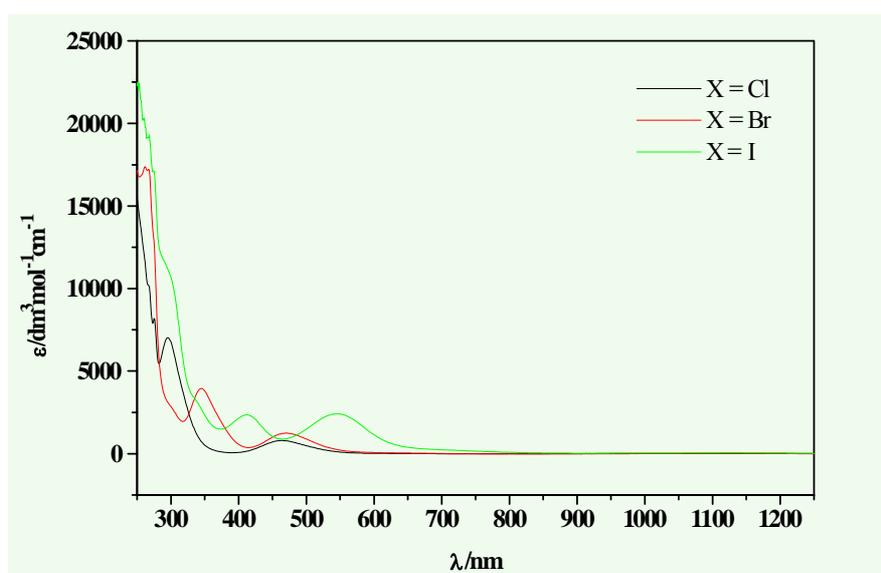


Figura 1.60. Espectros electrónicos de los compuestos $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**26**), Br (**28**), I (**31**)] en acetonitrilo.

Tabla 1.34. Datos electrónicos de los compuestos $Q[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ en varios disolventes.

Q	X		$\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$				
			$\sigma(\text{lig. axial}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$	$\pi(\text{lig. axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$	$\pi(\text{RuO}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$	$\sigma(\text{Ru-lig. axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$	$\delta(\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Ru}_2)$
MeOH							
NEt ₄	Cl	25	294 (977)	339 (392)	427 (760)		1001 (23)
PPh ₄	Cl	26	294h (1043)	326h (352)	427 (657)		986 (17)
NEt ₄	Br	27	287h (1067)	338 (255)	427 (740)		1001 (15)
PPh ₄	Br	28	298 (481)	342 (408)	427 (643)		1025 (20)
K	Br	29	291 (1293)	337h (445)	426 (807)		1000 (18)
NEt ₄	I	30	298 (481)	343 (363)	427 (498)		1013 (10)
PPh ₄	I	31	297 (585)	340 (420)	427 (641)		1025 (2)
CH₂Cl₂							
NEt ₄	Cl	25	296 (8799)		464 (973)		1123 (41)
PPh ₄	Cl	26	297 (8690)		465 (925)	649h (42)	1130 (32)
NEt ₄	Br	27	296h (5614)	343 (8818)	479 (1311)	671h (60)	1141 (64)
PPh ₄	Br	28	298h (5156)	344 (8433)	479 (1389)	659h (197)	1123 (121)
K	Br	29	294h (3872)	343 (6088)	480 (920)	672 (47)	1123 (47)
NEt ₄	I	30		422 (8581)	554 (2883)	778h (96)	1141 (133)
PPh ₄	I	31		423 (9772)	554 (3268)	788h (97)	1141 (144)
CH₃CN							
NEt ₄	Cl	25	296 (8206)		464 (937)	627h (37)	1129 (29)
PPh ₄	Cl	26	296 (7027)		464 (797)	643h (14)	1131(25)
NEt ₄	Br	27	295h (3852)	343 (3852)	474 (1185)	630h (50)	1139 (36)
PPh ₄	Br	28	294h (3215)	345 (3947)	470 (1243)	631h (44)	1141 (25)
K	Br	29	291h (2821)	345 (4122)	471 (1314)		1123 (34)
NEt ₄	I	30	333h (3166)	405 (1996)	546 (1897)	701h (191)	1129 (46)
PPh ₄	I	31	329h (3733)	412 (2352)	545 (2418)	701h (236)	1129 (60)
Acetona							
NEt ₄	Cl	25	insoluble				
PPh ₄	Cl	26			468 (912)	619h (56)	1174 (36)
NEt ₄	Br	27		353 (2266)	480 (468)	703h (22)	1149 (60)
PPh ₄	Br	28		354 (6176)	480 (1324)	648h (21)	1141 (21)
K	Br	29		354 (4350)	477 (1104)		1174 (30)
NEt ₄	I	30	336h (2952)	424 (2300)	566 (1842)	702h (137)	1141 (23)
PPh ₄	I	31	336h (3902)	424 (3092)	566 (2461)	701h (239)	1139 (58)

h = hombro

De la misma forma que en los complejos $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, el solvatocromismo que se observa en los dihaloderivados es consecuencia del desplazamiento en el intervalo visible de la transición $\pi(\text{RuO},\text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ y, en menor medida, de la $\sigma(\text{Ru}\text{-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. Sin embargo, el solvatocromismo es más intenso en los monohaloderivados. En éstos, se explicó por el efecto combinado de la coordinación de una molécula de disolvente a una posición axial y el ligando haluro a la otra de cada unidad dimetálica. Sin embargo, las especies $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^-$ tienen las dos posiciones axiales ocupadas por los ligandos haluro, por lo que la influencia del disolvente vendrá determinada únicamente por las interacciones del mismo con los ligandos, que modificarán las dos transiciones. Así, a medida que aumente la polarizabilidad del haluro, se producirá una mayor variación en dichas transiciones y, como consecuencia, un aumento del solvatocromismo. Por ello, en los diyododerivados será mayor que en los dibromoderivados, y en éstos, mayor que en los dicloroderivados, pero en todo caso, menor que en los monohaloderivados. En la Figura 1.61 se presentan los espectros electrónicos de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**30**) en metanol, diclorometano, acetonitrilo y acetona.

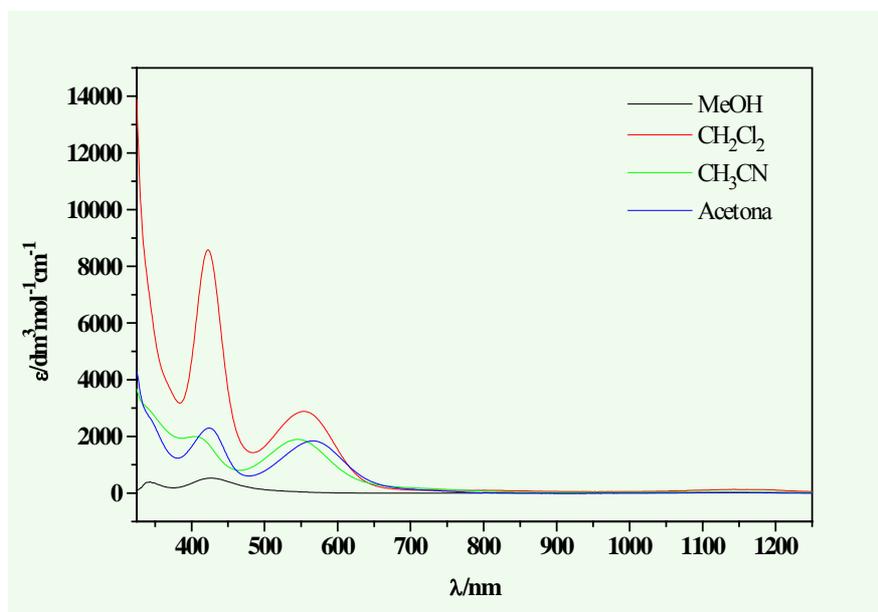


Figura 1.61. Espectros electrónicos del compuesto $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**30**) en varios disolventes.

CAPÍTULO II. UNIÓN DE ESPECIES DINUCLEARES A TRAVÉS DE LAS POSICIONES AXIALES PARA LA FORMACIÓN DE ENTIDADES SUPRAMOLECULARES

La incorporación de complejos dinucleares con estructura de *paleta de barco de vapor* en la construcción de entidades supramoleculares, es cada vez más frecuente en la química supramolecular^{2,4,115}. Entre estos compuestos, los de dirrutenio son de especial interés debido a la variedad de estados electrónicos que pueden presentar, lo que conduce a especies con propiedades electroquímicas, eléctricas o magnéticas singulares y los hace adecuados para el diseño de dispositivos electrónicos¹¹⁶.

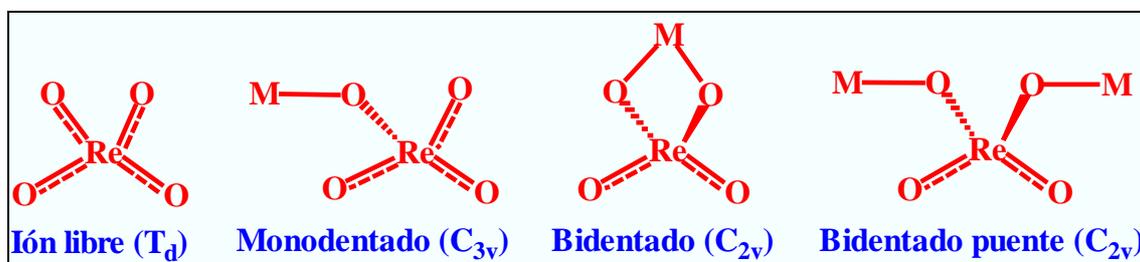
Como se ha indicado en los antecedentes bibliográficos y se ha descrito en el capítulo anterior, las especies dimetálicas se pueden conectar a través de halógenos puente dando diferentes ordenamientos supramoleculares. Sin embargo, el uso de especies con metales de transición para enlazar dichas unidades ha sido muy poco estudiado, pero está siendo de un intenso interés en estos momentos por diversas razones. La posibilidad de conectar las unidades paramagnéticas de dirrutenio ($S = 3/2$) con otros complejos paramagnéticos para la preparación de materiales con nuevas propiedades, entre los que están los imanes moleculares, es una de estas razones.

Los únicos ejemplos conocidos en los que las unidades de tetracarboxilatos de dirrutenio se unen a otros complejos metálicos lo constituyen los compuestos preparados por reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ con $\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}$ y $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCN}$ para dar los cationes tetranucleares¹⁰⁵ $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeCN}]_2[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{SbF}_6$ y $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCN}]_2[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{SbF}_6$, los compuestos bidimensionales $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ descritos por Handa y col.^{10d} y los tridimensionales $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe}_4)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) publicados por Miller y col.^{10c}. También se conocen compuestos heteropolinucleares que contienen unidades de dirrutenio con ligandos ferrocenilcarboxilato¹⁰⁶.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en los intentos de preparar entidades supramoleculares por unión de unidades de dirrutenio con otras especies metálicas que contienen renio y plata, así como con el ligando cianato.

A. COMPUESTOS CON GRUPOS PERRENATO

El grupo tetraoxorrenato es un anión de carácter débilmente coordinante¹¹⁷, y que, por su volumen, se ha usado como contraión en algunos complejos. Sin embargo, se conocen compuestos en los que se coordina a cationes metálicos. El anión tetraoxorrenato puede coordinarse de tres modos: monodentado, quelato y puente. En el Esquema 2.1 se representan estos modos de coordinación.



Esquema 2.1. Modos de coordinación del grupo ReO_4^- .

Chakravorti ha recogido en una revisión¹¹⁸ ejemplos de compuestos que contienen iones perrenatos en cada uno de estos modos de coordinación. Sin embargo, no se conoce ningún compuesto de dirrutenio en el que un grupo perrenato esté coordinado o como contraión.

En este apartado se estudia la utilización del grupo tetraoxorrenato para unir unidades de dirrutenio y la formación de unidades supramoleculares a partir de ambos.

1. Síntesis de los compuestos

La reacción de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CMePh}_2, \text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}, \text{CMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ y Ph) con NBu_4ReO_4 en relación molar 1:1 da lugar a la formación de diferentes especies en función de los ligandos carboxilato puente. De este modo, se obtienen compuestos polímeros de estequiometría $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{ReO}_4)$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**37**), CMePh_2 (**38**), CMe_3 (**39**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (**40**),

CMe=CHCH₂CH₃ (**41**), C₆H₄-*p*-OMe (**42**) y Ph (**43**)] en los que el grupo ReO₄⁻ se encuentra coordinado a las posiciones axiales de dos unidades dimetálicas vecinas. Tras cristalizar en doble capa de diclorometano/hexano y tetrahidrofurano/hexano respectivamente, los complejos **38** y **39** se obtienen como Ru₂(μ-O₂CCMePh₂)₄(ReO₄)·CH₂Cl₂ (**38·CH₂Cl₂**) y Ru₂(μ-O₂CCMe₃)₄(ReO₄)·thf (**39·thf**). Cuando el carboxilato es benzoato, junto al polímero Ru₂(μ-O₂CPh)₄(ReO₄) (**43**) también se forma el complejo Ru₂(μ-O₂CPh)₄(ReO₄)(H₂O) (**44**). Sin embargo, la reacción de [Ru₂(μ-O₂CPh)₄(thf)₂]BF₄ con un exceso de tetraoxorrenato conduce a la formación del compuesto NBu₄[Ru₂(μ-O₂CPh)₄(ReO₄)₂] (**45**) junto a **43**. El complejo **45** cristaliza con la estequiometría NBu₄[Ru₂(μ-O₂CPh)₄(ReO₄)₂]·0,5H₂O (**45·0,5H₂O**) a partir de una doble capa de diclorometano/hexano.

Para el resto de especies [Ru₂(μ-O₂CR)₄(thf)₂]BF₄, cuando la reacción se realiza con exceso de perrenato, solo se forman los complejos polímeros **37–42**. Hasta el momento no hemos encontrado ninguna razón que explique la diferente reactividad del derivado con el ligando benzoato. En ningún caso, el grupo perrenato actúa como contraión. En el Esquema 2.2 se presenta un resumen de las vías de síntesis de este tipo de complejos.

Todos los compuestos son estables al aire durante largos periodos de tiempo sin que se produzca una descomposición aparente. Son parcialmente solubles en disolventes orgánicos polares como metanol, thf o acetona, pero insolubles en apolares como éter de petróleo o tolueno.

por 2,191 Å en el carboxilato axial. Por tanto, el carboxilato ecuatorial aumenta algo la distancia O···O para acercarse a la distancia Ru-Ru. En el complejo¹¹⁹ $\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4(\text{ReO}_4)_2$, con grupos carboxilato puente y renatos terminales, la longitud de enlace metal-metal es 2,251(2) Å, mientras que los oxígenos de los ligandos ecuatoriales están separados por 2,187 y 2,280 Å. Sin embargo, en los ligandos axiales perrenato, estas distancias oxígeno-oxígeno son 2,664, 2,753 y 3,014 Å, por lo que, en este caso, las distancias son muy distintas, lo que explica que con este metal no se haya sustituido el grupo carboxilato por renato.

En los ligandos axiales tetraoxorrenato de los complejos **39·thf**, **40**, **44** y **45·0,5H₂O**, cuyas estructuras se describen a continuación, las distancias de separación oxígeno-oxígeno se encuentran comprendidas en el intervalo 2,700–2,857 Å, mientras que las rutenio-rutenio varían entre 2,251(4) y 2,273(5) Å. En este caso, las distancias Ru-Ru y O···O del grupo ReO_4^- son también demasiado diferentes como para que el grupo ReO_4^- pueda coordinarse puente a los átomos de rutenio de una unidad dimetálica. Por tanto, el ligando perrenato no parece apropiado para llevar a cabo la sustitución de los carboxilatos en $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Probablemente esta sustitución sí pueda realizarse, por ejemplo, en complejos tetracarboxilatos de cobre, $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, que poseen una distancia de enlace metal-metal similar a la O···O en el grupo perrenato.

2. Determinación estructural por difracción de rayos X y estudio del tipo de entidad supramolecular formada

2.1 Cadenas del tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{ReO}_4)]_n$

Se han obtenido cristales de los complejos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (**39·thf**) y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**40**), de calidad adecuada para difracción de rayos X. En las Figuras 2.1 y 2.2 se muestran las estructuras cristalinas de ambos compuestos. Estas especies mantienen la unidad dimetálica de dos rutenios unidos por cuatro ligandos carboxilato puente, con sus posiciones axiales ocupadas por ligandos perrenato que se coordinan a otra unidad de dirrutenio vecina formando cadenas. Los átomos de renio se encuentran coordinados a dos oxígenos puente y a otros dos

oxígenos terminales. Las únicas interacciones que existen entre las cadenas son fuerzas de van der Waals.

En el caso del compuesto con el ligando trimetilacetato hay una molécula de tetrahidrofurano de cristalización por cada unidad dimetálica. No se han podido obtener buenos análisis para **39·thf** debido a la facilidad con la que se pierden las moléculas de thf de cristalización, lo que se ha observado frecuentemente^{30,59,114} en la química de los compuestos de rutenio. Sin embargo, cuando se trata a vacío, el análisis de **39**, concuerda adecuadamente.

En las Tabla 2.1 y 2.2 se presenta una selección de las distancias y ángulos de enlace más característicos de ambos compuestos. Las distancias Ru-Ru son 2,2667(9) Å para **39·thf** y 2,2646(10) Å para **40**, del mismo orden que las encontradas en otros ordenamientos polímeros con un átomo de oxígeno en la posición axial, como Ru₂(μ-O₂CCH₂CH₃)₄(O₂CCH₂CH₃) [2,273(1) Å]²³, Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄(O₂CCF₃) [2,278(1) Å]²³ y Ru₂(μ-O₂CPh)₄(O₂CPh)·(HO₂CPh) [2,277(1) Å y 2.278(1) Å]²⁴. En ambos compuestos los ligandos perrenato presentan una pequeña desviación de la geometría tetraédrica. De este modo, en el complejo **39·thf**, las distancias de enlace Re-O están comprendidas entre 1,674(8) y 1,741(4) Å y los ángulos de enlace se encuentran en el intervalo 108,7(3)–110,1(5)°; mientras que en el complejo **40**, estos intervalos son, respectivamente, 1,677(16)–1,755(11) Å y 107,3(6)–111,8(6)°.

Los ángulos de enlace Re(1)-O(1)-Ru(1) y O(1)#-Re(1)-O(1) para el complejo **39·thf** son 148,6(3) y 108,7(3)°. Este compuesto se ordena en estado sólido en forma de cadenas lineales, con un ángulo Ru-Ru--Ru, entre una unidad dimetálica y un átomo de rutenio adyacente, de 180° (Figura 2.3). Esta linearidad puede observarse en la proyección del compuesto **39·thf** a lo largo del eje b representado en la Figura 2.4. Así, se observa que no hay ángulo de torsión dentro de la unidad dimetálica, pero también que todas las unidades se colocan en la misma posición a lo largo de la cadena, dando una disposición totalmente eclipsada, incluidos los grupos perrenato. Sin embargo, las cadenas se encuentran desplazadas unas respecto de otras quedando enfrentadas las

unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]^+$ de una cadena con los grupos ReO_4^- de otra, dando un empaquetamiento muy efectivo (Figura 2.3).

El empaquetamiento en el compuesto **40** es diferente. En primer lugar, las cadenas no son lineales. En este caso el ángulo Ru-Ru--Ru es de $162,07^\circ$ por lo que forma cadenas en zigzag (Figura 2.5). En segundo lugar, los ligandos carboxilatos de cada unidad $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]^+$ están completamente eclipsados y cada unidad, respecto de la siguiente de la cadena, se encuentra girada 45° . Por ello, vista la cadena a lo largo del eje b, tiene el aspecto de una estrella de ocho puntas (Figura 2.6). El empaquetamiento de las cadenas viene ahora determinado fundamentalmente por el tamaño y forma de los grupos 3-metoxipropionato, quedando cada una rodeada de seis, colocadas a la misma distancia.

La estructura del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (**41**) no se ha podido refinar adecuadamente dada la mala calidad del cristal utilizado y no se ha podido mejorar a pesar de los numerosos intentos realizados para obtener cristales más apropiados. Sin embargo, la presencia de grupos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4]^+$ y ReO_4^- ha quedado establecida sin ninguna duda. La estructura de **41** es similar a la encontrada para los complejos **39·thf** y **40**. La unidad dinuclear tiene dos átomos de rutenio unidos por cuatro ligandos *trans*-2-metil-2-pentenoato, con sus posiciones axiales ocupadas por los ligandos perrenato puente, dando lugar a cadenas en zigzag similares a las del compuesto **40**. En la Figura 2.7 se presenta la estructura de este compuesto.

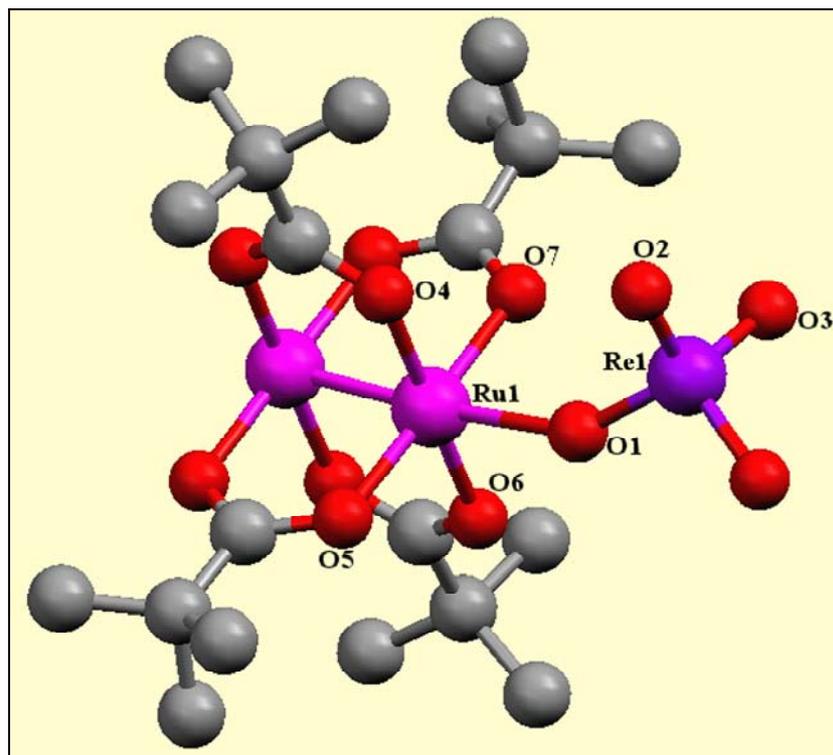


Figura 2.1. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (**39.thf**).

Tabla 2.1. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **39.thf**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#2	2,2667(9)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#2	175,74(13)
Ru(1)-O(1)	2,247(4)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#2	89,70(12)
Ru(1)-O(4)	2,016(5)	O(5)-Ru(1)-Ru(1)#2	89,50(11)
Ru(1)-O(5)	2,017(4)	O(6)-Ru(1)-Ru(1)#2	89,46(11)
Ru(1)-O(6)	2,024(4)	O(7)-Ru(1)-Ru(1)#2	89,46(11)
Ru(1)-O(7)	2,030(4)	Re(1)-O(1)-Ru(1)	148,6(3)
Re(1)-O(1)	1,741(4)	O(1)#1-Re(1)-O(1)	108,7(3)
Re(1)-O(2)	1,674(8)	O(2)-Re(1)-O(1)	109,6(3)
Re(1)-O(3)	1,693(7)	O(3)-Re(1)-O(1)	109,4(2)
		O(2)-Re(1)-O(3)	110,1(5)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $x, -y+1/2, z$

#2 $x, -y+3/2, z$

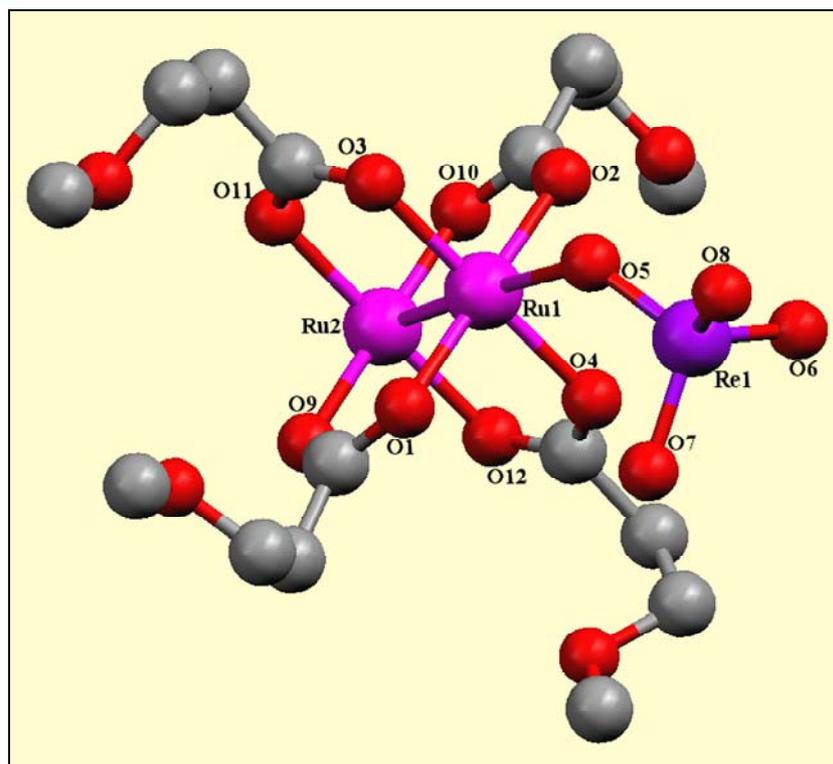


Figura 2.2. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**40**).

Tabla 2.2. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **40**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,2646(10)	O(1)-Ru(1)-Ru(2)	89,34(19)
Ru(1)-O(1)	2,031(7)	O(2)-Ru(1)-Ru(2)	89,54(17)
Ru(1)-O(2)	2,029(7)	O(3)-Ru(1)-Ru(2)	90,12(19)
Ru(1)-O(3)	2,019(7)	O(4)-Ru(1)-Ru(2)	89,29(19)
Ru(1)-O(4)	2,017(7)	Ru(2)-Ru(1)-O(5)	176,67(19)
Ru(1)-O(5)	2,260(7)	O(9)-Ru(2)-Ru(1)	89,47(19)
Ru(2)-O(8)#1	2,255(7)	O(10)-Ru(2)-Ru(1)	89,68(19)
Ru(2)-O(9)	2,016(7)	O(11)-Ru(2)-Ru(1)	89,2(2)
Ru(2)-O(10)	2,024(7)	O(12)-Ru(2)-Ru(1)	89,55(19)
Ru(2)-O(11)	2,035(8)	O(8)#1-Ru(2)-Ru(1)	177,9(2)
Ru(2)-O(12)	2,023(7)	Re(1)-O(5)-Ru(1)	131,4(4)
Re(1)-O(5)	1,735(7)	Re(1)-O(8)-Ru(2)#2	140,3(4)
Re(1)-O(6)	1,677(16)	O(6)-Re(1)-O(5)	107,3(6)
Re(1)-O(7)	1,755(11)	O(5)-Re(1)-O(7)	108,8(5)
Re(1)-O(8)	1,749(7)	O(5)-Re(1)-O(8)	110,2(4)
		O(6)-Re(1)-O(7)	110,2(7)
		O(6)-Re(1)-O(8)	111,8(6)
		O(8)-Re(1)-O(7)	108,5(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1/2, y-1/2, z$

#2 $-x+1/2, y+1/2, z$

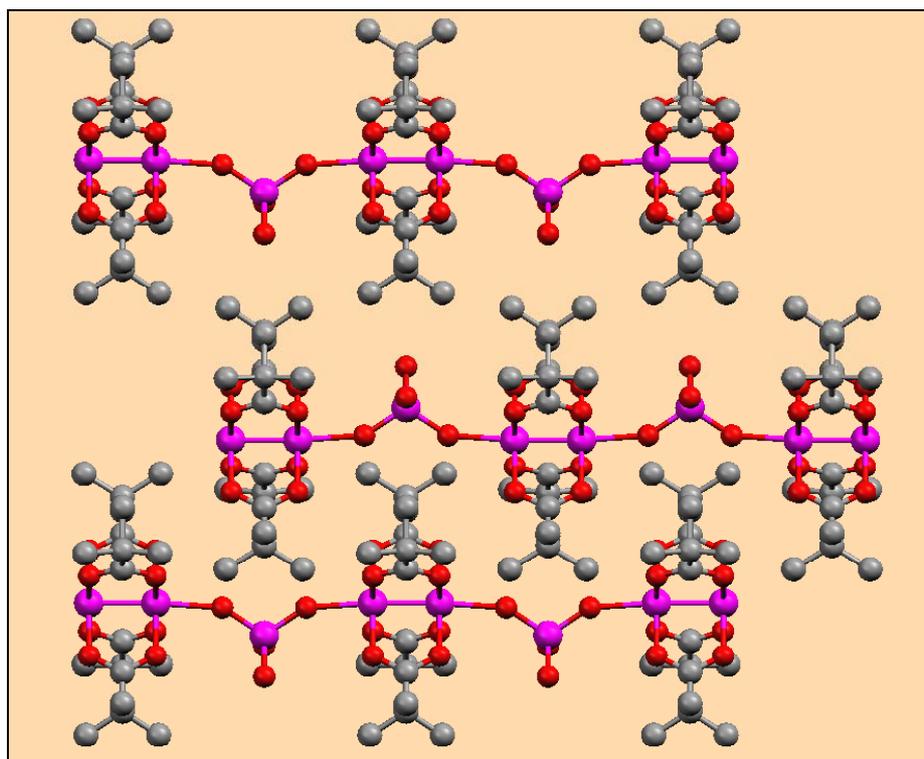


Figura 2.3. Cadenas lineales, en estado sólido, de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (**39·thf**). Las moléculas de thf de cristalización se han omitido por claridad.

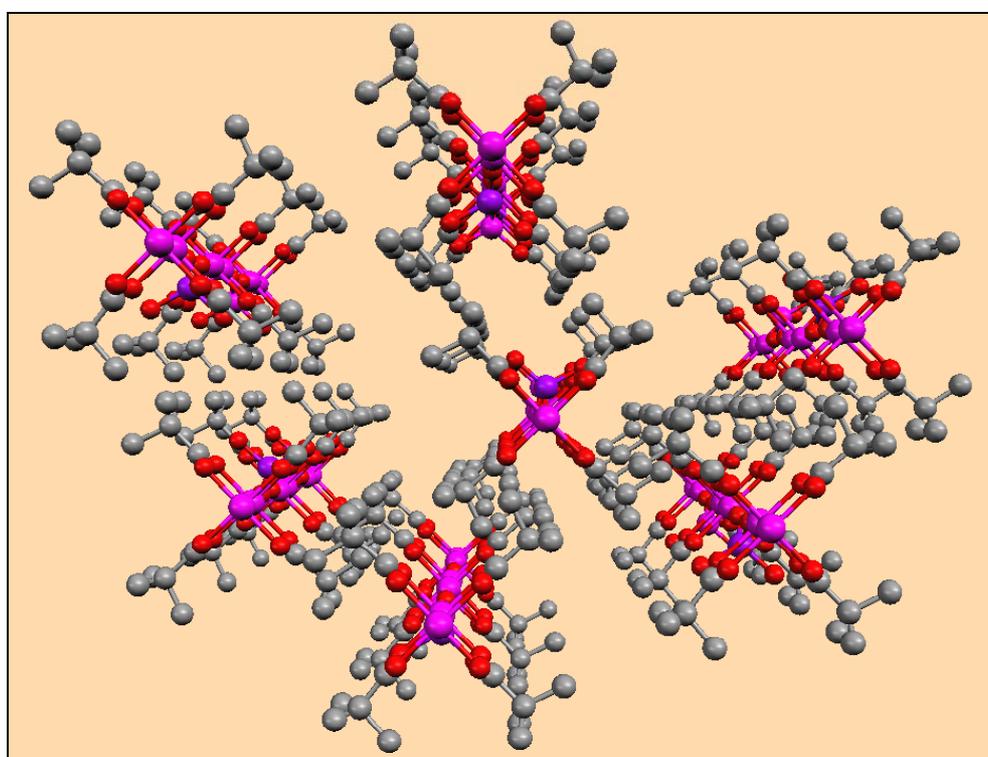


Figura 2.4. Empaquetamiento de cadenas lineales eclipsadas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (**39·thf**) a lo largo del eje b. Las moléculas de thf de cristalización se han omitido por claridad.

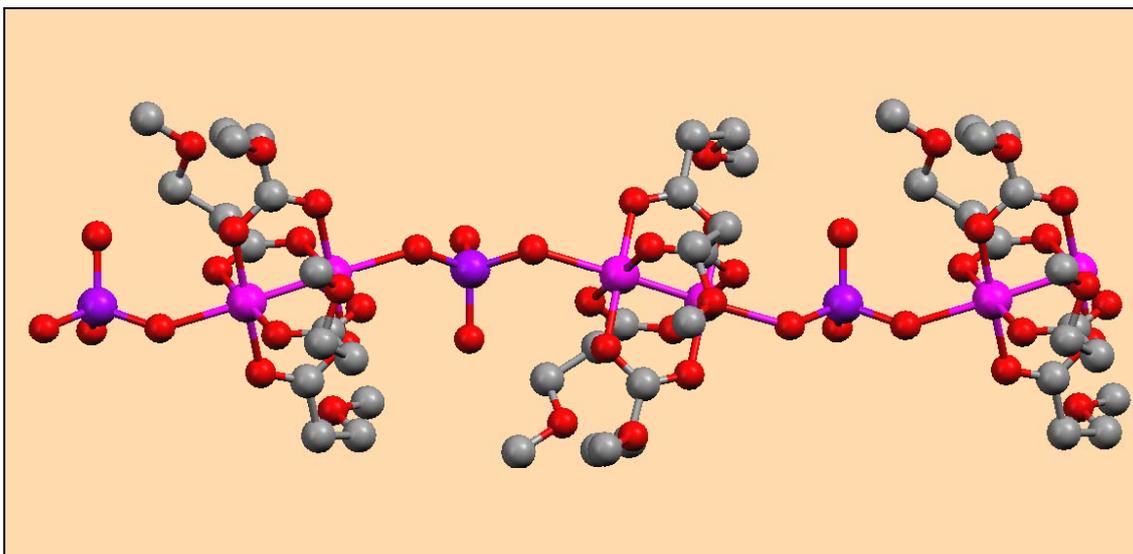


Figura 2.5. Cadenas en zigzag, en estado sólido, de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**40**).

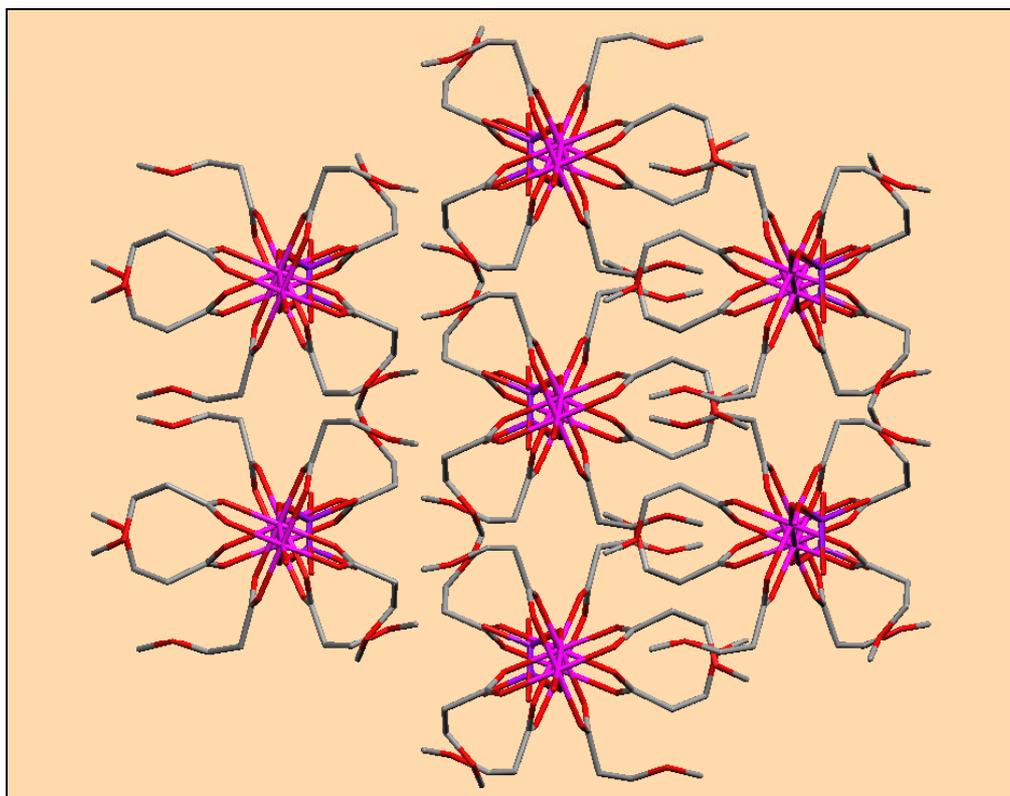


Figura 2.6. Empaquetamiento de las cadenas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**40**) a lo largo del eje b.

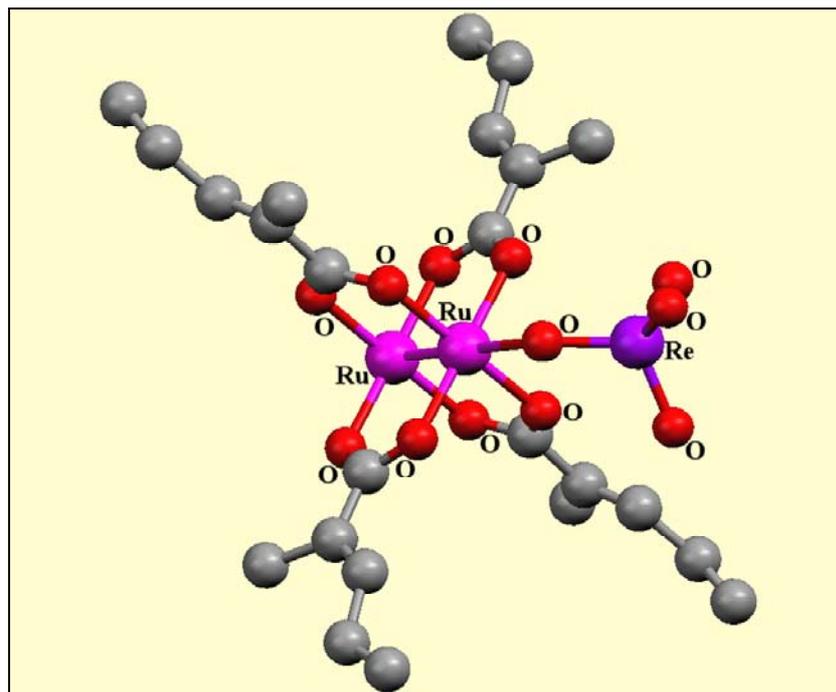


Figura 2.7. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (**41**).

2.2. Unidades dimetálicas catión/anión

Los cristales del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (**44**) adecuados para difracción de rayos X se han obtenido por evaporación al aire de una disolución del compuesto en diclorometano.

A diferencia de lo observado en los compuestos **39–41**, la determinación de la estructura cristalina del complejo **44**, que posee ligandos benzoato, muestra un empaquetamiento de especies catiónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y aniónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]^-$ (Figura 2.8). Así, dicho complejo podría formularse como $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]$. Ambas unidades están formadas por una unidad de dirutenio(II,III) con cuatro ligandos ecuatoriales benzoato puente. La unidad catiónica posee dos moléculas de agua coordinadas a las posiciones axiales, de manera similar a lo observado en los complejos $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [**21**(H_2O) $\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$] y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})^{16}$, mientras que la unidad aniónica tiene dos ligandos perrenato en dichas posiciones.

En esta estructura puede observarse un ordenamiento supramolecular de las unidades catiónicas y aniónicas que se unen entre sí por enlaces de hidrógeno (Figura 2.10). Cada molécula de agua en las posiciones axiales de las unidades catiónicas, se une por enlace de hidrógeno a dos átomos de oxígeno de dos grupos ReO_4 de las unidades aniónicas vecinas. De este modo, el átomo de oxígeno O12 de la molécula de agua está unido a los átomos O7 y O8 de dos unidades aniónicas diferentes. Las distancias $\text{O}(12)\cdots\text{O}(7)$ y $\text{O}(12)\cdots\text{O}(8)\#3$ son 2,79(2) y 2,647(18) Å, respectivamente. Los átomos de renio están coordinados a un oxígeno terminal, a dos oxígenos con enlace de hidrógeno y a un oxígeno coordinado a un átomo de rutenio, formando un entorno pseudotetraédrico. De esta manera, a través de los enlaces de hidrógeno, se forma una red tridimensional.

2.3. Unidades aniónicas dimetálicas

En la estructura del complejo $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**45·0,5H₂O**) (Figura 2.9) la unidad asimétrica está compuesta por las dos mitades de dos diferentes aniones cristalográficamente independientes, con el centro de inversión en la mitad del enlace Ru-Ru, un catión NBu_4^+ y una molécula de agua de cristalización. Este compuesto tiene unidades aniónicas tetrametálicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]^-$ similares a las encontradas en el complejo **44**. En este caso, los átomos de renio están coordinados a tres oxígenos terminales y a un oxígeno coordinado a un átomo de rutenio. En la Figura 2.11 se muestra el ordenamiento de este compuesto en estado sólido.

En las Tablas 2.3 y 2.4 se presentan, respectivamente, las distancias y ángulos de enlace más significativos de **44** y **45·0,5H₂O**. La longitud de enlace Ru-Ru en la unidad aniónica de **44** es 2,272(3) Å, mientras que para **45·0,5H₂O** son 2,270(5) y 2,273(5) Å. Estas distancias son del mismo orden que las encontradas^{24,53,110} en $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4\text{X}$ [X = Cl, 2,290(1); Br, 2,2906(7); I, 2,2965(6); O_2CPh , 2,277(1) y 2,278(1) Å] y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{HSO}_4)(\text{EtOH})$ [2,272(2) Å (unidad aniónica)], pero más largas que las de los compuestos polímeros **39·thf** y **40**. El catión $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

presente en **44** tiene una longitud de enlace Ru-Ru de 2,251(4) Å, que es la segunda más corta de todas las especies con enlace Ru-Ru, después de [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(H₂O)₂]BF₄¹⁹ [2,248(1) Å].

Por otro lado, las distancias Ru-O_{perrenato} son 2,247(13) Å en **44** y 2,22(2) y 2,233(18) Å en **45·0,5H₂O**. Esta longitud de enlace es ligeramente menor en las unidades aniónicas que en los ordenamientos polímeros observados en los complejos **39·thf** [2,247(4) Å] y **40** [2,260(7) y 2,255(7) Å]. Como ya se ha comentado, cuando disminuye la distancia Ru-L_{axial} aumenta la distancia Ru-Ru.

La distorsión del entorno tetraédrico de estos perrenatos monodentados es mayor que el encontrado en **39·thf** y **40**. En el complejo **44**, las distancias Re-O se encuentran en el intervalo 1,619(7)–1,697(12) Å y los ángulos de enlace O-Re-O varían entre 105,7(11) y 115,0(9)°. Para **45·0,5H₂O** estos intervalos son 1,686(12)–1,751(18) Å y 104,8(15)–111,8(10)°, respectivamente. El entorno tetraédrico más distorsionado que se ha encontrado en el compuesto **44** podría deberse a la existencia de los enlaces de hidrógeno entre los grupos perrenato y las moléculas de agua. Una distorsión asociada a enlaces de hidrógeno ha sido observada también por Collison y col.¹²⁰

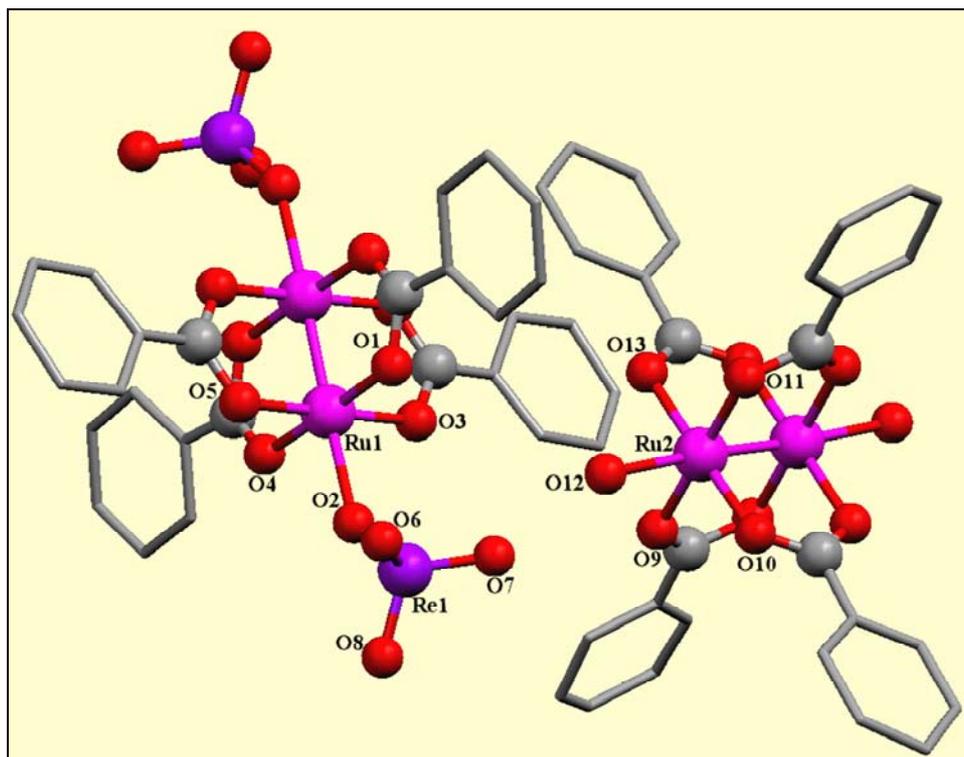


Figura 2.8. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]$ (**44**).

Tabla 2.3. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **44**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,272(3)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,5(4)
Ru(1)-O(1)	2,012(15)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	177,6(4)
Ru(1)-O(2)	2,247(13)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	90,3(4)
Ru(1)-O(3)	1,990(15)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,3(4)
Ru(1)-O(4)	1,974(14)	O(5)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,6(4)
Ru(1)-O(5)	2,001(14)	Re(1)-O(2)-Ru(1)	145,6(9)
Re(1)-O(2)	1,697(12)	O(2)-Re(1)-O(6)	107,9(9)
Re(1)-O(6)	1,632(7)	O(7)-Re(1)-O(2)	115,0(9)
Re(1)-O(7)	1,619(7)	O(8)-Re(1)-O(2)	108,8(9)
Re(1)-O(8)	1,626(7)	O(7)-Re(1)-O(6)	106,1(11)
Ru(2)-Ru(2)#2	2,251(4)	O(8)-Re(1)-O(6)	105,7(11)
Ru(2)-O(9)	1,990(14)	O(7)-Re(1)-O(8)	112,8(11)
Ru(2)-O(10)	1,984(14)	Ru(2)#2-Ru(2)-O(12)	176,8(4)
Ru(2)-O(11)	1,999(14)	O(9)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,1(4)
Ru(2)-O(12)	2,276(13)	O(10)-Ru(2)-Ru(2)#2	89,8(4)
Ru(2)-O(13)	2,032(16)	O(11)-Ru(2)-Ru(2)#2	90,8(4)
		O(13)-Ru(2)-Ru(2)#2	88,9(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

- #1 -x,-y+1,-z+1
 #2 -x+1,-y+1,-z+2

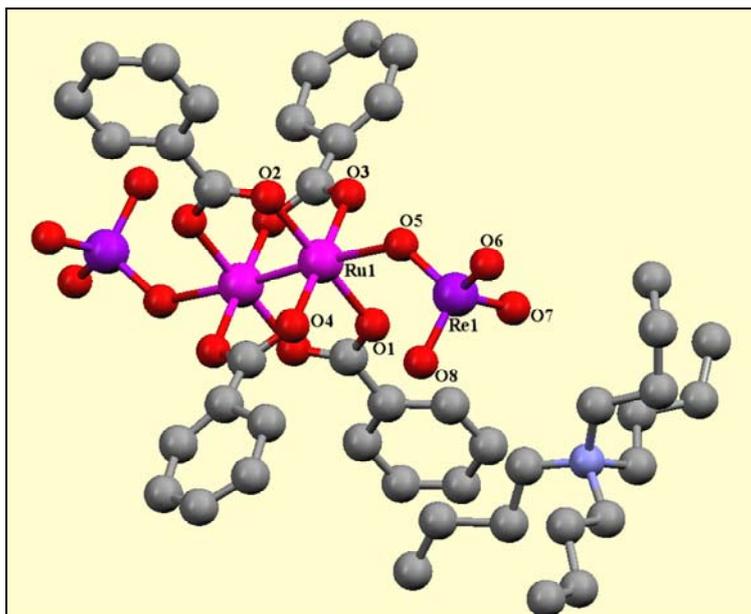


Figura 2.9. Estructura cristalina de $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Unidad A). El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 2.4. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de $\mathbf{45\cdot0,5H_2O}$.

Unidad A		Unidad B	
Longitudes de enlace (Å)			
Ru(1)-Ru(1)#2	2,270(5)	Ru(2)-Ru(2)#1	2,273(5)
O(1)-Ru(1)	2,020(19)	O(9)-Ru(2)	2,01(2)
O(2)-Ru(1)#2	2,023(19)	O(10)-Ru(2)	2,010(17)
O(3)-Ru(1)	2,039(18)	O(11)-Ru(2)	2,015(18)
O(4)-Ru(1)#2	2,009(19)	O(12)-Ru(2)	1,99(2)
O(5)-Ru(1)	2,22(2)	O(13)-Ru(2)	2,233(18)
O(5)-Re(1)	1,751(18)	O(13)-Re(2)	1,735(18)
O(6)-Re(1)	1,699(12)	O(14)-Re(2)	1,697(12)
O(7)-Re(1)	1,700(11)	O(15)-Re(2)	1,686(12)
O(8)-Re(1)	1,698(11)	O(16)-Re(2)	1,697(11)
Ángulos de enlace (°)			
O(1)-Ru(1)-Ru(1)#2	88,8(7)	O(9)-Ru(2)-Ru(2)#1	89,2(6)
O(2)#2-Ru(1)-Ru(1)#2	90,2(6)	O(10)-Ru(2)-Ru(2)#1	89,9(6)
O(3)-Ru(1)-Ru(1)#2	89,6(6)	O(11)-Ru(2)-Ru(2)#1	88,9(6)
O(4)#2-Ru(1)-Ru(1)#2	89,2(6)	O(12)-Ru(2)-Ru(2)#1	89,4(6)
O(5)-Ru(1)-Ru(1)#2	175,9(5)	O(13)-Ru(2)-Ru(2)#1	172,8(5)
Re(1)-O(5)-Ru(1)	131,3(10)	Re(2)-O(13)-Ru(2)	144,0(11)
O(6)-Re(1)-O(5)	110,4(11)	O(14)-Re(2)-O(13)	109,0(12)
O(7)-Re(1)-O(5)	110,4(11)	O(15)-Re(2)-O(13)	111,0(13)
O(8)-Re(1)-O(5)	109,7(11)	O(16)-Re(2)-O(13)	111,8(10)
O(7)-Re(1)-O(6)	108,3(14)	O(15)-Re(2)-O(14)	111,4(19)
O(8)-Re(1)-O(6)	109,1(12)	O(16)-Re(2)-O(14)	104,8(15)
O(8)-Re(1)-O(7)	108,9(12)	O(15)-Re(2)-O(16)	108,7(16)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x, -y+1, -z+1

#2 -x+1, -y+1, -z

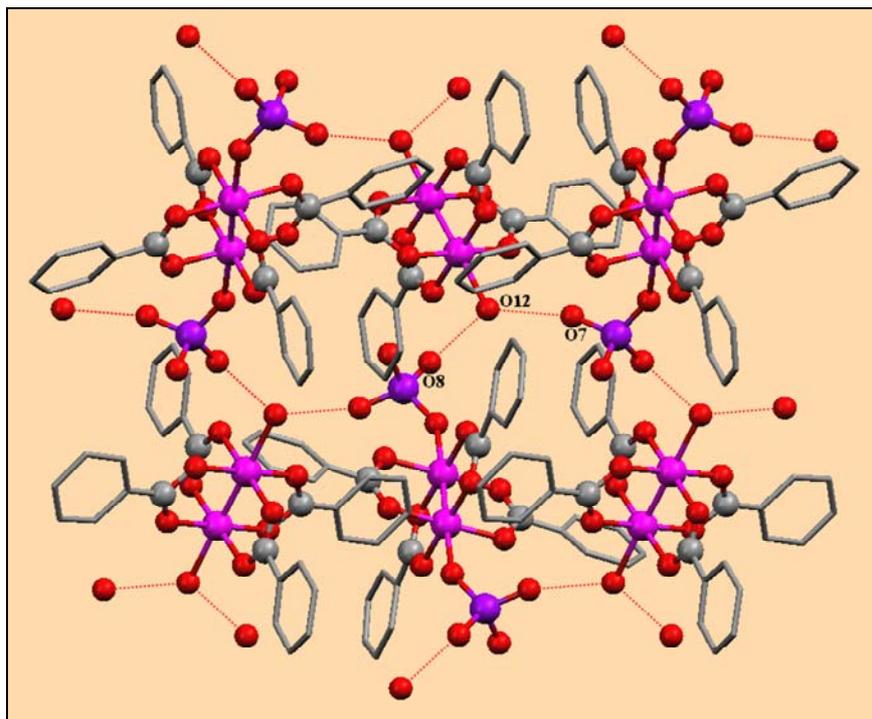


Figura 2.10. Ordenamiento en estado sólido de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]$ (44).

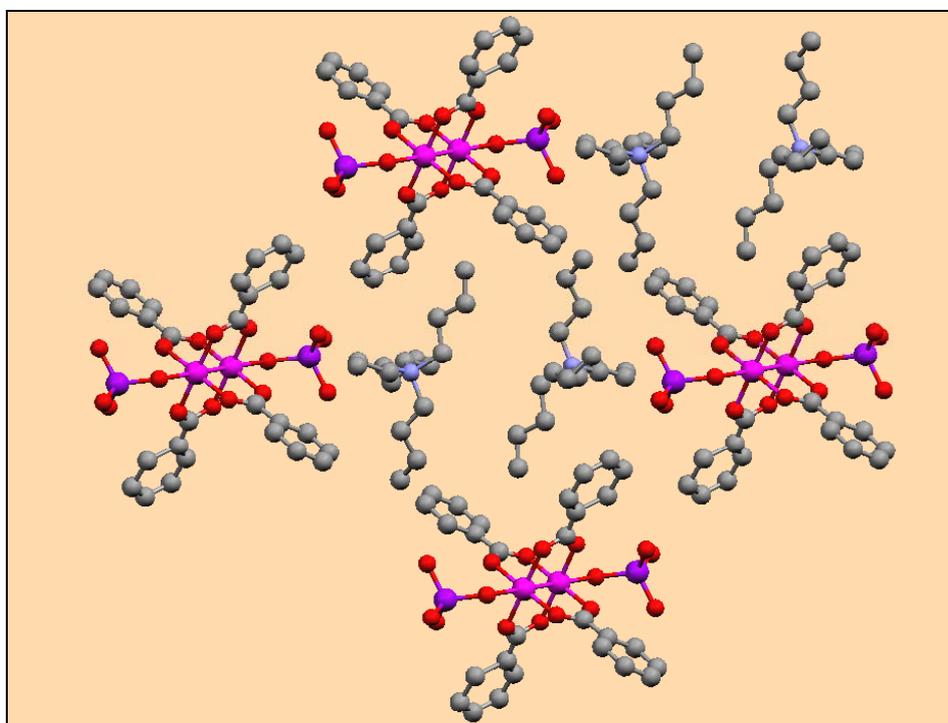
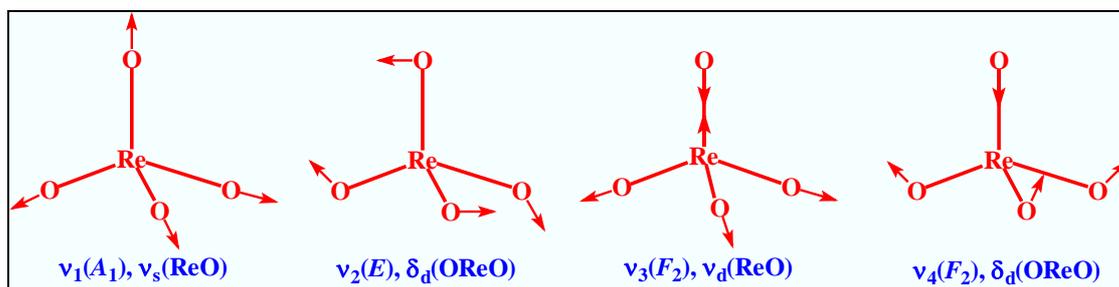


Figura 2.11. Ordenamiento en estado sólido de $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (45·0,5H₂O). El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

3. Propiedades espectroscópicas

Los espectros infrarrojos de todos los compuestos presentan en la zona de tensión COO, el diagrama típico de los ligandos carboxilato puente. En el complejo **45·0,5H₂O** se observan las bandas características del catión NBu₄⁺. Como puede verse en el Esquema 2.3, el ion tetraédrico tetraoxorrenato tiene cuatro modos normales de vibración, aunque solamente ν_3 y ν_4 son activos en el infrarrojo¹²¹. El modo de coordinación del grupo tetraoxorrenato (Esquema 2.1) determina el número de bandas que aparecen en el espectro infrarrojo. Para grupos monodentados y bidentados (o bidentados puente), estos modos de vibración deben desdoblarse, respectivamente, en dos y tres bandas, mientras que ν_1 y ν_2 se vuelven activos en IR para el tipo de coordinación monodentada^{118,120-122}. Las bandas correspondientes a ν_1 y ν_3 aparecen, aproximadamente, a 970 y 920 cm⁻¹, respectivamente, mientras que ν_2 y ν_4 lo hacen^{118,121} alrededor de 330 cm⁻¹.



Esquema 2.3. Modos normales de vibración del ion tetraoxorrenato.

En el espectro IR de los complejos Ru₂(μ-O₂CR)₄(ReO₄) **37-43**, ν_1 es una banda débil que se observa entre 980 y 974 cm⁻¹, mientras que ν_3 se desdobra en tres o cuatro bandas, entre 948 y 845 cm⁻¹, lo que se atribuye al grupo ReO₄⁻ bidentado puente. Para **45·0,5H₂O**, donde el grupo perrenato es monodentado, solo hay dos bandas correspondientes a ν_3 (922 y 855 cm⁻¹). Sin embargo, en el complejo **44**, ν_3 se desdobra en tres bandas a 946, 899 y 858 cm⁻¹. Aunque en principio podría pensarse que ν_3 debería ser igual que en el complejo **45·0,5H₂O**, ya que ambos tienen grupos perrenato monodentados, la estructura cristalina de **44** muestra una distorsión significativa en dichos grupos debido a los enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua adyacentes,

lo que podría modificar la simetría tetraédrica lo suficiente para aumentar el número de bandas. En estos dos compuestos también se observa una débil absorción correspondiente a ν_1 a 977 (**44**) y 970 cm^{-1} (**45·0,5H₂O**). Para todos los complejos puede verse una banda muy débil en el intervalo 330–310 cm^{-1} . Esta absorción puede asignarse a ν_4 , aunque ν_2 también aparece en esa zona. Las Figuras 2.12–2.14 muestran los espectros IR, en la zona 4000–400 cm^{-1} , de los compuestos **43**, **44** y **45·0,5H₂O**.

Los espectros de masas ESI+ muestran como pico base el correspondiente al ion $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$. El pico base en ESI– es debido al grupo $[\text{ReO}_4]^-$.

4. Propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas de todos los compuestos muestran momentos magnéticos a temperatura ambiente correspondientes a la presencia de tres electrones desapareados por unidad dimetálica (3,67–4,53 μ_B). Estos valores están de acuerdo⁶ con la configuración electrónica $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ para el estado fundamental. La representación del momento magnético frente a la temperatura muestra una disminución del momento al hacerlo la temperatura, principalmente a temperaturas muy bajas, mientras que la susceptibilidad molar aumenta de manera exponencial sin que se observe ningún máximo. Se trata del mismo comportamiento observado en otros compuestos de dirrutenio(II,III)^{17,18,21} moleculares o polímeros en zigzag.

El complejo **39·thf** presenta un ordenamiento en estado sólido en forma de cadenas lineales respecto al ángulo Ru-Ru--Ru. En los complejos halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) lineales se observa un máximo en la representación de la susceptibilidad frente a la temperatura. Como se ha comentado, este máximo es debido al fuerte acoplamiento antiferromagnético entre las unidades de dirrutenio(II,III) a través de los ligandos haluro. Sin embargo, en los complejos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{ReO}_4)]_n$, aunque haya cadenas lineales respecto a las unidades de dirrutenio y los átomos de renio tengan orbitales *d* vacíos, la geometría tetraédrica de los perrenatos puente impide la existencia de un fuerte acoplamiento antiferromagnético.

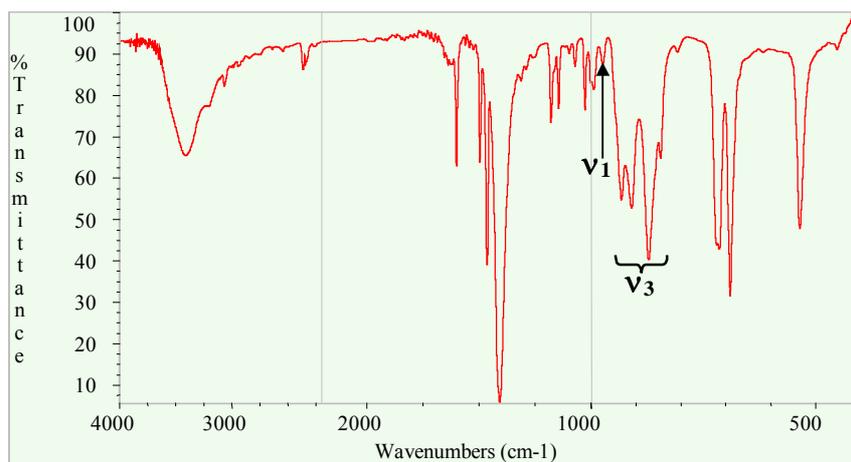


Figura 2.12. Espectro IR de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)$ (**43**).

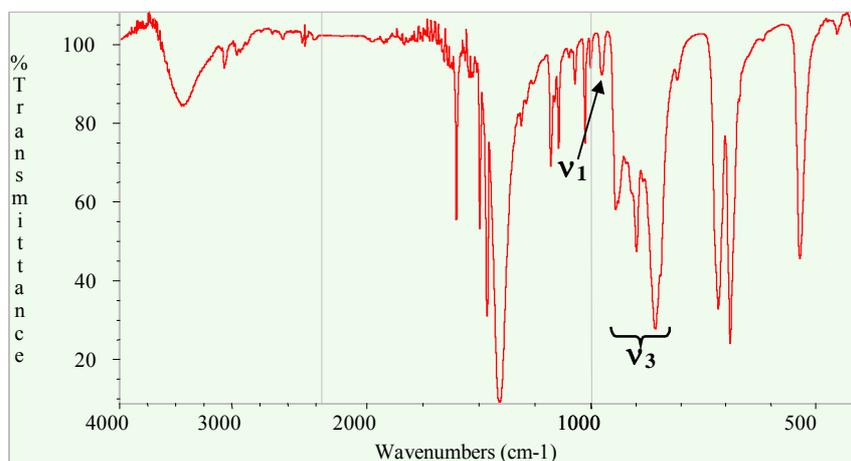


Figura 2.13. Espectro IR de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]$ (**44**).

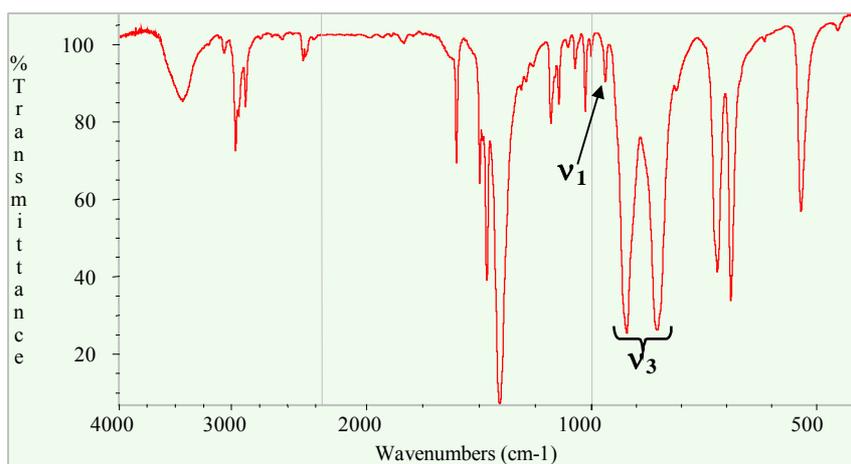


Figura 2.14. Espectro IR de $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**45·0,5H₂O**).

El modelo de la aproximación del campo molecular¹⁷, utilizado en el ajuste de los halocarboxilatos, ha funcionado satisfactoriamente para el ajuste de los datos magnéticos de estos complejos. Los parámetros obtenidos son similares a los descritos anteriormente, con valores de zJ prácticamente despreciables en la mayor parte de los compuestos (de $-0,04$ a $-1,74$ cm^{-1}). En la Tabla 2.5 se presentan los parámetros calculados en el ajuste de los datos magnéticos de estas especies, mientras que en la Figura 2.15 se muestran, como ejemplo, las curvas experimentales y calculadas para el complejo **39·thf**. Como puede observarse, a pesar de los diferentes ordenamientos encontrados, las propiedades magnéticas no difieren sustancialmente entre sí.

Tabla 2.5. Parámetros calculados en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos **37–45**.

Compuesto	g	D (cm^{-1})	zJ (cm^{-1})	TIP (mL/mol)	P (%)	$^a\sigma^2$
37	2,18	50,86	-1,74	$<10^{-6}$	0,03	$9,44 \cdot 10^{-5}$
38·CH₂Cl₂	2,21	50,03	-1,38	$<10^{-6}$	$6,82 \cdot 10^{-3}$	$7,21 \cdot 10^{-5}$
39·thf	2,12	53,32	-1,38	$<10^{-6}$	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$9,70 \cdot 10^{-5}$
40	2,08	63,29	-0,38	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$<10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^{-5}$
41	2,31	77,13	-0,74	$5,41 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$
42	2,06	42,23	-0,18	$<10^{-6}$	0,14	$8,82 \cdot 10^{-5}$
43	2,14	58,98	-0,07	$<10^{-6}$	0,82	$3,77 \cdot 10^{-5}$
44	2,06	50,00	-0,07	$<10^{-6}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$9,79 \cdot 10^{-4}$
45·0,5H₂O	2,10	53,84	-0,04	$<10^{-6}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$

$$^a \sigma^2 = \frac{\sum(\mu_{\text{eff. calc.}} - \mu_{\text{eff. exp.}})^2}{\sum \mu_{\text{eff. exp.}}^2}$$

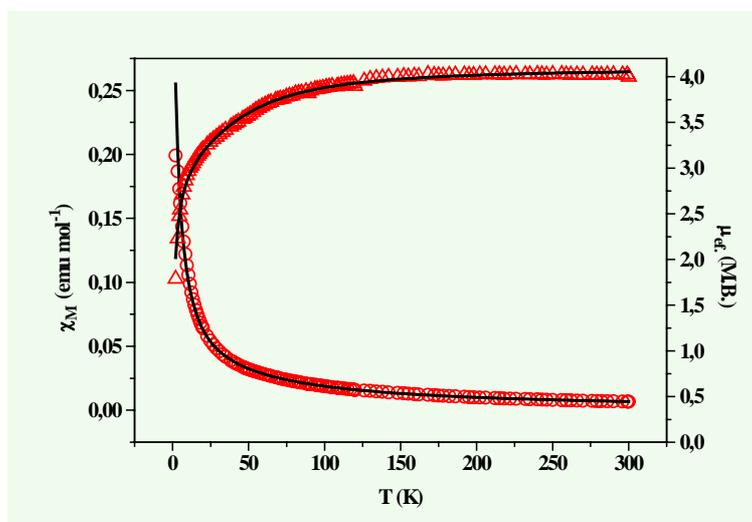


Figura 2.15. Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (**39·thf**).

El espectro EPR del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**42**) es análogo a los descritos en el capítulo anterior. Este espectro, realizado a 3,64 K, presenta una señal muy intensa a 1615 G ($2g_{\perp} = 4,19$) y otra más débil a 3491 G ($g_{\parallel} = 1,94$) (Figura 2.16) dando un valor de g_{media} de 2,04, el cual es muy cercano al obtenido mediante el ajuste de los datos magnéticos ($g_{\text{mag.}} = 2,06$).

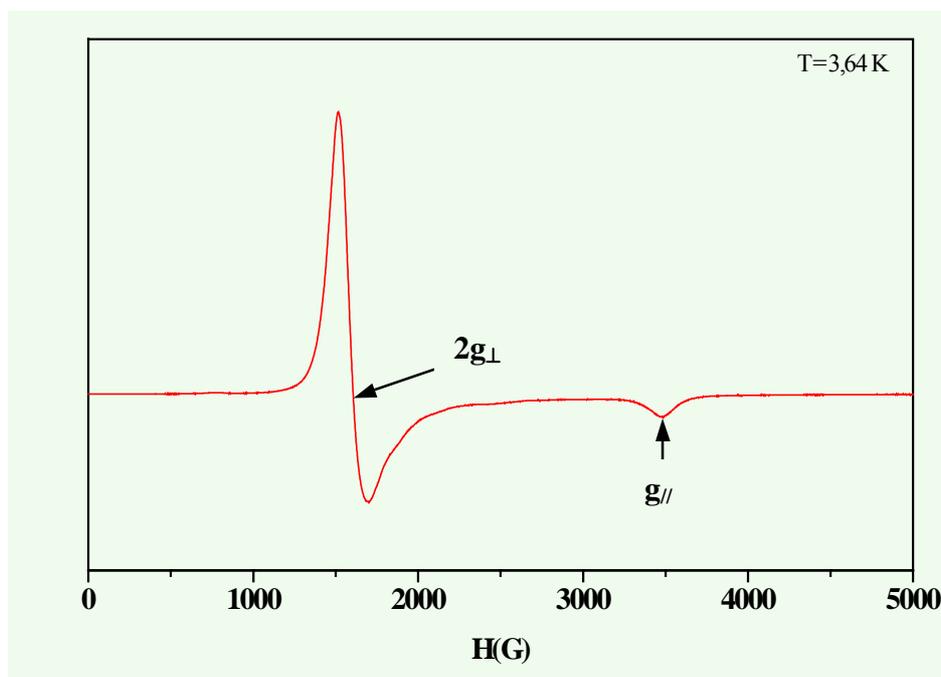


Figura 2.16. Espectro EPR de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**42**) a 3,64 K.

En resumen, se ha encontrado que el grupo perrenato tiene una elevada tendencia a coordinarse a las posiciones axiales de las unidades de dirrutenio, lo que se manifiesta en el hecho de que no se ha aislado ningún complejo en los que actúe como contraión. En cambio, se han encontrado dos tipos diferentes de coordinación. La más habitual contiene grupos perrenato actuando de puente entre las unidades dimetálicas, formando cadenas lineales o en zigzag, pero también se han obtenido compuestos catión/anión con grupos perrenato monodentados.

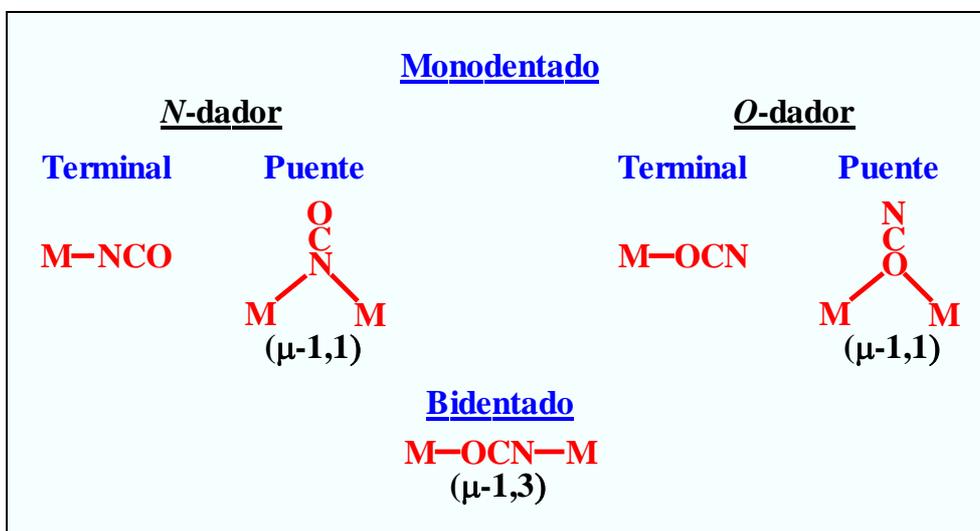
B. COMPUESTOS CON CIANATO PUENTES

El ligando cianato es considerado un pseudohaluro como los iones N_3^- y NCS^- , y es isoelectrónico con N_3^- . Sin embargo, ha sido mucho menos utilizado en compuestos de coordinación. Una característica de este ligando es su versatilidad en la unión a metales de transición.

El ion cianato puede coordinarse de dos formas básicas:

- Como ligando terminal. De esta manera puede unirse a través del átomo de oxígeno o del de nitrógeno.
- Como ligando puente. De esta forma puede coordinarse a través de ambos átomos de nitrógeno y oxígeno ($\mu-1,3$), del oxígeno ($\mu-1,1$) o del nitrógeno ($\mu-1,1$).

En el Esquema 2.4 se representan los diferentes tipos de coordinación de este ligando.



Esquema 2.4. Tipos de coordinación del grupo cianato.

En los compuestos de metales de transición se conocen ejemplos de todos estos tipos de coordinación, pero no se ha descrito ninguna especie de dirrutenio con enlace metal-metal y con ligando cianato. De estos tipos, los más frecuentes son en los que este ligando se une por el átomo de nitrógeno. Según el Centro de Datos

Cristalográficos de Cambridge (CCDC) existen 163 estructuras cristalinas en las que el ligando cianato se coordina como ligando terminal por el átomo de nitrógeno, mientras que como ligando puente ($\mu-1,1$) por dicho átomo se conocen 41 ejemplos caracterizados estructuralmente. Algo menos común es el modo de coordinación en el que actúa como puente bidentado ($\mu-1,3$), del que hay descritas 14 estructuras cristalinas. De este tipo solo se conocen compuestos de níquel o cobre. Por el contrario, la coordinación como ligando terminal o puente monodentado ($\mu-1,1$) por su átomo de oxígeno es muy poco frecuente. Así, únicamente hay dos estructuras cristalinas en las que el cianato se coordina como ligando terminal a un átomo metálico y otras tres, siempre en complejos binucleares μ -fenolato de cobre(II), en los que el grupo cianato se coordina como ligando puente ($\mu-1,1$) por su átomo de oxígeno. La afinidad que tiene la unidad $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ por el oxígeno nos indicó que el grupo cianato podría ser apropiado para tratar de coordinarlo por este átomo.

Por otra parte, es conocido¹²³ el hecho de que los ligandos cianato, cuando se coordinan ($\mu-1,3$) a átomos de cobre favorecen las interacciones ferromagnéticas. Este hecho hace que aumente el interés por investigar si las unidades de dirrutenio con $S = 3/2$ pueden conectarse con ligandos cianato, dando lugar a la aparición de esta propiedad, necesaria para la obtención de imanes moleculares.

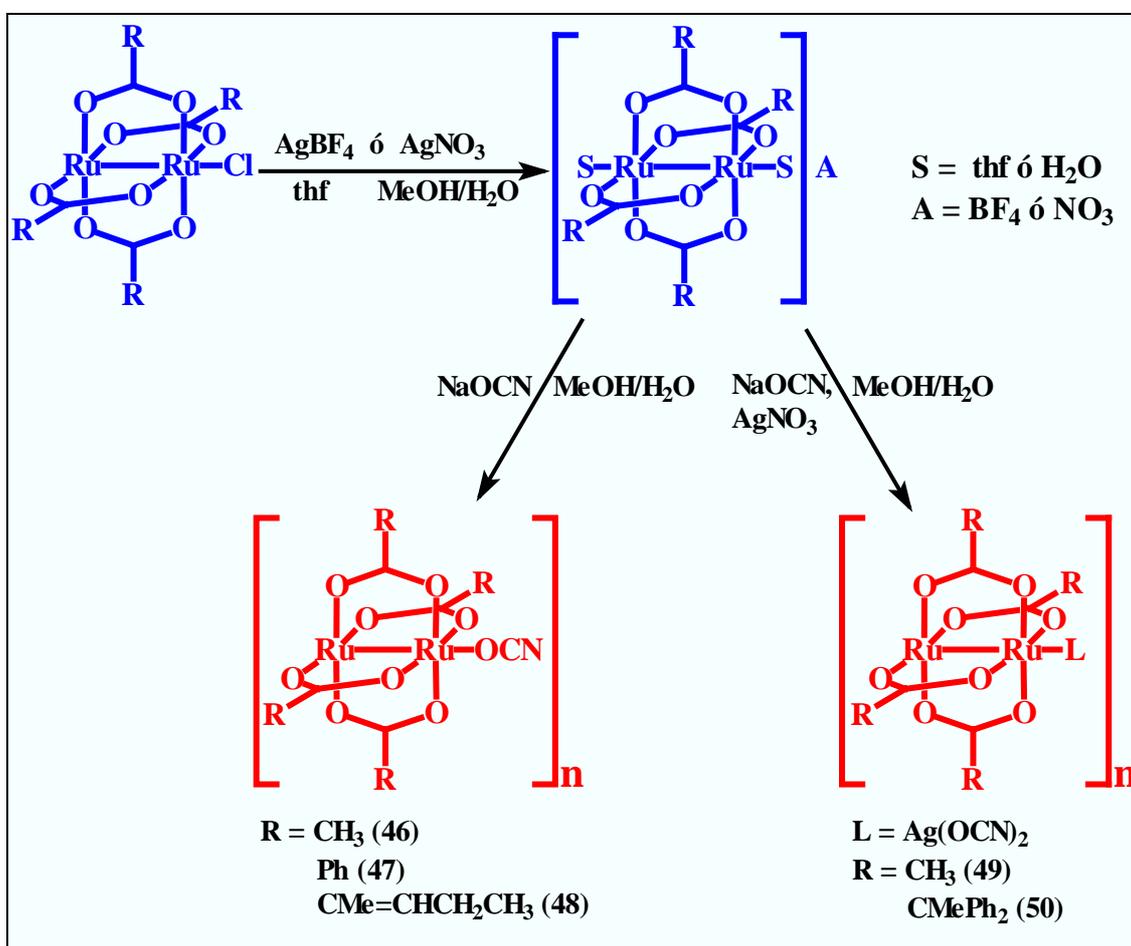
1. Síntesis de los compuestos

La síntesis de los compuestos con la estequiometría $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{OCN})$ se ha llevado a cabo por reacción de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ o $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ con NaOCN en proporción molar 1:1. Por este procedimiento se han obtenido los complejos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OCN})$ (**46**) $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{OCN})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**47**·**H₂O**) y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (**48**). Sin embargo, este último compuesto se obtiene más puro tras la reacción con NaOCN en proporción molar 1:5.

La reacción de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ o $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ con AgNO_3 y cianato de sodio, en proporción molar 1:1:2 respectivamente, da lugar a la

formación de los compuestos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (**49**) y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**50**). En el Esquema 2.5 se presenta un resumen de las vías de síntesis de estos complejos.

Todos los compuestos son térmicamente estables y pueden ser manipulados al aire durante largos periodos de tiempo sin que se produzca una descomposición aparente. Solo son parcialmente solubles en disolventes orgánicos polares como metanol, thf, acetona o acetonitrilo, y muy poco solubles en agua y en disolventes orgánicos apolares como tolueno, hexano o éter de petróleo.



Esquema 2.5. Reactividad de la unidad $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ frente al ligando cianato.

2. Caracterización

Para todos los complejos, el análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno está en concordancia con las estequiometrías propuestas.

2.1. Estructuras cristalinas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (**48**) y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (**49**)

Los cristales de **48** se han obtenido por difusión lenta de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4]\text{BF}_4$ en metanol sobre una disolución acuosa de NaOCN, mientras que los cristales del complejo **49** se han formado por difusión de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ y AgNO_3 en metanol/agua sobre una disolución acuosa de NaOCN.

En las Figuras 2.17 y 2.18 se presentan las estructuras cristalinas de los compuestos **48** y **49**, respectivamente, mientras que en las Tablas 2.6 y 2.7 se recogen una selección de sus distancias y ángulos de enlace. La estructura del compuesto **48** consiste en unidades dimetálicas del tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4]^+$. Las posiciones axiales de estas unidades están coordinadas a un grupo cianato a través de su átomo de oxígeno que, a su vez, actúa de puente por dicho átomo a otra unidad dimetálica vecina, dando lugar a cadenas en zigzag. Esta es la primera estructura cristalina de un compuesto de dirutenio que tiene coordinado un grupo cianato.

El compuesto **49** presenta una estructura en la que las unidades dimetálicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ tienen sus posiciones axiales ocupadas por un grupo cianato enlazado a través del oxígeno, que actúa de puente entre uno de los rutenios de la unidad dímica y un átomo de plata, el cual, a su vez, está coordinado al oxígeno del grupo cianato coordinado a otra unidad dimetálica, dando lugar a una cadena en zigzag, que podría considerarse formada por unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ unidas por grupos $[\text{Ag}(\text{OCN})_2]^-$. En las Figuras 2.19 y 2.20 aparece el ordenamiento en el estado sólido para los compuestos **48** y **49**, respectivamente.

Las distancias Ru-Ru [2,2793(13) (**48**) y 2,2740(9) (**49**) Å] y Ru-O_{axial} [2,258(5) (**48**) y 2,271(6) (**49**) Å] son del mismo orden que las que presentan los renatoderivados Ru₂(μ-O₂CR)₄(ReO₄).

Por otro lado, y como cabe esperar, los tres átomos de los grupos cianatos presentan una disposición lineal [ángulo de enlace N-C-O = 180,000(6)°] en el complejo **48** y prácticamente lineal en **49** [175,0(14)°]. A su vez, las distancias O-C [1,388(5) Å para **48** y 1,354(5) Å para **49**] son más largas que las C-N [1,186(5) y 1,120(5) Å].

Para el complejo **48**, el ángulo Ru-O-Ru [131,0(6)°] es mayor que los encontrados en los halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) que presentan una estructura en forma de cadena en zigzag. Sin embargo, su análogo con cloruro, Ru₂Cl(μ-O₂CCMe=CHCH₂CH₃)₄²², presenta un ángulo Ru-Cl-Ru de 180°. Esta disposición en forma de cadenas lineales, solo hubiese sido posible en el caso de que el ligando cianato actuase como puente bidentado (μ-1,3). Por otro lado, el complejo **49**, presenta un ángulo Ru-O-Ag muy cerrado [106,0(2)°]. Esta diferencia respecto a **48** es debida fundamentalmente a efectos estéricos, ya que en este último el átomo de oxígeno actúa de puente entre dos unidades [Ru₂(μ-O₂CCMe=CHCH₂CH₃)₄]⁺ y, por tanto, necesita un ángulo mayor, mientras que en **49** une una unidad [Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄]⁺ y un grupo Ag(OCN).

Además de los ángulos de enlace, existen otras diferencias en la forma en la que se disponen las unidades dimetálicas en la cadena. En el compuesto **48**, las unidades de dirrutenio alternas se disponen de forma paralela, mientras que las unidades contiguas mantienen su eje Ru-Ru en otra dirección. Además, cada unidad dímica se encuentra girada, aproximadamente, 45° respecto de sus unidades vecinas, lo que puede verse observando la cadena a lo largo del eje c (Figura 2.21). Por el contrario, en el compuesto **49** todas las unidades dimetálicas se encuentran orientadas de forma paralela a lo largo de una cadena y en una disposición eclipsada a lo largo del eje b (Figura 2.22).

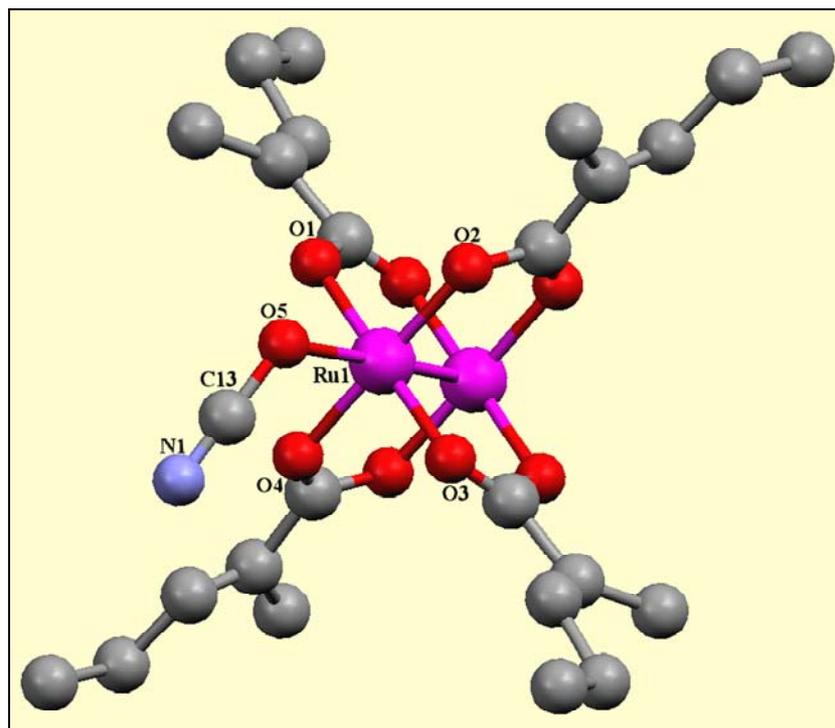


Figura 2.17. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (**48**).

Tabla 2.6. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **48**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2793(13)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,3(3)
Ru(1)-O(1)	2,006(9)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	90,98(15)
Ru(1)-O(2)	2,004(6)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,6(3)
Ru(1)-O(3)	1,994(8)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,30(17)
Ru(1)-O(4)	2,025(6)	O(5)-Ru(1)-Ru(1)#1	176,28(15)
Ru(1)-O(5)	2,258(5)	Ru(1)#2-O(5)-Ru(1)	131,0(6)
O(5)-C(13)	1,388(5)	N(1)-C(13)-O(5)	180,000(6)
C(13)-N(1)	1,186(5)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,-y+1,-z+1

#2 -x,y,-z+1/2

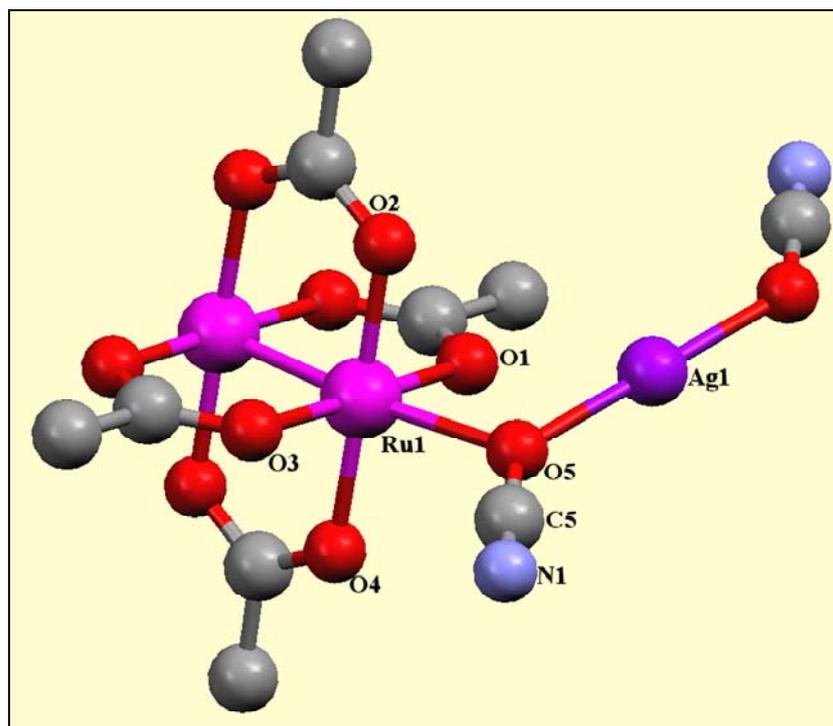


Figura 2.18. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (**49**).

Tabla 2.7. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **49**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2740(9)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	88,69(13)
Ru(1)-O(1)	2,014(4)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,58(13)
Ru(1)-O(2)	2,025(5)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,87(12)
Ru(1)-O(3)	2,022(4)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,26(13)
Ru(1)-O(4)	2,026(5)	O(5)-Ru(1)-Ru(1)#1	172,97(17)
Ru(1)-O(5)	2,271(6)	Ag(1)-O(5)-Ru(1)	106,0(2)
O(5)-C(5)	1,354(5)	N(1)-C(5)-O(5)	175,0(14)
N(1)-C(5)	1,120(5)	O(5)#2-Ag(1)-O(5)	180,0
Ag(1)-O(5)	2,118(7)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x, -y+1, -z+2

#2 -x, -y, -z+2

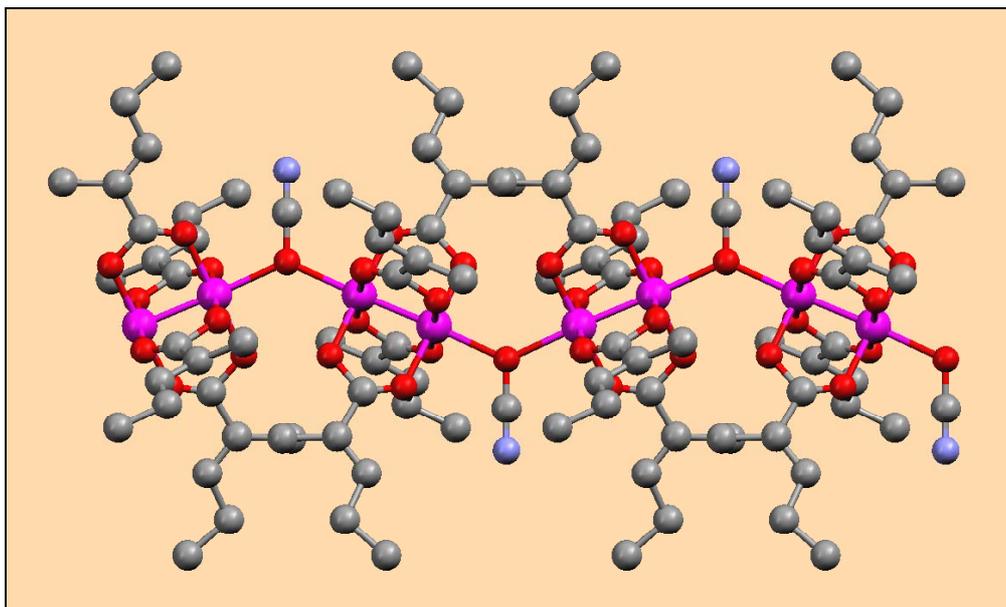


Figura 2.19. Ordenamiento del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (48).

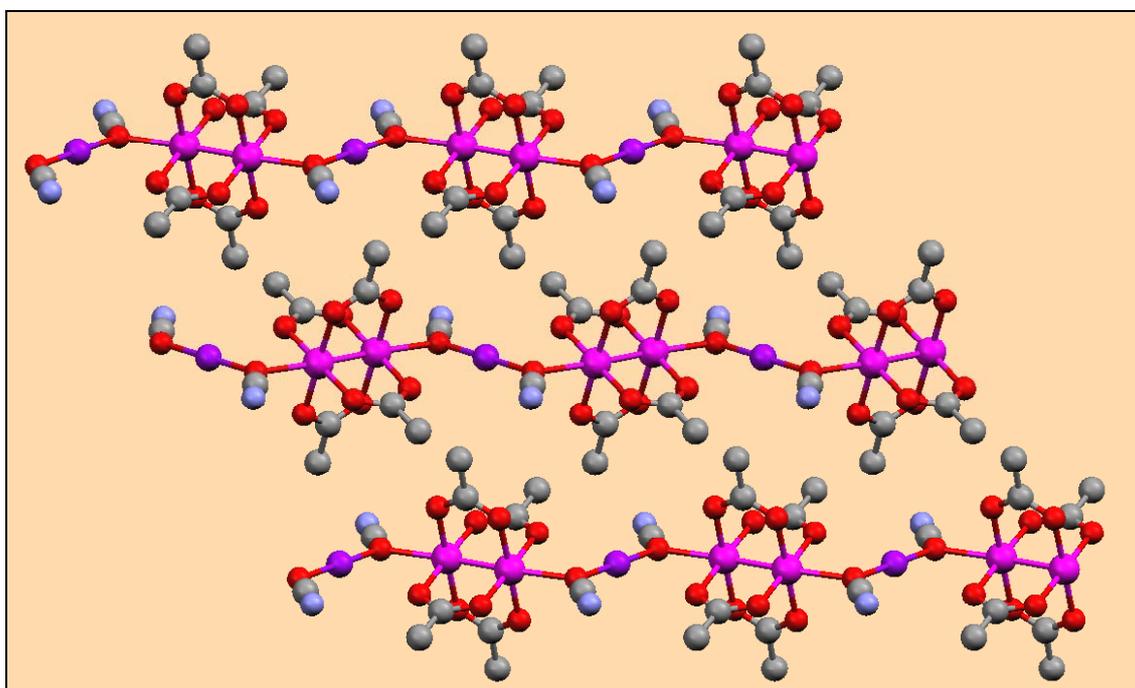


Figura 2.20. Ordenamiento del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (49).

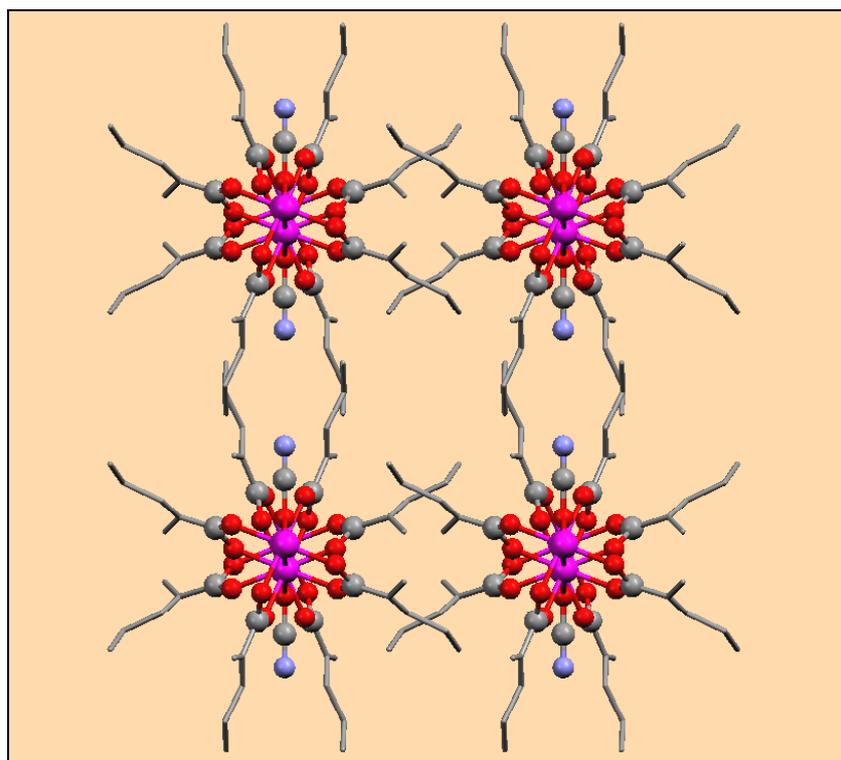


Figura 2.21. Empaquetamiento de las cadenas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (48) a lo largo del eje c.

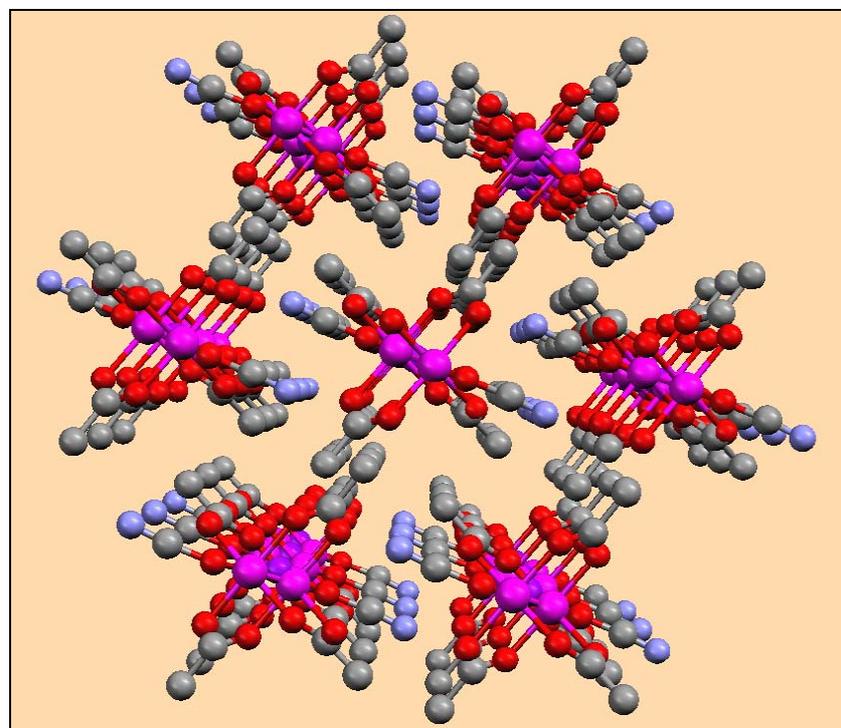


Figura 2.22. Empaquetamiento de las cadenas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (49) a lo largo del eje b.

2.2. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros infrarrojos muestran, en la zona de tensión COO, las bandas antisimétrica y simétrica típicas del grupo carboxilato puente, junto a las características del grupo alquílico y/o arílico presentes en dicho carboxilato. En todos los casos, aparece una banda con una fuerte intensidad, en el intervalo 2139–2162 cm^{-1} , correspondiente a la tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del grupo cianato.

Se ha descrito^{121,124} que cuando el ion cianato se coordina por el átomo de nitrógeno, la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$ aumenta en intensidad y en el valor de la frecuencia, respecto del ion libre. Este hecho está bien documentado por el elevado número de compuestos en los que este ion se coordina por el átomo de nitrógeno. Cuando se une terminal por el oxígeno, parece que se observa un ligero aumento de la frecuencia de $\nu(\text{CN})$ ¹²⁴. Sin embargo, el limitado número de complejos en el que este ligando se coordina por este átomo, impide sacar conclusiones generales sobre ello. Como se ha comentado, solo se conocen tres trabajos¹²⁵ en los que se describen compuestos en los que el grupo cianato actúa de puente entre dos átomos metálicos por el oxígeno, y en ninguno de ellos se aportan datos de infrarrojo.

En los compuestos **46–50** la frecuencia de tensión $\nu(\text{CN})$ se encuentra comprendida entre 2139–2162 cm^{-1} , lo que resulta muy próximo a la vibración de tensión en el cianato libre, y más bajo que en los compuestos en los que se encuentra coordinado como terminal a través del oxígeno. Probablemente esto se deba a que una mayor cesión de densidad electrónica del átomo de oxígeno hacia los metales, hará disminuir el carácter de triple enlace del grupo CN.

2.3. Propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas de **46**, **47·H₂O**, **49** y **50·H₂O** presentan valores del momento magnético comprendidos entre 4,08 y 4,15 M.B., lo que está de acuerdo con la presencia de tres electrones desapareados por unidad dímica. Al igual que en los halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) que tienen ordenamientos moleculares o en

forma de cadenas en zigzag, la representación del momento magnético frente a la temperatura de los compuestos con plata **49** y **50·H₂O**, muestra un decrecimiento al disminuir la temperatura, mientras que la susceptibilidad molar aumenta de manera exponencial sin que se observe ningún máximo. Este comportamiento magnético puede ajustarse de manera satisfactoria utilizando la aproximación del campo molecular¹⁷ descrita anteriormente. Los parámetros del ajuste están recogidos en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Parámetros calculados en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos **49** y **50·H₂O**.

Compuesto	g	D (cm ⁻¹)	zJ (cm ⁻¹)	TIP (mL/mol)	P (%)	^a σ ²
49	2,15	63,99	-0,08	<10 ⁻⁶	3,93 10 ⁻⁴	2,95 10 ⁻⁵
50·H₂O	2,06	50,10	-0,11	7,08 10 ⁻⁴	<10 ⁻⁶	5,66 10 ⁻⁵

$$^a \sigma^2 = \frac{\sum(\mu_{\text{eff. calc.}} - \mu_{\text{eff. exp.}})^2}{\sum \mu_{\text{eff. exp.}}^2}$$

Al disminuir la temperatura, el momento magnético de los compuestos **46** y **47·H₂O** presenta un decrecimiento más acusado que el observado en los complejos con plata: En la representación de su susceptibilidad magnética frente a la temperatura no se ve ningún máximo, aunque en el complejo con el ligando acetato (**46**) aparece un hombro aproximadamente a 10 K. Por otro lado, como puede verse en la Figura 2.23, a bajas temperaturas, los valores de susceptibilidad del compuesto Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(OCN) (**46**) son mucho menores que los que presenta su análogo Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄[Ag(OCN)₂] (**49**).

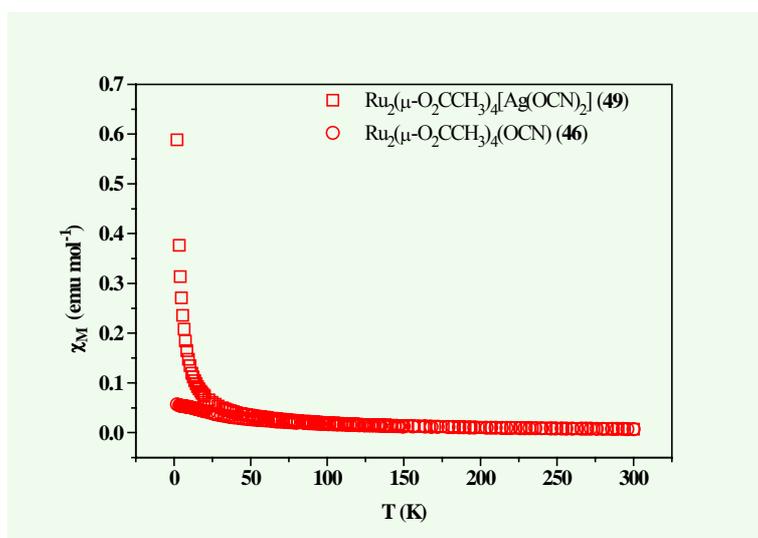


Figura 2.23. Susceptibilidades magnéticas de los complejos **46** y **49**.

Por tanto, para las especies $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{OCN})$, si se utiliza el modelo mencionado para el ajuste de los datos magnéticos se obtienen datos anómalos, ya que los valores de acoplamiento antiferromagnético que se calculan [$zJ = -8,00$ (46), $-13,54 \text{ cm}^{-1}$ (47·H₂O)] son excesivamente altos. Con estos valores de zJ , la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura debería presentar un máximo y lo que se observa es, únicamente, un crecimiento mucho menor.

Los datos anteriores ponen de manifiesto que estos compuestos deben presentar un acoplamiento antiferromagnético fuerte. El hecho de que no se observe máximo en ninguno de los dos complejos podría ser debido a que éste aparezca a bajas temperaturas, de manera similar al observado en el complejo **1**, por lo que quedaría oculto por la cola paramagnética. Por tanto, para el ajuste de estos datos magnéticos, se ha utilizado el modelo que considera un fuerte acoplamiento antiferromagnético⁸⁹, obteniendo los parámetros magnéticos que se muestran en la Tabla 2.9. En la Figura 2.24 se presentan las curvas experimentales y calculadas para $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OCN})$ (46).

Tabla 2.9. Parámetros calculados en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos **46** y **47·H₂O**.

Compuesto	g	D (cm ⁻¹)	zJ (cm ⁻¹)	TIP (mL/mol)	P (%)	^a σ ²
46	2,00	49,78	-2,68	1,40 10 ⁻³	9,53	8,98 10 ⁻⁵
47·H₂O	2,00	68,19	-4,61	1,56 10 ⁻³	14,11	2,13 10 ⁻⁴

$$^a \sigma^2 = \frac{\sum(\mu_{\text{eff. calc.}} - \mu_{\text{eff. exp.}})^2}{\sum \mu_{\text{eff. exp.}}^2}$$

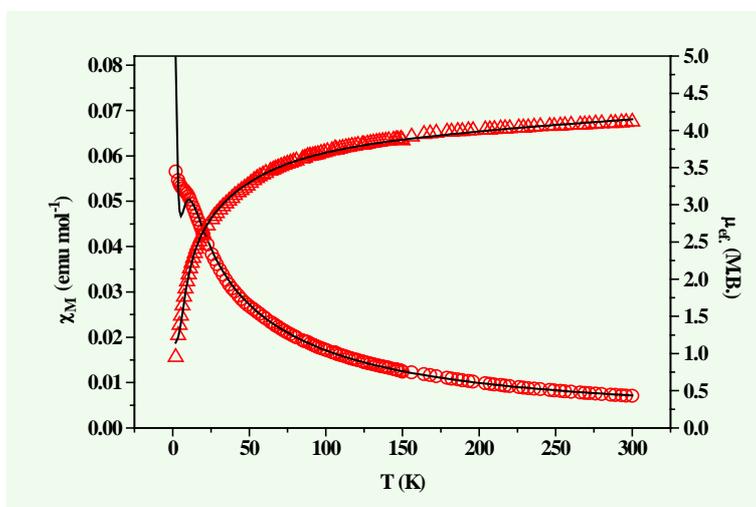
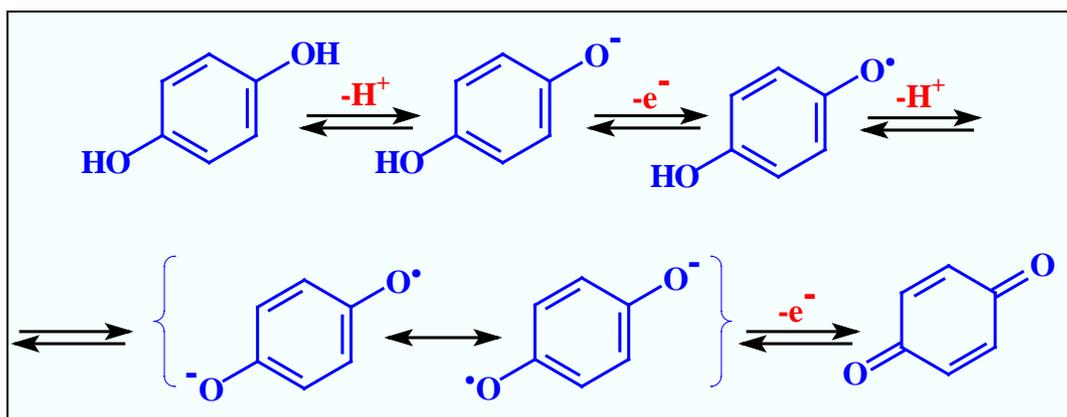


Figura 2.24. Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el complejo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OCN})$ (46).

En resumen, se han aislado dos tipos de cianatocomplejos. En uno de ellos, los ligandos cianatos actúan de puente entre unidades dimetálicas a través de los átomos de oxígeno. Este tipo de coordinación es muy poco frecuente en la química de la coordinación de este ligando, y desconocida en el campo de la química del rutenio. En el otro tipo de compuestos, las unidades dimeras se enlazan a través de grupos $[\text{Ag}(\text{OCN})_2]^-$. Los datos magnéticos de estos complejos indican que, mientras en los primeros se observa un moderado acoplamiento antiferromagnético entre las unidades dimetálicas, en los segundos, este acoplamiento es prácticamente despreciable.

CAPÍTULO III. OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DÍMEROS DE Ru(II)

En nuestros intentos de unir las unidades catiónicas $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ con ligandos aniónicos del tipo $(\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O})^{2-}$, se han obtenido compuestos de Ru(II)-Ru(II) por una vía que constituye un nuevo procedimiento de síntesis muy sencillo para este tipo de especies. En estas reacciones, la unidad de dirrutenio(II,III) se reduce a Ru_2^{4+} , en disolución de metanol, debido a la oxidación de la hidroquinona. En el Esquema 3.1 se presenta el proceso de transformación redox de hidroquinona a *p*-benzoquinona. Para este proceso de reducción es necesaria la presencia de una base como piperidina o trietilamina.



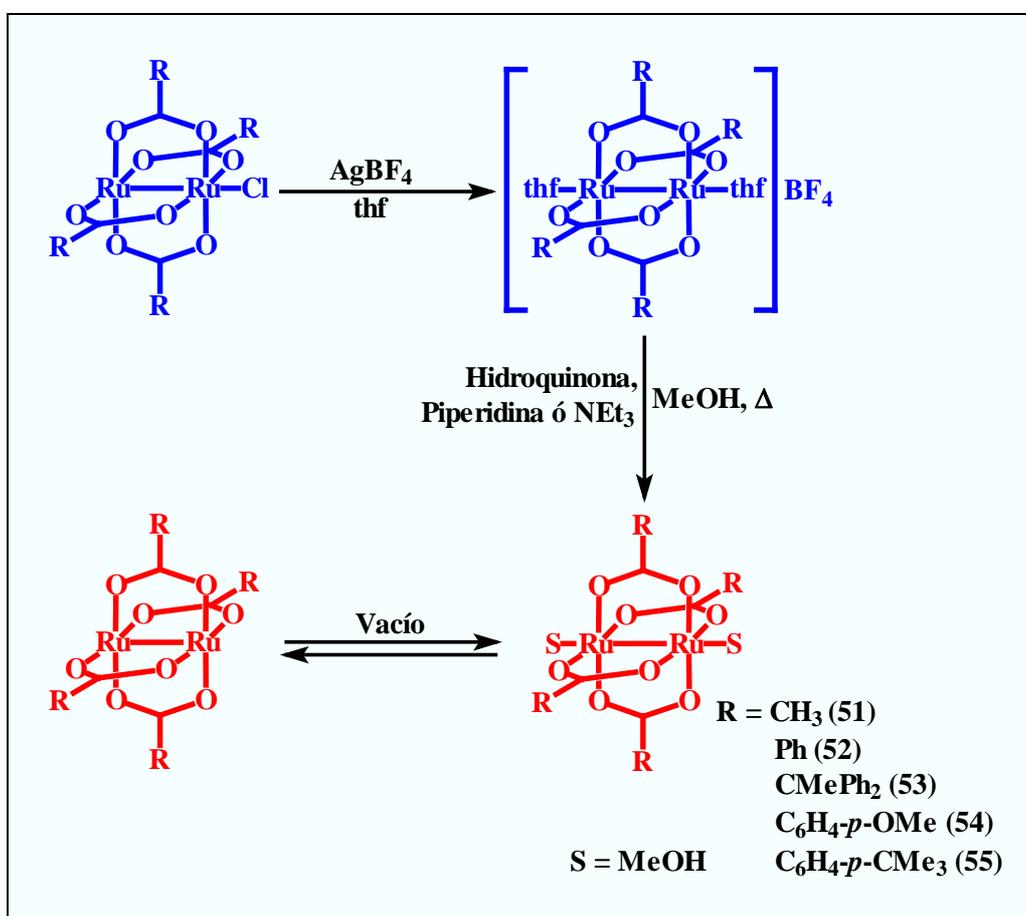
Esquema 3.1. Proceso redox del sistema hidroquinona/*p*-benzoquinona.

1. Síntesis de los compuestos

La síntesis de los compuestos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{MeOH})_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**51**), Ph (**52**), CMePh_2 (**53**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$ (**54**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3$ (**55**)] se ha llevado a cabo por reacción de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{thf})_2]\text{BF}_4$, en metanol a reflujo, con hidroquinona y en presencia de piperidina o trietilamina (Esquema 3.2). En disolución de metanol, las posiciones axiales de los compuestos de dirrutenio(II) están ocupadas por moléculas de metanol, dando lugar a bisaductos del tipo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{MeOH})_2$ (**51–55**). El compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (**52b**) se ha obtenido por difusión lenta de éter de petróleo (40–60 °C) sobre una disolución del compuesto **52** en thf.

Los cristales del compuesto **51** se han obtenido por enfriamiento de su disolución en metanol. Aunque los complejos de dirrutenio(II) son muy sensibles al oxígeno, los cristales de **51** pueden ser manipulados al aire durante cortos periodos de tiempo. Esta inesperada estabilidad del aducto de metanol respecto del resto de compuestos de Ru(II)-Ru(II) puede explicarse a partir de su estructura cristalina, la cual será descrita más adelante.

Los complejos no solvatados $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ pueden obtenerse cuando el correspondiente aducto se somete a vacío.



Esquema 3.2. Vías de síntesis de los compuestos de Ru(II)-Ru(II).

2. Caracterización

El análisis elemental de carbono e hidrógeno está en concordancia con las estequiometrías propuestas para todos los casos.

Los espectros infrarrojos de todas las especies presentan en la zona 3085–2810 cm^{-1} , las absorciones debidas a la tensión de los enlaces C-H de los grupos alquílicos y arílicos presentes en los ligandos ecuatoriales, así como de los axiales.

En todos los espectros infrarrojos, las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica de los grupos carboxilato puente, se encuentran separadas en dos bandas anchas, que aparecen en la zona de 1570-1400 cm^{-1} , a diferencia de lo observado en las especies de dirrutenio(II,III), donde están mucho más próximas. Este hecho ya fue observado previamente^{58,59,62,63} y, en los compuestos **51–55**, la diferencia entre estas dos frecuencias está comprendida entre 145 y 99 cm^{-1} . La separación entre ambas bandas puede utilizarse como criterio cualitativo para saber si se ha formado la especie reducida o no. Por ello, la espectroscopia IR es una herramienta muy útil para la identificación de este tipo de compuestos. En la Figura 3.1 se muestran los espectros infrarrojos de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ y de su correspondiente complejo de dirrutenio(II) $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (**52b**).

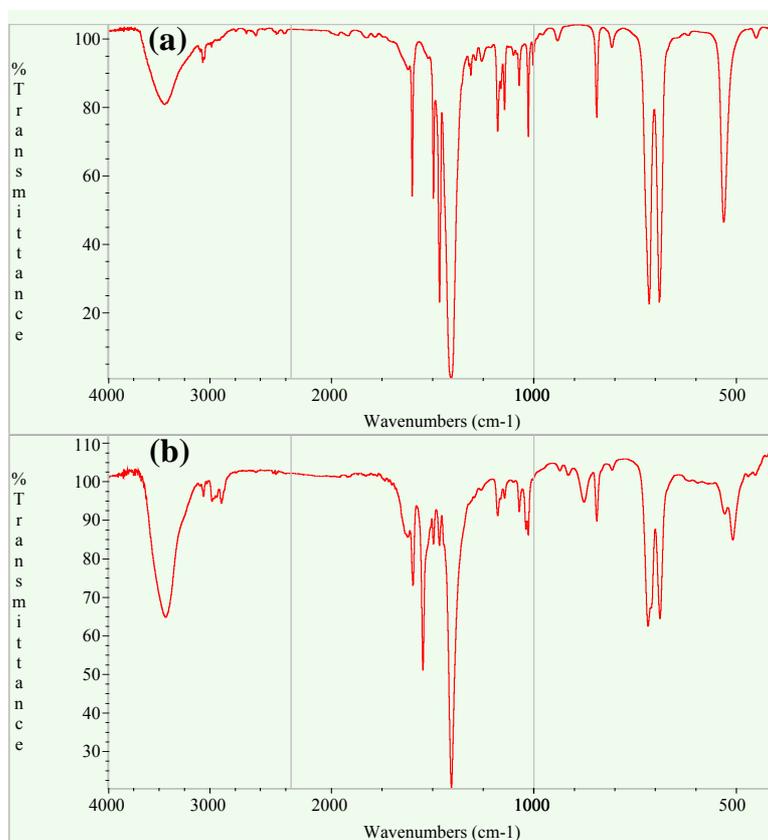


Figura 3.1. Espectros IR de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (a) y de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (**52b**) (b).

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable indican que estos complejos tienen un momento magnético consistente con la presencia de dos electrones desapareados por dímero y un estado fundamental triplete $S = 1$, que está de acuerdo con los estudios previos^{60,62}. A bajas temperaturas se observa un fuerte crecimiento de la susceptibilidad al disminuir la temperatura, cuando lo que se espera para este tipo de sistema con fuerte desdoblamiento a campo cero es que, a esas temperaturas, la susceptibilidad tienda a ser constante. Este hecho se atribuye a la presencia de compuestos paramagnéticos que obedecen a la ley de Curie o de Curie-Weiss y que, por tanto, presentan un fuerte crecimiento de la susceptibilidad magnética a baja temperatura. La inestabilidad de la unidad Ru(II)-Ru(II), que tiende a oxidarse con suma facilidad a Ru(II)-Ru(III), es la causa de este comportamiento.

Como se ha comentado en los antecedentes bibliográficos, la presencia de dos electrones desapareados puede dar lugar a dos configuraciones diferentes. En los primeros cálculos teóricos⁶, se propuso que los orbitales π^* y δ^* estaban degenerados dando una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^3\delta^1$ similar a la que presentan los tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) a la que se ha añadido un electrón. Sin embargo, estudios posteriores⁶⁰ indicaron que es más probable una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^2\delta^2$. Los estudios magnéticos llevados a cabo en esta memoria no permiten diferenciar entre ambas configuraciones, aunque, como se indica más adelante, las distancias Ru-Ru encontradas en los compuestos **51** y **52b** apoyan la configuración $\pi^2\delta^2$.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se presentan, respectivamente, las estructuras cristalinas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{MeOH})_2$ (**51**) y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (**52b**), en las que se observan los dos átomos de rutenio unidos y soportados por los cuatro ligandos carboxilato puente. Las distancias Ru-Ru son 2,2653(4) y 2,2668(6) Å, respectivamente. Estas longitudes de enlace son del mismo orden que las encontradas en otros tetracarboxilatos de dirrutenio(II)²⁻⁴ [2,252(2)–2,3109(10) Å] y similares a las encontradas en los compuestos de dirrutenio(II,III)²⁻⁴, lo que en principio podría parecer sorprendente, ya que al poseer un electrón antienlazante más, el orden de enlace

disminuye y la longitud de enlace debería aumentar. Tal como fue propuesto^{64,82}, la similitud de la distancia metal-metal, independientemente del estado de oxidación de las unidades de dirrutenio, es consistente con la configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^{*2}$ para el estado fundamental, ya que la variación en el número de electrones en los orbitales π antienlazantes (más fuertemente antienlazantes que los δ^*) modificaría más la distancia de enlace entre los átomos metálicos. Por el contrario, el aumento de un electrón en un orbital δ^* tiene solo un pequeño efecto en la longitud de enlace, que además, se ve compensado por la disminución de la repulsión electrostática entre los átomos metálicos. Las distancias Ru-O_{axial} son 2,3432(18) y 2,353(3) Å, de nuevo similares a las descritas para aductos de dirrutenio(II) obtenidos previamente^{2,4}.

Las longitudes de enlace Ru-Ru y Ru-L en los compuestos Ru₂(μ -O₂CR)₄L₂ muestran poca sensibilidad a la naturaleza de R y L como se ha observado con anterioridad. En las Tablas 3.1 y 3.2 se presenta una selección de las longitudes y ángulos de enlace más característicos.

En la estructura cristalina de **51** se produce un ordenamiento supramolecular a través de interacciones de hidrógeno. En este ordenamiento, cada molécula de metanol situada en una posición axial, se une por enlace de hidrógeno a un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato de la unidad dimetálica adyacente, formándose cadenas infinitas de unidades dinucleares doblemente enlazadas, como muestra la Figura 3.4. La distancia O(5)-H(5)···O(2)#2 es 2,804(3) Å, mientras que el ángulo entre dichos átomos es de 159,7°. Las cadenas se unen entre ellas por fuerzas de van der Waals. Esta disposición proporciona una alta estabilidad al cristal y lo hace más resistente a la oxidación. Por el contrario, la estructura cristalina de **52b** muestra la presencia de moléculas dimeras empaquetadas únicamente por fuerzas de van der Waals^(a).

En resumen, la reacción de compuestos de Ru(II)-Ru(III) con hidroquinona en presencia de una base, permite obtener compuestos de Ru(II) de una manera sencilla.

^(a) Furukawa y. Kitagawa¹¹² han descrito esta misma estructura de manera simultánea a nuestras investigaciones (M.C. Barral, R. González-Prieto, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, M.R. Torres, F.A. Urbanos, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 217).

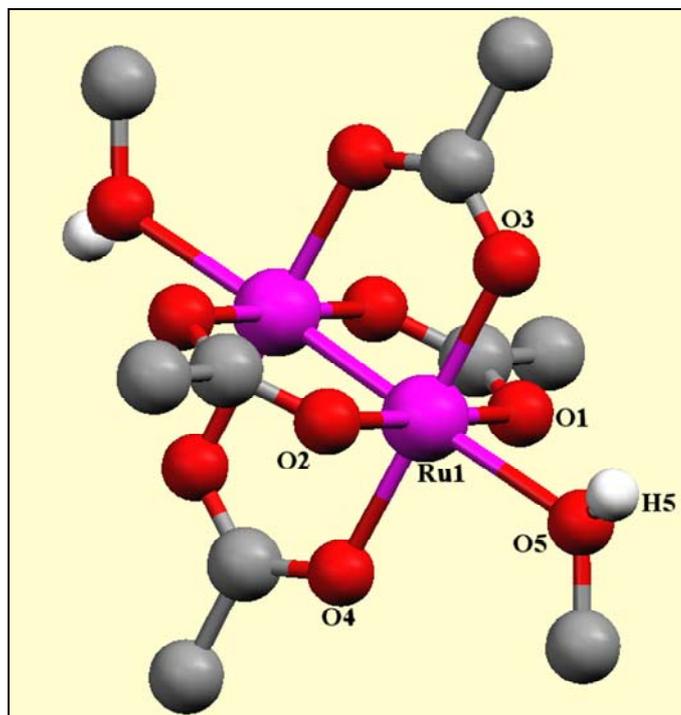


Figura 3.2. Estructura cristalina de Ru₂(μ-O₂CMe)₄(MeOH)₂ (**51**).

Tabla 3.1. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **51**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2653(4)	Ru(1)#1-Ru(1)-O(5)	178,25(5)
Ru(1)-O(1)	2,0690(16)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,54(5)
Ru(1)-O(2)	2,0798(17)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,61(5)
Ru(1)-O(3)	2,0657(17)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	90,03(5)
Ru(1)-O(4)	2,0787(17)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,28(5)
Ru(1)-O(5)	2,3432(18)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
#1 -x,-y,-z+2

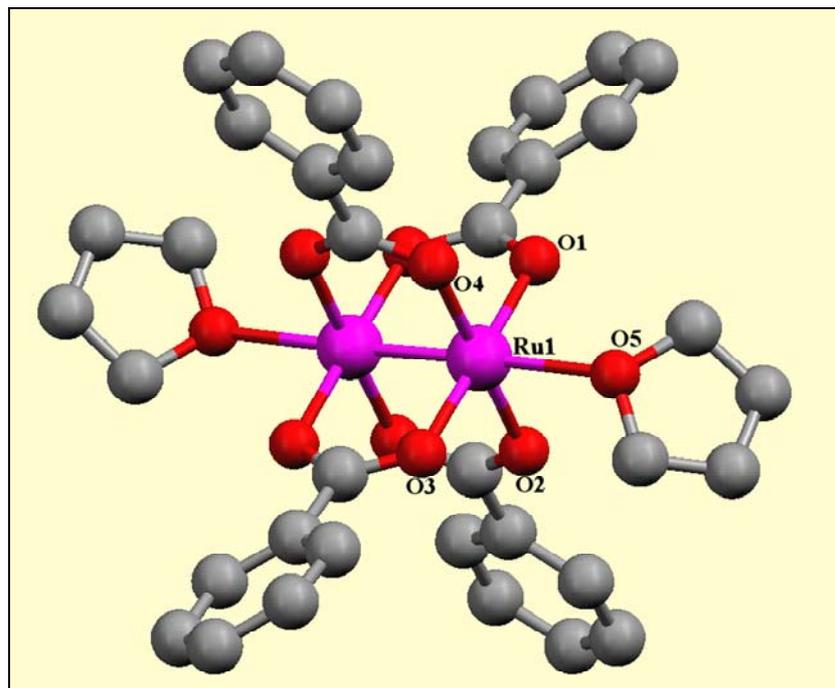


Figura 3.3. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (**52b**).

Tabla 3.2. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de **52b**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)	
Ru(1)-Ru(1)#1	2,2668(6)	Ru(1)#1-Ru(1)-O(5)	177,89(8)
Ru(1)-O(1)	2,053(3)	O(1)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,94(8)
Ru(1)-O(2)	2,069(3)	O(2)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,15(8)
Ru(1)-O(3)	2,058(3)	O(3)-Ru(1)-Ru(1)#1	89,39(7)
Ru(1)-O(4)	2,054(3)	O(4)-Ru(1)-Ru(1)#1	92,07(11)
Ru(1)-O(5)	2,353(3)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:
#1 -x+2,-y,-z

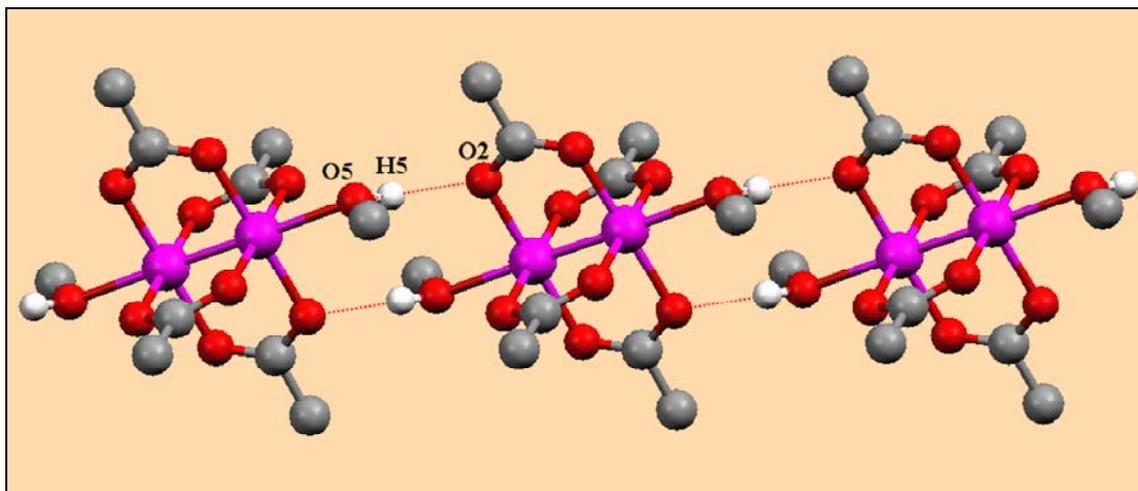


Figura 3.4. Ordenamiento en estado sólido de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{MeOH})_2$ (51).

CAPÍTULO IV. OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE DIFENILTRACENURO

El 1,3-difeniltriaceno (PhNNHNPh) es un ligando N,N-dador que puede desprotonarse y formar un puente de tres eslabones similar a los carboxilatos. Las principales diferencias entre ellos son la presencia de grupos fenilos en el difeniltriacenuro que quedan situados en las proximidades de las posiciones axiales de las unidades de dirrutenio, y una mayor basicidad respecto de los carboxilatos. Esta mayor basicidad puede permitir la oxidación de los compuestos de Ru(II)-Ru(III) a Ru(III)-Ru(III), que no pueden obtenerse con ligandos carboxilatos pero que sí se conocen con ligandos formamidinato. Sin embargo, a diferencia de estos últimos, que están siendo intensamente investigados, los triacenuros de dirrutenio (II,III) son prácticamente desconocidos con la excepción de los compuestos^{84,86} $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_3(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ y $\{\text{Ru}_2[(\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_2)_4(\text{MeCN})]\}\text{BF}_4$.

En nuestro grupo de investigación estamos estudiando la química de los formamidinatoderivados con el fin de preparar complejos de Ru(III)-Ru(III) y Ru(II)-Ru(III) estables, que nos permitan conseguir cables e interruptores moleculares. Una alternativa pueden ser los ligandos triacenuros, pero es necesario poner a punto un método que permita obtener los, hasta ahora, desconocidos tetrakis(triacenuro)complejos de dirrutenio(II,III). En este sentido, el objetivo de este capítulo es investigar si este tipo de compuestos es estable y diseñar un procedimiento de síntesis.

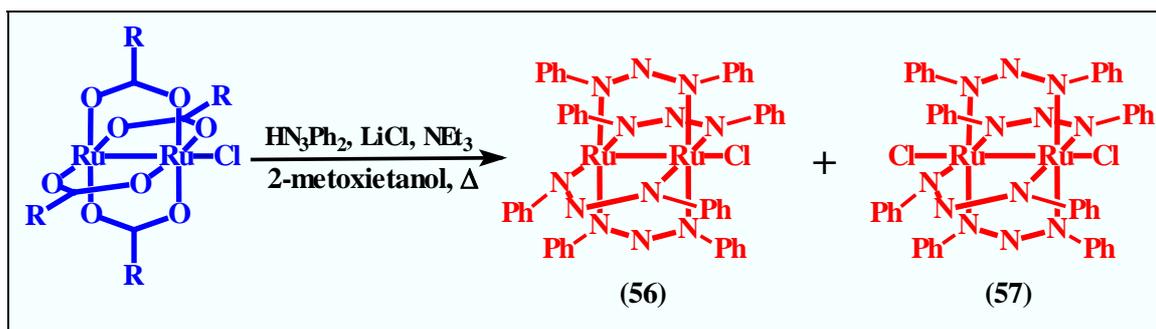
1. Síntesis y caracterización

La síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_3(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ fue llevada a cabo⁸⁶ por reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ en difeniltriaceno fundido, seguida por la eliminación del ligando cloro axial con AgBF_4 . Sorprendentemente, esta reacción no conduce al compuesto tetrasustituido, aunque el tiempo de reacción utilizado fue más

breve que en los procedimientos descritos para la síntesis de tetraformamidatos, hidroxido- o aminopiridinato derivados.

La reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ con LiCl, trietilamina y exceso de difeniltriaceno en thf no permite obtener el compuesto buscado, a pesar de que la reacción similar con formamidina da el tetraformamidato. Por esta razón se ha llevado a cabo la reacción con cloruro de litio y trietilamina, en 2-metoxietanol (Esquema 4.1), ya que este disolvente ha resultado muy útil para llevar a cabo la completa sustitución de los grupos acetato, en el compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$, por amidas¹²⁶.

Tras la reacción de sustitución, se ha logrado obtener cristales de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**56**·**2H₂O**) por difusión lenta de hexano sobre una disolución en thf del sólido obtenido. Sin embargo, el rendimiento ha resultado muy bajo (12%). También se ha podido aislar el compuesto de Ru(III)-Ru(III), $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ (**57**) tras hacer pasar por una columna de cromatografía el sólido obtenido en una reacción similar a la empleada para obtener **56**, utilizando tolueno como eluyente. Tanto el compuesto de Ru(II)-Ru(III) como el oxidado de Ru(III) pueden permanecer al aire sin descomposición apreciable por tiempo indefinido.



Esquema 4.1. Vía de síntesis de los compuestos **56** y **57**.

Los espectros infrarrojos de ambos compuestos son similares y muestran las bandas características de los ligandos difeniltriacenuro. Los espectros de masas, realizados mediante la técnica de ESI⁺, muestran un único pico debido al ion $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4]^+$.

El compuesto **56·2H₂O** presenta un momento magnético a temperatura ambiente de 4,10 M.B., correspondiente a la presencia de tres electrones desapareados. Este hecho está de acuerdo con la configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ para el estado fundamental⁶ de los tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III). Como se ha puesto de manifiesto anteriormente^{2,4a}, la energía de los niveles π^* y δ^* de la estructura electrónica de las unidades de dirrutenio(II,III) depende de la naturaleza de los ligandos axiales y ecuatoriales. Así, cuando tanto los ligandos ecuatoriales acetato como el axial cloruro, son sustituidos en el complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ por grupos triacenuro y acetonitrilo^{84,86}, respectivamente, la energía del nivel δ^* se sitúa sobre la del nivel π^* , dando lugar a la configuración electrónica $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*3}\delta^{*0}$. De este modo se forma un compuesto de bajo espín como se ha observado en los complejos $\{\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_2]_4(\text{MeCN})\}\text{BF}_4$ ⁸⁴ y $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_3(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ ⁸⁶, que presentan, respectivamente, momentos magnéticos a temperatura ambiente de 1,9 y 1,5 M.B., correspondientes a la presencia de un electrón desapareado. Sin embargo, el momento magnético obtenido para el complejo **56·2H₂O** (4,10 M.B.), el primer clorotetrakis(triacenuro) de dirrutenio(II,III), indica que la sustitución de los grupos carboxilato por los triacenuro no es suficiente para dar lugar a un complejo de bajo espín. Por tanto, parece necesaria la sustitución del cloruro axial por un ligando con algo de capacidad π -aceptora.

Por otro lado, el complejo de Ru(III), $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ (**57**) presenta un comportamiento diamagnético. La presencia de una configuración electrónica de alto o bajo espín en las especies de dirrutenio depende fuertemente del estado de oxidación de la unidad dimetálica. De este modo, los clorotetraformamidatos de dirrutenio(II,III) son paramagnéticos^{79,80}, mientras que sus análogos de dirrutenio(II) son diamagnéticos¹¹¹. Los complejos tetrakis(triacenuro) de dirrutenio(II)^{64,84,85} y muchos de dirrutenio(III)^{5f,5h-1}, como el compuesto **57**, son también diamagnéticos. De acuerdo con este comportamiento, el compuesto **57** presenta un espectro de RMN de ¹H bien definido, en el que pueden observarse tres multipletes a $\delta = 7,75$, $7,27$ y $6,67$ ppm, debidos a la resonancia de los protones de los anillos fenólicos (Figura 4.1).

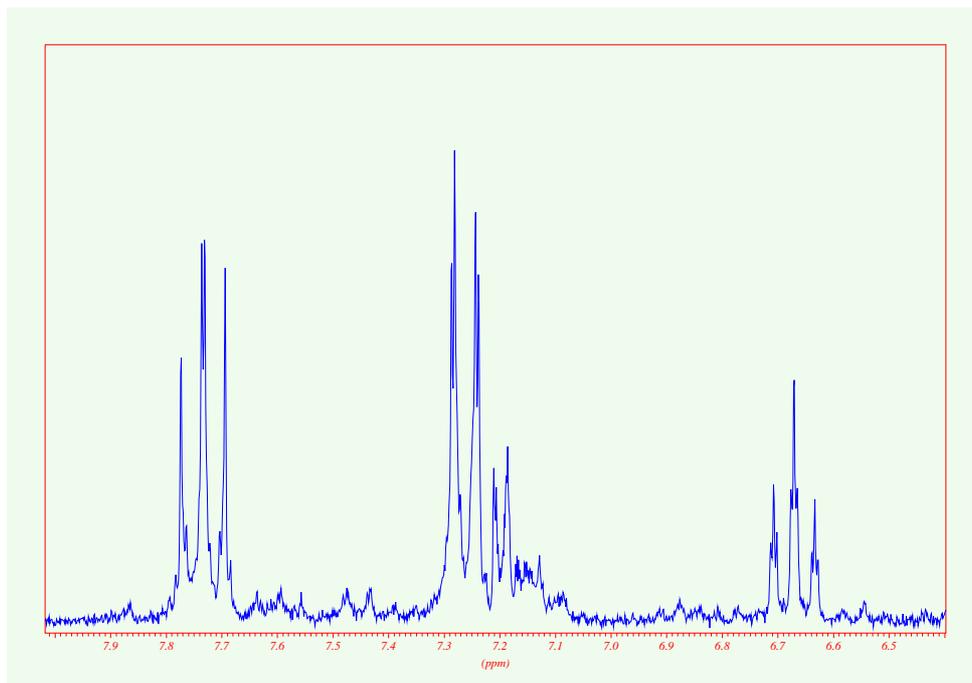


Figura 4.1. Espectro de RMN del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ (**57**).

2. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**56**· $2\text{H}_2\text{O}$)

La estructura cristalina de este complejo (Figura 4.2) ha sido determinada por difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 4.1 se presentan las distancias y ángulos más significativos.

El compuesto **56**· $2\text{H}_2\text{O}$ presenta una estructura molecular, en la que una de las posiciones axiales de la unidad dimetálica está ocupada por un ligando cloruro, mientras que la otra permanece libre. De este modo, uno de los átomos de rutenio [Ru(1)] posee un entorno pseudooctaédrico, mientras que el otro [Ru(2)] presenta una geometría de pirámide de base cuadrada. Los cuatro ligandos triacenuro ocupan los planos ecuatoriales. La molécula está girada alrededor del eje Ru-Ru, dando lugar a una configuración no eclipsada con un ángulo de torsión N-Ru-Ru-N de $23,1(4)^\circ$. Este ángulo es mayor que el observado en otros triacenuros de dirrutenio. Su análogo de Ru(II)-Ru(II), $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$, presenta un ángulo medio de torsión de $11,6(2)^\circ$, el cual parece estar relacionado con el denso empaquetamiento que presenta este compuesto en el cristal⁸⁴. Los complejos $\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}i{p}\text{-Me})_2]_4(\text{MeCN})^{84}$ y $\{\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}i{p}\text{-Me})_2]_4(\text{MeCN})\}\text{BF}_4^{84}$ presentan un ángulo de torsión de $17,0(1)^\circ$ y $6,9(3)^\circ$,

respectivamente, que comparados con la casi nula torsión que presenta el complejo $\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}i{p}\text{-Me})_2]_4$ [0,5(5)°], parecen indicar una perturbación estructural de segundo orden, inducida por el empaquetamiento de los grupos tolilo en presencia del acetonitrilo axial^{64,84}. Esta también podría ser la causa de la mayor torsión que presenta el complejo **56·2H₂O** respecto de $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$, debida a la presencia del cloruro axial. Los anillos fenilo de cada ligando triacenuro también están girados respecto del plano de los ligandos puente, dando lugar a los ángulos de torsión $\text{N}_3\text{-N}_2\text{-C}_7\text{-C}_8 = 3,9(14)^\circ$ y $\text{N}_3\text{-N}_1\text{-C}_1\text{-C}_6 = 30,7(14)^\circ$. Este hecho se observa también en el resto de triacenuroderivados^{64,84}, que presentan ángulos comprendidos entre 2,70 y 73,50°. Por otro lado, el enlace Ru-Ru-Cl es completamente lineal (180°).

La distancia de enlace Ru-Ru es 2,286(2) Å, comparable a las encontradas en los complejos tetracarboxilatodirruteno(II,III)²⁻⁴, pero sorprendentemente corta en comparación con otros derivados de triacenuro o formamidinato: $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4(\text{OPF}_4)$ [2,385(2) Å]⁸⁵, $\{\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}i{p}\text{-Me})_2]_4(\text{MeCN})\}\text{BF}_4$ [2,373(2) Å]⁸⁴, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_3(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ [2,3822(8) Å]⁸⁶, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-DPhF})_4$ (DPhF = N,N'-difenilformamidinato) [2,339(1) Å]⁷⁹, $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-Dtolf})_4$ (N,N'-di-*p*-tolilformamidinato) [2,370(2) Å]⁸⁰ y en $\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ [2,3994(6) Å]⁸⁴.

La distancia Ru-Cl es 2,418(6) Å, inferior a las encontradas en los clorotetracarboxilatos con estructura molecular [2,445(6)–2,539(2) Å]²⁹⁻³² aunque del mismo orden que en $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-DPhF})_4$ [2,414(2) Å]⁷⁹ y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-Dtolf})_4$ [2,412(5) Å]⁸⁰.

En resumen, hemos conseguido aislar el primer tetrakis(triacenuro)derivado tanto de Ru(II)-Ru(III) como de Ru(III)-Ru(III) lo que abre la puerta para su posible utilización en la preparación de dispositivos electrónicos. Sin embargo, el método de síntesis conduce solo a un 12 y un 20 % de rendimiento, respectivamente, por lo que será necesario buscar otro procedimiento que lo aumente.

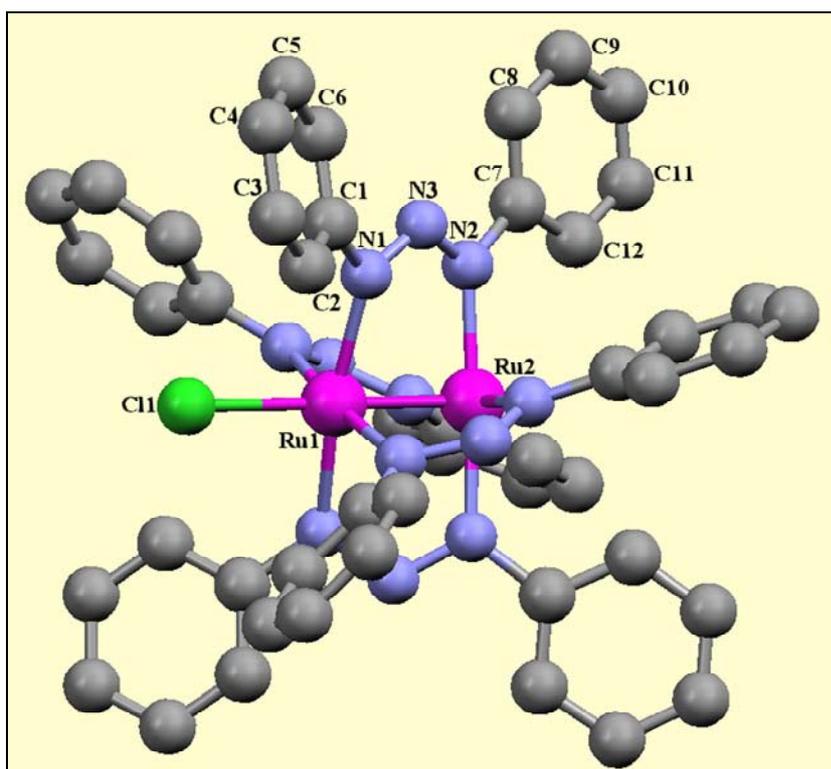


Figura 4.2. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [**56**· $2\text{H}_2\text{O}$]. El agua de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 4.1. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace de **56**· $2\text{H}_2\text{O}$.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-Ru(2)	2,286(2)	Cl(1)-Ru(1)-Ru(2)	180,0
Ru(1)-Cl(1)	2,418(6)	N(1)-Ru(1)-Ru(2)	85,5(2)
Ru(1)-N(1)	2,110(10)	N(2)-Ru(2)-Ru(1)	88,5(3)
Ru(2)-N(2)	2,037(10)		

CAPÍTULO V. LOS COMPUESTOS DINUCLEARES DE RUTENIO COMO HILOS MOLECULARES CONDUCTORES

La necesidad de construir dispositivos electrónicos cada vez más pequeños que aumenten la capacidad y velocidad de nuestras actuales computadoras va a cambiar la microelectrónica por la nanoelectrónica. La comprensión de los fenómenos a escala nanométrica ha dado lugar al nacimiento de la nanociencia y su control y aplicación a la tecnología, a la denominada nanotecnología. Como muchas moléculas poseen unos cuantos nanómetros de tamaño, parece evidente que las moléculas serán componentes esenciales de los nuevos nanocircuitos. Para la fabricación de estos nanocircuitos se necesitan hilos conductores de tamaño molecular. La búsqueda de hilos moleculares conductores es, por tanto, un desafío en la investigación actual al que se están dedicando numerosos esfuerzos.

Algunos hilos moleculares se han propuesto como posibles candidatos para constituir los nuevos nanocircuitos: nanotubos de carbono^{127,128}, nanohilos de oro¹²⁹, monocapas autoensambladas¹³⁰, ADN¹³¹, fibras de pentóxido de vanadio¹³² o moléculas orgánicas¹³³. Sin embargo, hasta ahora, sólo los nanotubos de carbono parecen candidatos prometedores por sus propiedades eléctricas.

El estudio morfológico y de las propiedades conductoras a escala molecular de estos hilos se puede llevar a cabo mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), técnica que hemos aplicado para el estudio de uno de los compuestos que se presentan en esta tesis, el complejo $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**), con el objeto de conocer sus posibles aplicaciones como hilo molecular.

La elección de este compuesto se debe a que presenta una estructura polímera de cadenas lineales, lo que podría favorecer la deslocalización electrónica a lo largo de la cadena, del mismo modo que ocurre con la interacción magnética que da lugar al fuerte acoplamiento antiferromagnético observado. También se ha elegido porque las

cadena alquílicas de pequeño tamaño darán lugar a fuerzas intermoleculares débiles lo que, posiblemente, facilitará la obtención de cadenas individuales en superficie.

1. Estudios teóricos

Para estudiar las posibles aplicaciones del compuesto **9** como hilo molecular conductor se han llevado a cabo, en primer lugar, una serie de estudios teóricos para conocer su posible conductividad. Para ello se han realizado cálculos mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizando el programa SIESTA¹³⁴ (Iniciativa española para simulaciones electrónicas con miles de átomos). Este programa permite hacer simulaciones de sistemas complejos utilizando métodos precisos de mecánica cuántica. Con él pueden predecirse parámetros de red y propiedades vibracionales de los compuestos.

En nuestro caso se han utilizado los datos obtenidos por difracción de rayos X para hacer una optimización de la estructura y encontrar la geometría de energía mínima. Con los datos de la geometría optimizada (Figura 5.1) se han realizado los cálculos teóricos. En la Tabla 5.1 aparecen las distancias y ángulos de enlace de la molécula optimizada, que son similares a los obtenidos por rayos X de monocristal.

En la Figura 5.2 se muestra la densidad de estados (DOS) totales y proyectados para el rutenio (en verde) en $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$, mientras que en la Figura 5.3, junto a la densidad de estados totales, se presentan los del bromo (en rojo). Como puede verse en ambas figuras, tanto el metal como el haluro tienen orbitales muy cercanos al nivel de Fermi (NF), lo que indica que ambos tienen una notable influencia en las propiedades conductoras del compuesto.

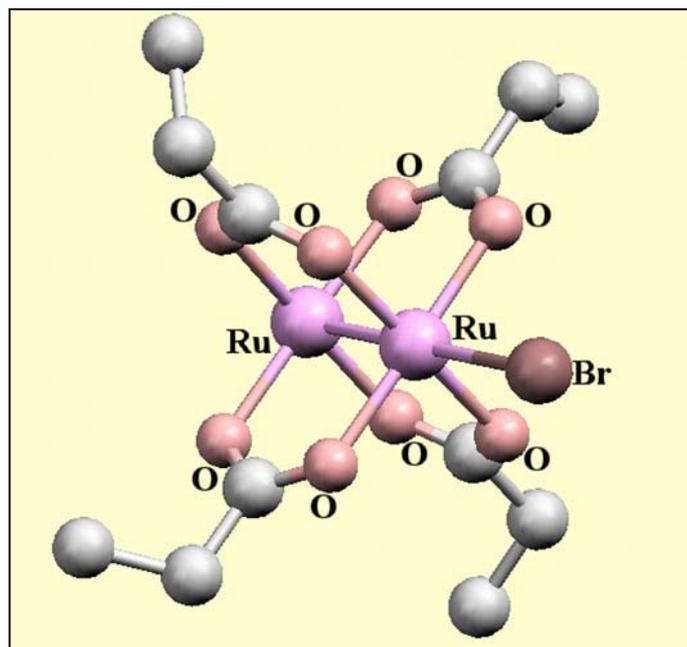


Figura 5.1. Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ para una cadena lineal, obtenida a partir de cálculos de DFT.

Tabla 5.1. Selección de longitudes (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace para $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ obtenidos a partir de difracción de rayos X y de cálculos de DFT (para una cadena lineal y otra en zigzag).

Difracción de rayos X		DFT (lineal)		DFT (zigzag)			
Longitudes de enlace (Å)							
Ru(1)-Ru(2)	2,2880(9)	Ru-Ru	2,363	Ru-Ru	2,275	Ru-O	2,106
Ru(1)-Br(1)	2,740(6)	Ru-Br	2,719	Ru-Br	2,804	Ru-O	2,009
Ru(2)-Br(1)#4	2,677(4)	Ru-O	2,091	Ru-O	2,189	Ru-O	2,027
Ru(1)-O(1)	1,996(5)	Ru-O	2,092	Ru-O	2,054	Ru-O	2,095
Ru(2)-O(2)	2,061(5)			Ru-O	2,075	Ru-O	2,200
Ángulos de enlace ($^\circ$)							
Ru(2)-Ru(1)-Br(1)	180,000(1)	Ru-Ru-Br	179,95	Ru-Ru-Br	169,46	O-Ru-Ru	88,04
Ru(2)#5-Br(1)-Ru(1)	180,0	Ru-Br-Ru	180	Ru-Br-Ru	112,28	O-Ru-Ru	89,71
O(1)-Ru(1)-Ru(2)	88,8(2)	O-Ru-Ru	88,79	O-Ru-Ru	91,84	O-Ru-Ru	90,90
O(2)-Ru(2)-Ru(1)	89,7(3)	O-Ru-Ru	88,78	O-Ru-Ru	92,23	O-Ru-Ru	90,30
		O-Ru-Ru	88,75	O-Ru-Ru	89,74		
		O-Ru-Ru	88,88	O-Ru-Ru	87,93		

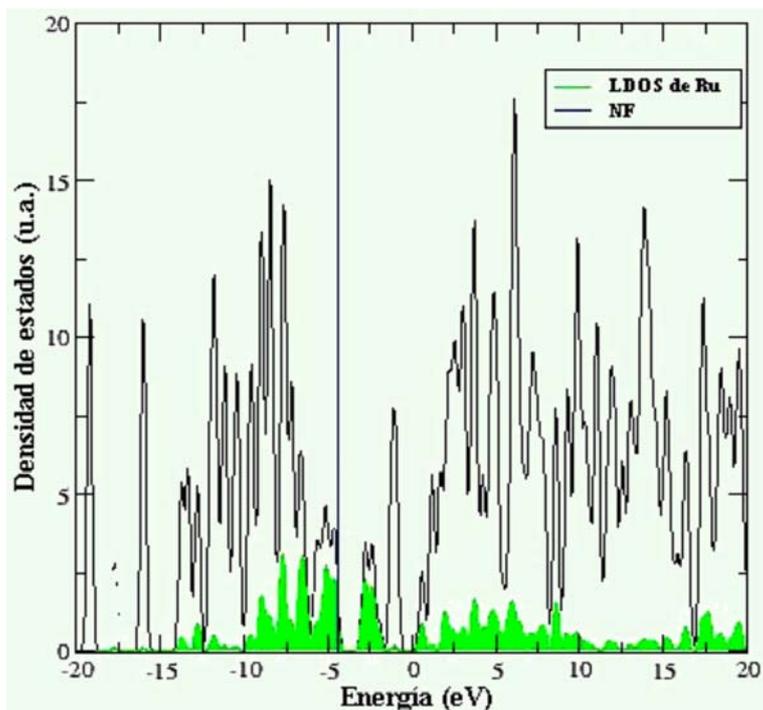


Figura 5.2. Densidad de estados totales de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ y proyectados sobre los átomos de rutenio (en verde).

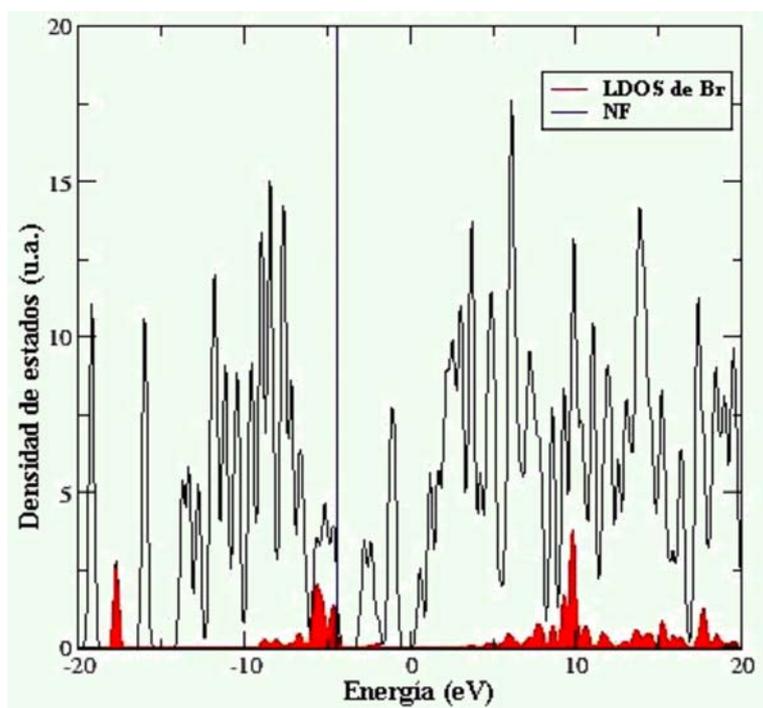


Figura 5.3. Densidad de estados totales de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ y proyectados sobre los átomos de bromo (en rojo).

En la Figura 5.4 se muestra el diagrama de bandas del compuesto **9** calculado a partir de la estructura teórica, donde puede verse que posee un gap de energía de 0,5 eV, aproximadamente (marcado en amarillo). Se trata de un gap efectivo, ya que no es la diferencia de energía entre el último nivel ocupado (HOMO), que es el inferior al nivel de Fermi (línea roja discontinua), y el primero desocupado (LUMO), el inmediatamente superior. Éste último es completamente horizontal, es decir, no presenta dispersión, ya que está completamente localizado en el ligando carboxilato, por lo que no contribuye a la conducción. Por esta razón, el gap debe medirse entre el nivel HOMO y el superior al LUMO. Como el electrón puede encontrarse en cualquier punto del HOMO, el gap efectivo se define como la mínima diferencia que existe entre los dos niveles mencionados, dando lugar al valor aproximado de 0,5 eV. Esta diferencia de energía parece indicar que se trata de un compuesto semiconductor, aunque el gap real suele ser mayor que el obtenido mediante cálculos teóricos basados en DFT.

Con el fin de conocer cómo se modifican las propiedades conductoras de este compuesto si el ángulo de enlace Ru-Br-Ru no fuese lineal, se han llevado a cabo nuevos cálculos. Se ha obtenido un ángulo de 112,28°, que es del orden de los encontrados en los halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) que presentan una estructura de cadenas en zigzag. En la Tabla 5.1 aparecen las distancias y ángulos de enlace de la estructura optimizada de mínima energía para ese ángulo Ru-Br-Ru.

Como puede observarse en la Figura 5.5, en este caso, ninguno de los dos niveles inmediatamente superiores al nivel de Fermi presenta dispersión, por lo que no contribuyen a la conducción. Por tanto, el gap (marcado en amarillo) se ha medido entre el nivel HOMO y el tercer nivel que se encuentra por encima del nivel de Fermi, dando un valor aproximado de 0,8 eV. En este caso el compuesto sería un semiconductor de gap grande y tendría un carácter más aislante.

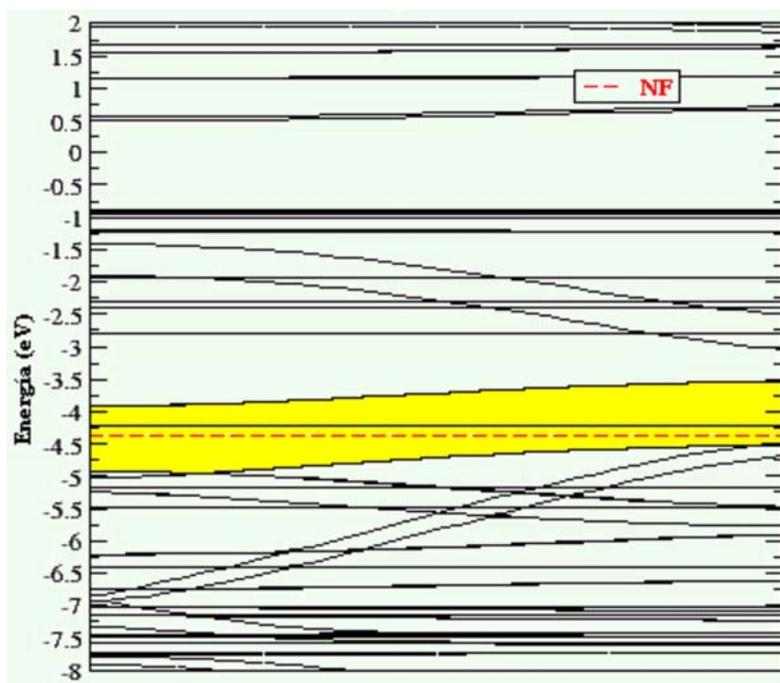


Figura 5.4. Estructura de bandas, cerca del nivel de Fermi, de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ con cadenas lineales.

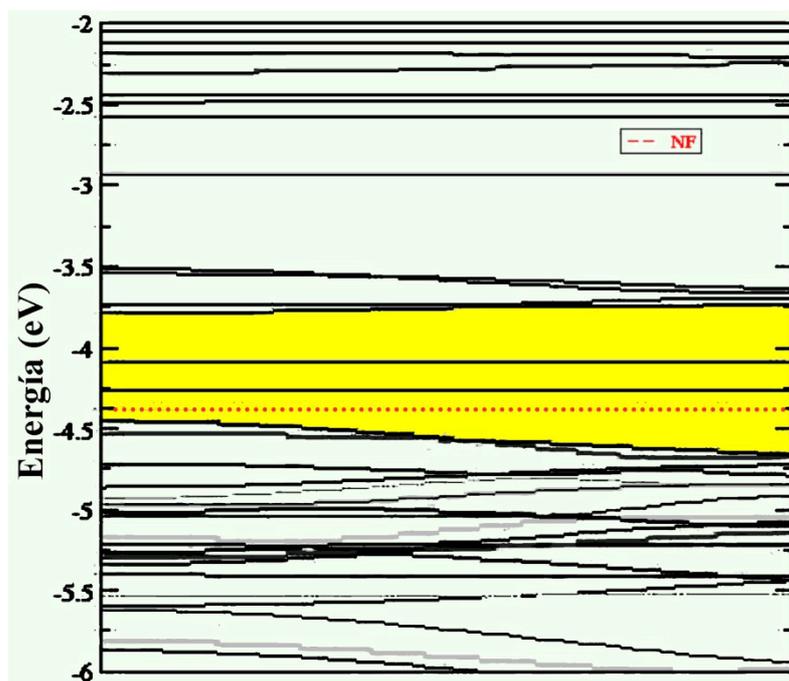


Figura 5.5. Estructura de bandas, cerca del nivel de Fermi, de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ con cadenas en zigzag.

En consecuencia, los cálculos teóricos indican, en primer lugar, que la estructura en forma de cadenas lineales es mejor conductora que en cadenas en zigzag. En segundo lugar, muestran que el compuesto seleccionado, $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**), debe comportarse, al menos, como semiconductor. Puesto que en la construcción de nanocircuitos es tan necesaria la existencia tanto de compuestos moleculares conductores como de semiconductores, estos cálculos son muy esperanzadores en la posible utilidad práctica de algunos de los complejos descritos en esta memoria.

2. Fundamento de la microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM)¹³⁵ pertenece a la familia de la microscopía de proximidad (SPM) en la que se encuentran otras como la microscopía de efecto túnel (STM)¹³⁶ y la microscopía óptica de campo cercano (SNOM)¹³⁷.

La microscopía de fuerzas atómicas permite visualizar la superficie de un material y estudiar algunas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la interacción que existe entre una punta muy afilada y la superficie del material a estudiar. La ventaja que representa esta microscopía es que permite elaborar con facilidad un mapa topográfico de la muestra en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dimensión perpendicular a la misma. Para obtener una imagen de la topografía de la superficie se mantiene constante la interacción, entre la punta y la superficie, a medida que la muestra se mueve en la dirección X e Y. La muestra se mueve mediante un tubo piezoeléctrico, que también permite el movimiento en la dirección Z. La interacción se mantiene constante gracias a un sistema de realimentación que ajusta de manera precisa el valor Z del tubo piezoeléctrico, aplicando el voltaje apropiado. La representación de estos voltajes constituye la imagen topográfica. El AFM es, por tanto, un microscopio de barrido.

Un microscopio de fuerzas atómicas está compuesto de los siguientes elementos:

- La micropalanca.
- El sistema de detección de la deflexión de la palanca.
- El tubo piezoeléctrico que realiza el barrido en XYZ y sobre el que se coloca la muestra.

En la Figura 5.6 se muestran los componentes básicos del microscopio.

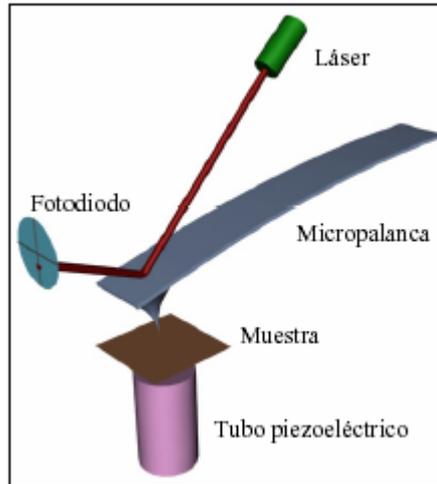


Figura 5.6. Componentes básicos, de la parte mecánica, del microscopio de fuerzas utilizado.

Una de las partes esenciales de este microscopio es la punta que explora la superficie, ya que ésta es el sensor de la interacción. Normalmente, las puntas están construidas en silicio o en nitruro de silicio y están colocadas al final de una micropalanca de 100–200 μm de longitud y 20–40 μm de ancho.

El movimiento de la micropalanca se detecta habitualmente haciendo incidir un haz láser sobre el extremo de la misma. El haz reflejado se hace incidir sobre un fotodiodo segmentado en 4 sectores. La señal resultante de la diferencia de intensidad entre los cuadrantes superiores e inferiores mide la deflexión de la micropalanca y esta señal es proporcional a la fuerza normal. De manera análoga, la diferencia de intensidad entre los cuadrantes laterales mide la torsión de la micropalanca y es proporcional a la denominada fuerza lateral.

Otra de las características más importantes de un microscopio es la resolución que alcanza. Ésta depende de varios factores, siendo los más significativos el medio

ambiente en el que se trabaje, la técnica de medida topográfica que se emplee y la muestra. Por estos motivos no es fácil hablar de números absolutos en la resolución del AFM. Sin embargo, cuando se utilizan técnicas de no-contacto en un medio ambiente de trabajo normal se alcanza resolución sub-nanométrica en la dirección Z y del orden del radio de la punta en la dirección X e Y. En cuanto al barrido en XY el tamaño típico varía desde imágenes de pocas decenas de nm hasta de varias decenas de micras.

El microscopio de fuerzas atómicas utilizados en todas las medidas es muy similar al que comercializa Nanotec Electrónica S.L. La fotografía del mismo se muestra en la Figura 5.7 junto a un corte longitudinal de la cabeza del microscopio que muestra el camino óptico del láser. El sistema empleado se caracteriza por un láser de longitud de onda, $\lambda = 635 \text{ nm}$ y 35 mW de potencia para detectar la deflexión de la micropalanca y por el sistema de adquisición de datos que se realiza de manera digital mediante un procesador digital de señal (DSP).

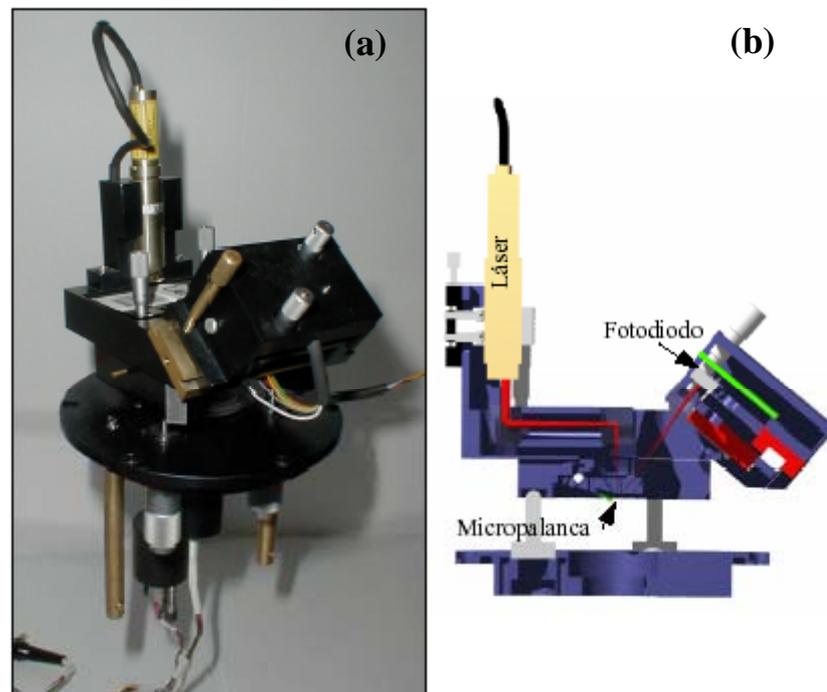


Figura 5.7. Fotografía del microscopio de fuerzas (a) y corte longitudinal de la cabeza del microscopio (b) en el que puede verse el camino del haz láser (rojo).

La microscopía de fuerzas atómicas permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como el magnetismo, la conductividad eléctrica o la respuesta de un material a un campo eléctrico en función de

las características de la punta. Si se coloca una punta magnética pueden medirse propiedades magnéticas, mientras que si se utiliza una conductora se puede medir la conductividad eléctrica. Para medir esta última propiedad se pueden utilizar dos procedimientos:

a) Método de contacto. En este procedimiento, la punta del microscopio llega a hacer contacto con la sustancia que se mide. Para ello se adsorben las moléculas que se van a estudiar sobre un sustrato aislante como la mica y se evapora un electrodo de oro sobre una parte de las moléculas. Al realizar el contacto mecánico entre la punta metálica del AFM y las moléculas conectadas al electrodo de oro puede medirse el paso de corriente. Así, si en el punto de contacto se aplica una rampa de voltaje (V) entre la punta y el electrodo se puede medir la corriente (I) que circula por el circuito y que, necesariamente, debe pasar por la molécula. En la Figura 5.8 se muestra un esquema que explica este tipo de medida.

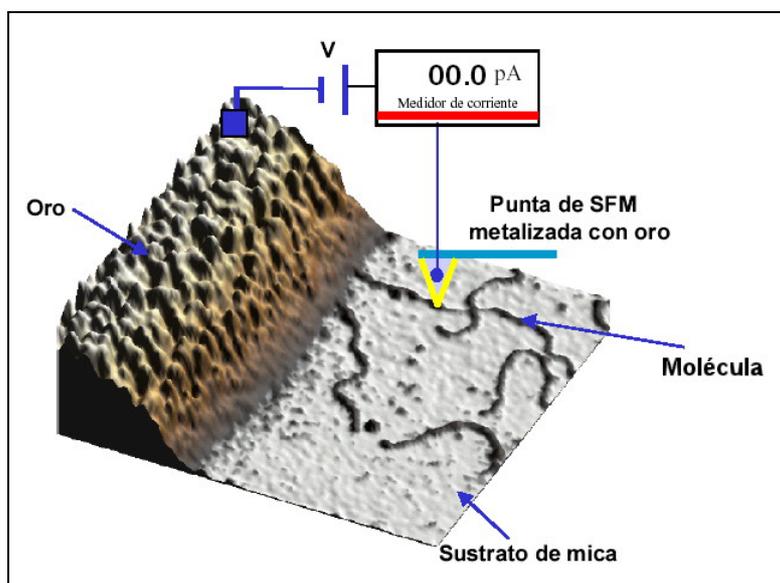


Figura 5.8. Medida de la conductividad de una molécula mediante AFM por el método de contacto.

b) Método de no contacto. En este método se puede conocer la respuesta eléctrica de una molécula sin que se produzca contacto entre la punta de la micropalanca y dicha molécula. Si se aplica una diferencia de potencial constante entre la punta y la molécula se induce un campo eléctrico. Como consecuencia se genera una fuerza atractiva de

origen electrostático que depende de la distancia entre ambas. Estos cambios en la fuerza electrostática con la distancia originan un desplazamiento de la frecuencia de resonancia de la micropalanca hacia valores menores que su frecuencia de resonancia libre. Se produce una disminución de la amplitud y puesto que el sistema de realimentación debe mantener la amplitud constante, el sistema reacciona retrayendo el piezoeléctrico y separando la punta de la muestra para recuperar el valor de amplitud de oscilación prefijado. Como la distancia media entre la punta y la muestra aumenta, se produce una pérdida en resolución que se traduce en un efecto topográfico en las imágenes: las moléculas parecen aumentar de tamaño, engordar o brillar. Si las moléculas fueran aislantes, éstas no se cargarían y en consecuencia no habría desplazamiento en la frecuencia de resonancia, no se modificaría la amplitud de oscilación de la micropalanca, no variaría la distancia media punta-muestra y finalmente no habría cambio en la imagen topográfica.

3. Estudio por microscopía de fuerzas atómicas de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9)

Se han llevado a cabo dos tipos de estudios utilizando la microscopía de fuerzas atómicas. En primer lugar se ha estudiado la morfología del compuesto **9** cuando se deposita sobre una superficie de mica. En segundo lugar, una vez que se ha conseguido aislar cadenas individuales, se ha estudiado su respuesta electrostática al aplicar un voltaje, para determinar su posible aplicación como hilos moleculares conductores.

Para llevar a cabo el estudio morfológico del compuesto **9** es necesario depositar una monocapa del mismo sobre una superficie. En los experimentos llevados a cabo en este trabajo, el procedimiento más efectivo para conseguirlo ha consistido en depositar una gota de una disolución del compuesto en agua/SDS (0,1%) (SDS = dodecilsulfato de sodio) o en etanol sobre una superficie de mica de, aproximadamente, 1 cm^2 y dejar evaporar el disolvente. Como el compuesto es poco soluble en estos disolventes, la disolución se ha conseguido mediante el uso de ultrasonidos.

La evaporación sobre mica de las disoluciones del compuesto **9**, a diferentes concentraciones, ha permitido descubrir diferentes tipos de organizaciones al ser estudiados por AFM. En las disoluciones en H₂O/SDS con una concentración aproximada de 5 mg/mL se han encontrado cadenas monodimensionales individuales. En la Figura 5.9a se muestra la topografía de una cadena molecular adsorbida sobre la superficie de mica.

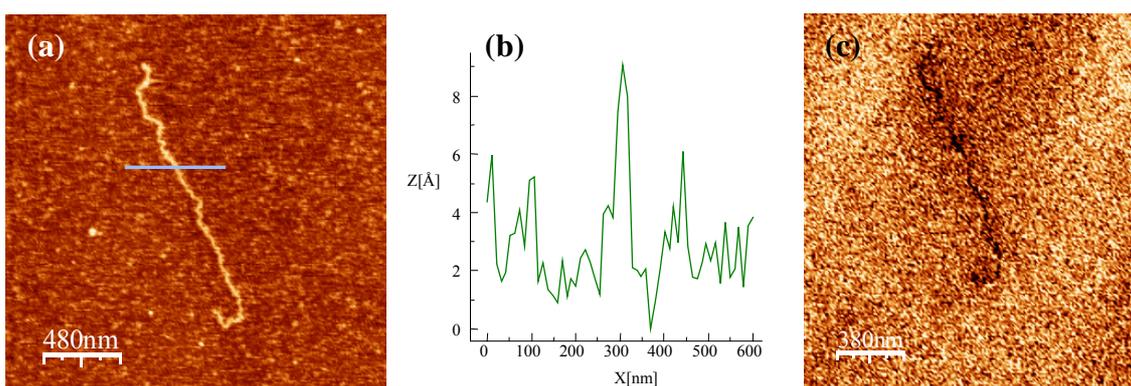


Figura 5.9. (a) Topografía por AFM de cadenas moleculares de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**). (b) Perfil de la superficie en la dirección marcada. (c) Contraste de la fase al aplicar 6000 mV.

En la Figura 5.9b se representa el perfil del recorrido de la punta sobre la superficie de la mica en la que puede observarse que la altura de la fibra que aparece en la Figura 5.4a es, aproximadamente de 7 Å. Teniendo en cuenta que, a partir de su estructura cristalina (Figura 5.10), se deduce que la altura de la cadena es de 7 Å, los estudios por AFM demuestran que sobre la mica se depositan cadenas individuales separadas y, por tanto, se ha conseguido obtener hilos moleculares.

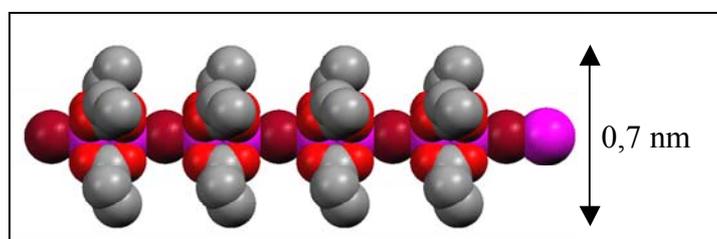


Figura 5.10. Estructura del compuesto $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**) considerando los radios de van der Waals de sus átomos.

Una vez que se han obtenido los hilos moleculares se ha procedido a estudiar, por el método de no contacto, si presentan respuesta electrostática, lo que dará una

primera indicación de su conductividad eléctrica. En la Figura 5.9c puede observarse cómo se modifica el contraste de la cadena anterior al aplicar 6000 mV. Esta señal electrostática es un indicio de la naturaleza conductora de esta cadena.

Cuando en la deposición sobre la mica se utiliza una disolución en etanol absoluto con una concentración aproximada de 0,05 mg/mL, se observa que el compuesto se distribuye recubriendo la superficie (Figura 5.11a), formando una monocapa como puede deducirse de la Figura 5.11b en la que la altura de las señales corresponde siempre a cadenas individuales.

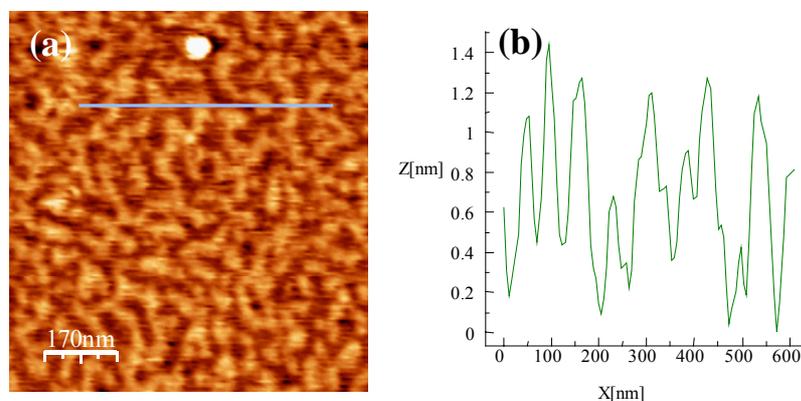


Figura 5.11. (a) Topografía por AFM del compuesto **9** recubriendo la superficie. (b) Perfil de la superficie en la dirección marcada.

Utilizando una disolución en etanol 10 veces más diluida que la anterior (0,005 mg/mL) se han observado, además de cadenas individuales, fibras largas (de varias micras de longitud) en forma de “Y” (Figura 5.12) lo que indica la posibilidad de que los ligandos bromuro pudiesen conectar más de dos unidades dimetálicas.

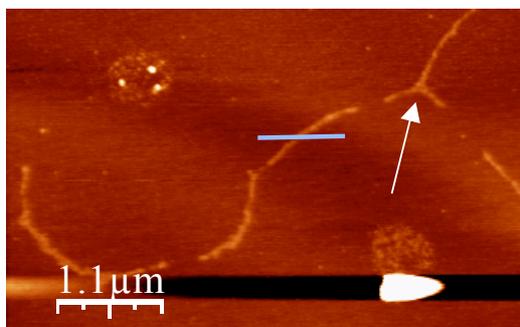


Figura 5.12. Topografía por AFM de fibras individuales y en forma de “Y” de Ru₂Br(μ-O₂CCH₂CH₃)₄ (**9**).

Cuando la disolución en etanol inicial se diluye 1000 veces ($5 \cdot 10^{-4}$ mg/mL) se observan agrupaciones circulares. Este tipo de ordenamiento, que se muestra en la Figura 5.13a no ha sido observado previamente por ninguna otra técnica. El perfil que se recoge en la Figura 5.13b demuestra que la altura de esta agrupación corresponde a la de una molécula individual (9 Å de altura). En la Figura 5.13c puede observarse que este ordenamiento también tiene señal electrostática que afirma el carácter conductor del compuesto.

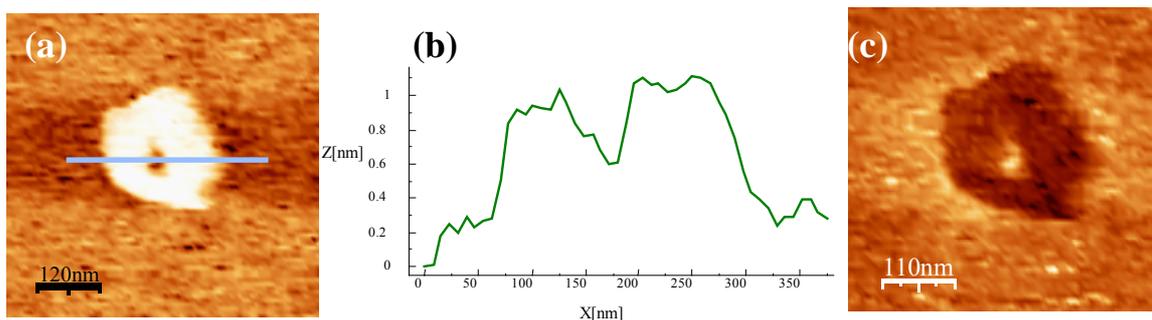
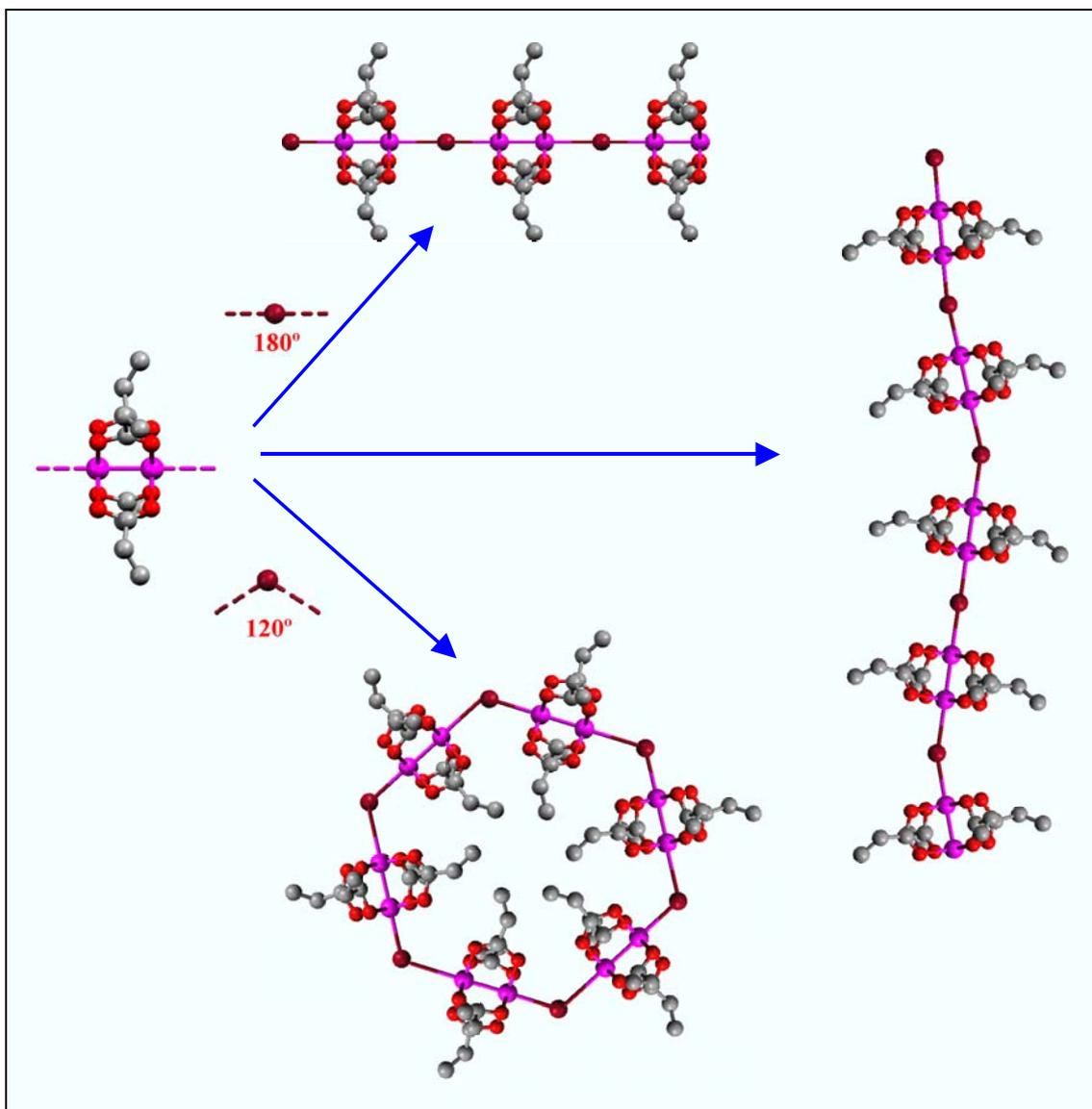


Figura 5.13. (a) Topografía por AFM de una agrupación circular de **9**. (b) Perfil de la superficie en la dirección marcada. (c) Contraste de la fase al aplicar 6000 mV.

Este tipo de ordenamiento circular podría estar relacionado con el ángulo Ru-Br-Ru. Cuando este ángulo tiene un valor de 180° se obtienen cadenas lineales, como es el caso del compuesto **9** en estado sólido. Como puede verse en la Figura 5.9, en la que hay una fibra individual que no es exactamente lineal, este compuesto parece presentar, en superficie, otros ángulos Ru-Br-Ru distintos a 180° . Si este ángulo tuviese un valor de 120° , que es muy parecido a los que presentan los halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) con cadenas en zigzag, es posible que, en disoluciones muy diluidas, las unidades dimetálicas puedan autoorganizarse y formar un hexágono (Esquema 5.1). Sin embargo, la anchura observada en la agrupación circular obtenida es demasiado grande como para indicar la presencia de una única cadena de moléculas, por lo que parece descartable que dicho ordenamiento circular se deba solo a un hexágono formado por unidades dimetálicas. Esta disposición podría explicarse considerando ángulos intermedios. Por ejemplo, ángulos ligeramente menores a 180° podrían dar lugar a agrupaciones circulares alrededor de las que podrían enlazarse oligómeros. Otra posible explicación sería que las cadenas se organizaran formando una espiral, posiblemente

como consecuencia de una mayor afinidad en la interacción alquilo-alquilo que entre las cadenas y el disolvente, a esa concentración.



Esquema 5.1. Representación de un polímero lineal ($\text{Ru-Br-Ru} = 180^\circ$) de **9**, su posible autoorganización formando hexágonos ($\text{Ru-Br-Ru} = 120^\circ$) y una situación intermedia.

En la Figura 5.14a se muestra otro comportamiento, como es la capacidad de este compuesto de autoorganizarse en la superficie formando nanorejados. Este tipo de ordenamiento se ha obtenido tras disolver el complejo en etanol y añadirle posteriormente hexano.

Como puede verse en el perfil de la superficie, la altura del compuesto depositado es, en general, la correspondiente a una cadena del complejo **9**, por lo que se puede afirmar que se ha formado una monocapa del polímero que se dispone en una

fase organizada, que presenta huecos de unos 100–200 nm de diámetro. Este hecho permite pensar en el posible uso de este compuesto y otros análogos para funcionalizar superficies a escala nanométrica¹³⁸.

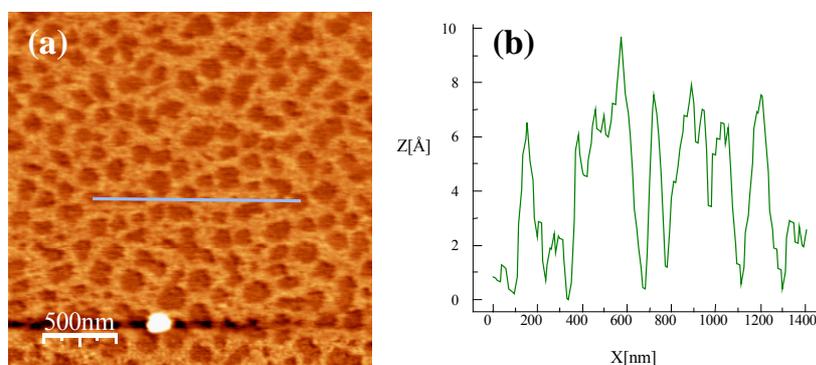


Figura 5.14. (a) Topografía por AFM de un nanoenrejado del compuesto **9**. (b) Perfil de la superficie en la dirección marcada.

Es importante destacar que estos son los primeros estudios del ordenamiento supramolecular que presentan estos compuestos sobre superficie. Como se ha podido comprobar, se han logrado identificar fibras correspondientes a una única cadena que presentan respuesta electrostática, por lo que estos estudios preliminares indican que se han obtenido hilos moleculares conductores. También se ha observado, por primera vez, la presencia de agrupaciones circulares y que el compuesto se autoorganiza en nanoenrejados sobre la superficie de la mica. Estos resultados son extremadamente esperanzadores y abren la posibilidad de utilizar estas especies en el campo de la nanotecnología. Para ello, estamos realizando nuevos estudios variando la naturaleza tanto de los ligandos axiales, como ecuatoriales, que permitan encontrar el mejor conductor o semiconductor en este tipo de hilos, ya que los resultados obtenidos en este trabajo han abierto la puerta a esta posibilidad.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

1. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno se han llevado a cabo en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), situado en el Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Facultad de Farmacia.

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos, en la región $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, se han realizado en los espectrofotómetros Midac Prospect-FT-IR, Shimadzu FT-IR Prestige-21, o Termo Nicolet IR 200. Los espectros IR en la región de $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1330 IR. Las muestras se han preparado en pastillas de KBr.

3. Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se han realizado en un conductímetro digital Philips PW 9526 con una célula de conductividades Philips PW 9550/60, utilizando disoluciones aproximadamente 10^{-4} M. El tipo de electrolito se ha determinado por comparación de las conductividades molares encontradas con los datos publicados por Geary¹³⁹.

4. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos se han registrado en un espectrofotómetro Cary 5G en el rango $250\text{--}1300\text{ nm}$, utilizando disoluciones de los compuestos aproximadamente 10^{-4} M.

5. Susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo en un

magnetómetro SQUID Quantum Design, en un rango de temperaturas 300–2 K.

Las susceptibilidades molares (χ_M) se han calculado a partir de las susceptibilidades gramo (χ_g) medidas y las correcciones diamagnéticas (χ_D), calculadas sobre la base de las constantes de Pascal. El ajuste de los datos experimentales se ha llevado a cabo utilizando el programa comercial MATLAB V.5.1.0.421.

6. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) o de espín electrónico (ESR)

Las medidas de EPR se han llevado a cabo sobre muestras en forma de polvo microcristalino, utilizando la banda X y en el intervalo de temperaturas 300–3 K, en un espectrómetro Bruker Elexsys E500 equipado con un criostato de helio, perteneciente al Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia.

7. Espectrometría de masas

Los espectros de masas se han realizado en un espectrómetro con trampa de iones Bruker Esquire-LC que opera en un rango de m/z de 100 a 6000 y que produce la ionización por electrospray (ESI).

En este espectrómetro el analizador es una trampa de iones, donde se introduce la muestra directamente, utilizando una bomba de jeringa de 250 μL Cole Palmer 74900 Series, con un caudal de 160 $\mu\text{L}/\text{h}$. Los espectros se han realizado en el Servicio de Espectrometría de Masas, dentro del CAI de Espectroscopia de la UCM, situado en la Facultad de Ciencias Químicas.

El valor de la masa teórica de cada uno de los picos y la distribución isotópica de todos ellos se ha calculado utilizando el programa¹⁴⁰ MASAS v 3.1, que utiliza una fórmula de expansión polinómica con la abundancia natural de los isótopos.

8. Análisis termogravimétricos

Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en un analizador

termogravimétrico Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Las muestras se calentaron en un crisol de platino, con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ hasta 600 °C y purgadas en corriente de nitrógeno.

9. Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de difracción de rayos X se han tomado en un difractómetro Bruker Smart-CCD con una radiación Mo-K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito a 293 K de temperatura, en el CAI de rayos X de la UCM, situada en la Facultad de Ciencias Químicas. No se ha empleado ninguna corrección de absorción y se ha utilizado una matriz completa de mínimos cuadrados sobre F² como método de refinamiento.

Las figuras de las estructuras cristalinas y de los ordenamientos de todos los compuestos caracterizados estructuralmente, se han generado utilizando el programa Mercury 1.3.

10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, en la zona de 0 a 10 ppm, se han realizado en un espectrómetro Bruker AM300, en el CAI de RMN de la UCM, situado en la facultad de Ciencias Químicas.

11. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas que se ha utilizado en este trabajo ha sido construido íntegramente en el Laboratorio de Nuevas Microscopías de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Este equipo permite la adquisición de imágenes usando modos dinámicos y de contacto y la visualización óptica de la superficie simultáneamente. La adquisición, la representación y tratamiento de las imágenes se realizó con el programa WSxM disponible en <http://www.nanotec.es>.

B. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y PRODUCTOS DE PARTIDA

Salvo que se indique lo contrario, todas las experiencias descritas en esta memoria se han realizado en atmósfera inerte, utilizando líneas de vacío-nitrógeno y técnicas de Schlenk.

Los reactivos se han obtenido de fuentes comerciales, y los disolventes, excepto cuando se hace mención expresa de ello, se han utilizado según se han suministrado por las diferentes casas comerciales.

1. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo según el método descrito por Wilkinson y col^{101a}. A una mezcla de ácido acético (18 mL) y anhídrido acético (3,50 mL) se añade tricloruro de rutenio trihidratado (1,00 g; 3,80 mmol) y cloruro de litio (1,00 g; 23,60 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas bajo una ligera corriente de oxígeno. Aparece un precipitado de color marrón-rojizo. Se filtra la disolución y el producto sólido se lava primero con ácido acético (5 mL), después varias veces con una mezcla de metanol/éter dietílico (5 mL/10 mL) y, finalmente, se seca a vacío. Rendimiento 70 %.

2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$

Los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ se han preparado según el procedimiento descrito en la bibliografía (R = Ph¹¹⁰, CH₂CH₃¹⁹, CMe₃³⁰, CMe=CHCH₂CH₃²², C₆H₄-*p*-OMe¹⁴, C₆H₄-*p*-CMe₃³⁵). En general, la reacción de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,14 g; 0,30 mmol) en 24 mL de MeOH/H₂O (1:1) con el ácido carboxílico correspondiente (1,80 mmol), a reflujo durante 4 horas, da lugar a la sustitución de los grupos acetato y a la formación del producto buscado.

C. SÍNTESIS DE MONOHALOTETRACARBOXILATOS DE Ru(II)-Ru(III)

1. Síntesis de clorocompuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$

1.1. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (1) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [$1(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$]

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,24 g; 0,50 mmol) en 24 mL de metanol/agua (1:1) se le añade un exceso de ácido 3-fenoxipropiónico (0,50 g; 3,00 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 horas, dando un sólido marrón-rojizo. Se filtra la disolución, se lava el sólido con éter etílico (3×20 mL) y se trata de nuevo con ácido 3-fenoxipropiónico (0,50 g; 3,00 mmol) en las condiciones anteriores, para asegurar el completo intercambio de los ligandos acetato. El sólido marrón-rojizo **1** se aísla por filtración, se lava nuevamente con éter etílico y se seca a vacío. Rendimiento 75%.

Análisis experimental: %C 48,32, %H 4,04; calculado: %C 48,14, %H 4,04.

Espectro IR (KBr): 3061d, 3040d, 2978d, 2933d, 2892d, 1599m, 1587m, 1529m, 1497f, 1460mf, 1439mf, 1418f, 1398m, 1317m, 1303m, 1244f, 1225f, 1201m, 1174d, 1079d, 1039m, 897d, 887d, 793d, 752f, 726d, 703m, 690m, 650d, 579d, 514d cm^{-1} . Espectro de masas en dmsO (ESI+): $m/z = 942$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{dmsO})$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 284h(4311), 335h(670), 427(692), 1004(9); en dmsO: 292h(3375), 345(797), 440(1179), 547h(436); en acetona: 326(2665), 459(885), 566h(138), 1099(27); en thf: 292h(2085), 335(3583), 462(1357), 578h(191), 1105(89); en CH_3CN : 277h(6171), 314(2740), 460(880), 571h(385), 1149(170 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 89(\text{MeOH})$, 37(dmsO), 4(acetona), 0(thf) y 12 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_3\text{CN})$. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,86 M.B.

Una disolución de **1** en metanol caliente (20 mL) se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y, posteriormente, hasta -18 °C, formándose cristales de color marrón-rojizo de $1(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento

69%.

Análisis experimental: %C 47,31, %H 4,22; calculado: %C 47,19, %H 4,18.

Espectro IR (KBr): 3445f, 3065d, 3041d, 2932d, 1600m, 1588m, 1536d, 1497m, 1466f, 1437mf, 1384d, 1328d, 1293d, 1243f, 1173d, 1080d, 1041m, 793d, 755m, 723d, 693m, 668d, 513d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 882$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,98 M.B.

1.2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (**2**)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,24 g; 0,50 mmol) en 30 mL de metanol/agua (1:1) se le añade un exceso de ácido 3-metoxipropiónico (0,29 mL; 3,00 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 horas, dando una disolución marrón-rojiza, que se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido se lava con éter etílico (2×20 mL) para eliminar el exceso de ligando, y se trata de nuevo con ácido 3-metoxipropiónico (0,29 mL; 3,00 mmol) en las condiciones anteriores, para asegurar el completo intercambio de los ligandos acetato. La disolución obtenida se lleva a sequedad a vacío y se lava el sólido con éter etílico (2×20 mL). El sólido marrón-rojizo se disuelve en 30 mL de diclorometano, se forma una doble capa con 40 mL de hexano y se deja difundir, para dar lugar a microcristales de **2**. Rendimiento 67%.

Análisis experimental: %C 29,43, %H 4,27; calculado: %C 29,57, %H 4,34.

Espectro IR (KBr): 2987d, 2930m, 2888d, 2827d, 1629m, 1464mf, 1444mf, 1435mf, 1376f, 1318f, 1278d, 1250m, 1221m, 1190m, 1179m, 1117f, 1067m, 1004d, 699d, 675d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 615$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 289h(1772), 335h(437), 427(741), 520h(178), 982(52); en acetona: 325(3408), 461(1045), 560h(187), 966(40 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 119(\text{MeOH})$, 10 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,19 M.B.

1.3. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (**3**)

El método de síntesis seguido para la obtención de este compuesto es similar al empleado para obtener **2**, utilizando ácido 5-fenilvalérico (0,53 g; 3,00 mmol) y lavando con hexano. Rendimiento 69%.

Análisis experimental: %C 55,33, %H 5,63; calculado: %C 55,84, %H 5,54.

Espectro IR (KBr): 3059d, 3085d, 3024d, 2929m, 2857m, 1733d, 1603d, 1532m, 1496m, 1459mf, 1430mf, 1416mf, 1319m, 1232d, 1166d, 1083d, 1053d, 1029d, 750m, 700m, 668m, 497d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 912$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,89 M.B.

1.4. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**4(H₂O**)] y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (**4**)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,24 g; 0,50 mmol) en 24 mL de metanol/agua (1:1) se le añade un exceso de ácido 2,2-difenilpropiónico (0,68 g; 3,00 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 horas, dando un sólido de color marrón-rojizo. Se filtra la disolución, se lava el sólido con éter etílico (2×10 mL) y se seca a vacío.

Se han obtenido monocristales de **4(H₂O)** por el siguiente procedimiento: una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (0,11 g; 0,10 mmol) en 15 mL de metanol se trata con una disolución acuosa de AgNO_3 (0,017 g; 0,10 mmol), obteniéndose un precipitado de AgCl . Se filtra la disolución y se trata con un exceso de PPh_4Cl (0,19 g; 0,50 mmol). Los cristales, aptos para difracción de rayos X, aparecen en el seno de la disolución tras 48 horas en reposo. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 76%.

Análisis experimental: %C 62,20, %H 4,69; calculado: %C 62,30, %H 4,71.

Espectro IR (KBr): 3446d, 3141d, 3057d, 3021d, 2994d, 2941d, 1598d, 1494m, 1464f, 1436f, 1394mf, 1367mf, 1218d, 1128d, 1078d, 1029m, 998d, 791d,

760m, 737m, 731m, 697mf, 668f, 578d, 561d, 539d, 483d cm^{-1} . Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 335(1325), 425(983), 533h(263), 987(34); en dmsO: 324(2261), 438(1104), 562(553), 1040h(47); en acetona: 329(6718), 464(2012), 595h(468), 1065(105); en thf: 339(3521), 465(1182), 577h(249), 1073(106); en CH_3CN : 317(4659), 464(1215), 553h(664); en CH_2Cl_2 : 326(5507), 462(1500), 544h(467), 1052(116 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 86(\text{MeOH})$, 49(dmsO), 9(acetona), 0(thf), 28(CH_3CN), 0 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,12 M.B.

El tratamiento a vacío y a 75 °C durante 48 h de **4(H₂O)** da lugar al compuesto anhidro **4**.

Espectro IR (KBr): 3141d, 3058d, 3021d, 2994d, 2941d, 1598d, 1494m, 1464f, 1436f, 1394mf, 1368mf, 1218d, 1128d, 1078d, 1029m, 998d, 791d, 760m, 737m, 731m, 697mf, 668f, 578d, 561d, 539d, 483d cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 4,04 M.B.

1.5. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (24**)**

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante el método descrito en la bibliografía²⁹, similar al empleado para obtener **1**, utilizando ácido pirrol-2-carboxílico (0,33 g; 3,00 mmol) y lavando el sólido obtenido con agua. El sólido marrón-rojizo obtenido se disuelve en 30 mL de acetona, se forma una doble capa con 40 mL de hexano y se deja difundir, para dar cristales de **24**, adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 64%.

Análisis experimental: %C 37,35, %H 3,07, %N 7,24; calculado: %C 37,53, %H 3,01, %N 7,61.

Espectro IR (KBr): 3410f, 3275m, 3196m, 3136m, 2996d, 2920d, 1701d, 1658m, 1625d, 1563mf, 1438mf, 1398f, 1243d, 1209f, 1126m, 1086d, 1036m, 954m,

883d, 854d, 803m, 766m, 744m, 702d, 650d, 572m cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 644$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,16 M.B.

2. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (0,20 g; 0,30 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano se le añade tetrafluoroborato de plata (0,058 g; 0,30 mmol) y la mezcla de reacción se agita, aislada de la luz, durante 24 horas. Se forman una disolución de color marrón-rojizo y un precipitado de AgCl, que se elimina por filtración en placa con celite. La disolución se lleva a sequedad a vacío dando un sólido de color marrón. Este sólido se disuelve en diclorometano y se añade éter de petróleo (40–60 °C) para dar lugar a cristales del compuesto indicado, adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 72%.

Análisis experimental: %C 26,02, %H 4,29; calculado: %C 26,06, %H 4,37.

Espectro IR (KBr): 3434m, 2984d, 2926d, 2882d, 2826d, 1708d, 1637d, 1465mf, 1445mf, 1412f, 1377f, 1318f, 1249d, 1221m, 1176d, 1110mf, 1096mf, 1084mf, 1067f, 1037m, 1004d, 840d, 750d, 728d, 700d, 676f, 603d, 533d, 522d, 494d, 411d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 616$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4\text{+H}$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,34 M.B.

3. Síntesis de bromocompuestos $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$

3.1. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (6)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo utilizando dos vías:

a) Se disuelven 0,24 g (0,50 mmol) de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ en 100 mL de agua/metanol (10:1) a reflujo. Esta disolución se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se le añade otra disolución de KBr (0,60 g; 5,00 mmol) en 20 mL de agua. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante una hora, tras la cual se observa la aparición de un precipitado de color marrón. Se filtran las

aguas madres, se lava el precipitado obtenido con agua (2×10 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 65 %.

Análisis experimental: %C 18,76, %H 2,44; calculado: %C 18,54, %H 2,33.

Espectro IR (KBr): 2933d, 1440mf, 1398mf, 1346f, 1262d, 1053m, 693mf, 629d, 606d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 439$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,38 M.B.

b) A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,24 g; 0,50 mmol) en 30 mL de thf se le añade tetrafluoroborato de plata (0,10 g; 0,50 mmol). La mezcla de reacción se deja en agitación durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{BF}_4$ se disuelve en 10 mL de etanol y se añade, en doble capa, sobre una disolución de KBr (0,60 g; 5,00 mmol) disuelto en 10 mL de agua. Tras 24 h. se obtiene un precipitado de color marrón oscuro. Se filtran las aguas madres, se lava el sólido obtenido con agua (2×10 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 72%.

Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto son similares a los descritos para el derivado preparado por el método a.

3.2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (7)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (0,31 g; 0,35 mmol) en 30 mL de thf se le añade tetrafluoroborato de plata (0,068 g; 0,35 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 10 mL de etanol y se trata con KBr (0,42 g; 3,50 mmol) disuelto en 10 mL de agua, obteniéndose, tras unos minutos en agitación, un precipitado de color marrón oscuro. Se filtran las aguas madres, se lava el sólido

obtenido con tres porciones de 20 mL de agua para eliminar el exceso de KBr, y se seca a vacío. Rendimiento 72%.

Análisis experimental: %C 45,77, %H 3,86; calculado: %C 45,87, %H 3,85.

Espectro IR (KBr): 3060d, 3041d, 2930d, 2888d, 1599f, 1587f, 1470mf, 1440mf, 1419f, 1381m, 1317m, 1303m, 1292m, 1243mf, 1199m, 1174m, 1080d, 1043f, 885d, 818d, 792d, 753f, 692m, 676m, 581d, 513d, 477d cm^{-1} . Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 294h(1667), 339h(443), 428(872), 984(36); en dmsO: 289h(3924), 343h(902), 436(1152), 550h(360); en thf: 276h(16878), 377(4200), 487(3331), 604h(417), 1105(166); en CH_3CN : 274h(12176), 355(2881), 473(1550), 561h(853 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 88(\text{MeOH})$, 45(dmsO), 0(thf), 28 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_3\text{CN})$. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,80 M.B.

3.3. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**8**)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **7**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (0,25 g; 0,35 mmol). Se han obtenido monocristales de **8**, adecuados para difracción de rayos X de monocristal, mediante el siguiente procedimiento: se disuelve en EtOH el sólido obtenido tras el tratamiento de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ con AgBF_4 , $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]\text{BF}_4$, y se añade en doble fase para que difunda lentamente, sobre la disolución acuosa de KBr. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 59%.

Análisis experimental: %C 43,80, %H 2,69; calculado: %C 43,88, %H 2,63.

Espectro IR (KBr): 3067d, 3050d, 1600m, 1495m, 1465f, 1408mf, 1311d, 1287d, 1257d, 1177d, 1143d, 1081d, 1026m, 1002d, 938d, 845d, 805d, 715f, 689f, 531m, 451d cm^{-1} . Espectro de masas en dmsO/MeOH (ESI+): $m/z = 766$ $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]$, 706 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})]$, 688 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]$; (ESI-): $m/z = 850$ $[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]$. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 270h(14281), 335h(3032), 434(743), 523h(118), 1040(52); en dmsO: 273h(23939), 336h(4239),

438(1011), 564(528), 994(84); en thf: 298h(16127), 377(3127), 492(1772), 619h(182), 981(50 L·mol⁻¹·cm⁻¹) nm. Conductividad, $\Lambda_M = 83(\text{MeOH}), 44(\text{dmsO}), 0 \text{ mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{thf})$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,09 M.B.

3.4. Síntesis de Ru₂Br(μ-O₂CCH₂CH₃)₄ (9)

El método de síntesis es similar al descrito para obtener **7**, utilizando Ru₂Cl(μ-O₂CCH₂CH₃)₄ (0,19 g; 0,35 mmol) y una disolución acuosa saturada en KBr, obteniendo de este modo, un sólido de color marrón-violáceo. Por evaporación al aire de una disolución en metanol de este sólido, se han obtenido cristales de **9** adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 56%.

Análisis experimental: %C 24,84, %H 3,42; calculado: %C 25,10, %H 3,51.

Espectro IR (KBr): 2983d, 2941d, 2879d, 1468 mf, 1427mf, 1370m, 1302f, 1246d, 1076m, 1010d, 892d, 809d, 665f cm⁻¹. Espectro de masas en MeOH (ESI+): *m/z* = 496 [Ru₂(μ-O₂CCH₂CH₃)₄+H]. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,60 M.B.

3.5. Síntesis de Ru₂Br(μ-O₂CC₆H₄-*p*-CMe₃)₄ (10)

El método de síntesis es similar al descrito para obtener **7**, utilizando Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-*p*-CMe₃)₄ (0,33 g; 0,35 mmol). Rendimiento 79%.

Análisis experimental: %C 53,16, %H 5,35; calculado: %C 53,33, %H 5,29.

Espectro IR (KBr): 3065d, 2964f, 2907d, 2870d, 1608f, 1447f, 1409mf, 1364m, 1269m, 1193f, 1151m, 1107d, 1017m, 856m, 778f, 728f, 712m, 610m, 548d, 513m cm⁻¹. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,00 M.B.

3.6. Síntesis de Ru₂Br(μ-O₂CCMe=CHCH₂CH₃)₄ (11)

El método de síntesis es similar al descrito para obtener **7**, utilizando Ru₂Cl(μ-

$\text{O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (0,24 g; 0,35 mmol). Se han obtenido cristales de **11** por evaporación al aire de una disolución en metanol de este compuesto. Rendimiento 68%.

Análisis experimental: %C 39,24, %H 4,87; calculado: %C 39,24, %H 4,94.

Espectro IR (KBr): 2968m, 2933m, 2875d, 1647m, 1435f, 1411mf, 1384f, 1349m, 1301d, 1257d, 1180m, 1104d, 1066d, 1034d, 989d, 841d, 784d, 752d, 680m, 529m cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 656$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,01 M.B. (antes de cristalizar); 4,03 M.B. (después de cristalizar).

3.7. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (**12**)

La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de un modo similar al descrito para **7**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (0,33 g; 0,35 mmol). Rendimiento 70%.

Análisis experimental: %C 53,03, %H 5,32; calculado: %C 53,33, %H 5,29.

Espectro IR (KBr): 3084d, 3058d, 3024d, 2928m, 2856m, 1732d, 1603d, 1496m, 1459mf, 1432mf, 1416mf, 1336m, 1319m, 1233d, 1165d, 1082d, 1053d, 1028d, 751m, 700f, 669m, 497d, 465d cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 3,89 M.B.

3.8. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ (**13**) y $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [**13**(H_2O)]

La reacción llevada a cabo es similar a la empleada para la síntesis de **7**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ (0,40 g; 0,35 mmol). El sólido marrón obtenido se caracteriza como **13**(H_2O). Rendimiento 73%.

Análisis experimental: %C 59,92, %H 4,50; calculado: %C 60,00, %H 4,53.

Espectro IR (KBr): 3435m, 3088d, 3058d, 3031d, 2984d, 2940d, 1599d, 1494m, 1466m, 1440m, 1392mf, 1368f, 1262d, 1220d, 1195d, 1127d, 1079d, 1029m, 926d, 865d, 791d, 751m, 735m, 698f, 668m, 578d, 556d, 540d, 484d cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 4,06 M.B.

Al tratar a vacío **13(H₂O)** durante 24 h. y a 75 °C se obtiene el complejo **13**.

Análisis experimental: %C 60,80, %H 4,39; calculado: %C 60,91, %H 4,43.

Espectro IR (KBr): 3088d, 3058d, 3031d, 2984d, 2940d, 1599d, 1494m, 1466m, 1440m, 1392mf, 1368f, 1262d, 1220d, 1195d, 1127d, 1079d, 1029m, 926d, 865d, 791d, 751m, 735m, 698f, 668m, 578d, 556d, 540d, 484d cm^{-1} . Espectro de masas en dmsO/MeOH (ESI+): $m/z = 1261$ [$\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{dmsO})$], 1182 [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{dmsO})$]; (ESI-): $m/z = 1264$ [$\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$]. Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 1136$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 336h(1024), 425(807), 531h(200), 988(32); en dmsO: 320h(2153), 438(1081), 557(379), 1033(46); en acetona: 370(3722), 483(2230), 602h(407), 1097(157); en thf: 381(3367), 494(2512), 622h(256), 1093(59); en CH₃CN: 363(2731), 477(1479), 565h(532), 1102(64); en CH₂Cl₂: 365(3367), 473(1793), 595h(302), 1083(110 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 88(\text{MeOH})$, 42(dmsO), 23(acetona), 0(thf), 36(CH₃CN), 1 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,13 M.B.

Se han obtenido monocristales de **13(EtOH)·0,5EtOH**, aptos para difracción de rayos X de monocristal, por el mismo procedimiento empleado para el complejo **8** utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

3.9. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [$\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})$]

La reacción se lleva a cabo de manera similar a la descrita para obtener **7**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$ (0,29 g; 0,35 mmol). El sólido marrón aislado se caracteriza como $\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})$. Rendimiento 69%.

Análisis experimental: %C 42,40, %H 3,27; calculado: %C 42,49, %H 3,34.

Espectro IR (KBr): 3447d, 3015d, 2960d, 2935d, 2838d, 1605f, 1583d, 1442m, 1396mf, 1315d, 1304d, 1261f, 1172f, 1109d, 1025d, 849d, 773m, 702d, 649m, 527d, 511d, 459d cm^{-1} . Espectro de masas en CHCl_3 (ESI+): $m/z = 808$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$]; (ESI-): $m/z = 968$ [$\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 358h(1637), 427(552), 1108(31); en dmsO: 384h(1579), 439(982), 542h(364), 1125(37); en thf: 366(4359), 490(1884), 604h(274), 1160(54); en CH_3CN : 347h(4634), 476(1241), 576h(453), 1161(61 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 82(\text{MeOH})$, 35(dmsO), 1(thf), 32 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_3\text{CN})$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,12 M.B.

Se han obtenido cristales de $\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$, adecuados para difracción de rayos X de monocristal, por evaporación al aire de una disolución de $\mathbf{14}(\text{H}_2\text{O})$ en metanol. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

4. Síntesis de yodocompuestos $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$

4.1. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (**15**)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo de manera similar a la empleada para **6**, utilizando las dos vías mencionadas y KI (0,83 g; 5,00 mmol) en lugar de KBr. Método a: rendimiento 70%. Método b: rendimiento 76%.

Los datos obtenidos para el compuesto sintetizado por ambos métodos son similares.

Análisis experimental: %C 16,85, %H 2,09; calculado: %C 17,00, %H 2,14.

Espectro IR (KBr): 2927d, 1441mf, 1396f, 1345m, 1050d, 1029d, 691f, 627d, 607d cm^{-1} . El momento magnético a temperatura ambiente = 3,85 M.B.

4.2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (**16**)

A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (0,25 g; 0,35 mmol) en 30 mL de thf se le añade tetrafluoroborato de plata (0,068 g; 0,35 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido se disuelve en 10 mL de etanol y se trata con KI (0,58 g; 3,50 mmol) disuelto en 10 mL de agua, obteniéndose, tras unos minutos en agitación, un precipitado de color marrón oscuro. Se filtran las aguas madres, se lava el sólido obtenido con agua (3×20 mL) para eliminar el exceso de KI, y se seca a vacío. Se han conseguido cristales de **16**, aptos para difracción de rayos X de monocristal, por el procedimiento empleado para el complejo **8** utilizando KI en lugar de KBr. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 57%.

Análisis experimental: %C 41,20, %H 2,45; calculado: %C 41,34, %H 2,48.

Espectro IR (KBr): 3066d, 1600m, 1495m, 1464f, 1408mf, 1310d, 1176d, 1143d, 1071d, 1026d, 1002d, 845d, 805d, 715f, 689f, 529m cm^{-1} . Espectro de masas en thf/ CHCl_3 (ESI+): $m/z = 688$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$]; (ESI-): $m/z = 942$ [$\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 333h(3074), 433(715), 522h(188), 1012(49); en dmsO: 273h(20576), 333h(5355), 437(1020), 561(493), 995(52); en acetona: 344h(5056), 419(2071), 593(2142), 737h(373), 1153(106); en thf: 347h(10252), 409h(3086), 625(1577), 738h(360), 960h(83); en CH_3CN : 348(6065), 573(1861 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 86$ (MeOH), 27(dmsO), 10(acetona), 7(thf), 50 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH_3CN). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,16 M.B.

4.3. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**17**)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **16**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (0,19 g; 0,35 mmol) y una disolución acuosa saturada en KI. Sin embargo, en este caso, es necesario agitar durante 24 horas para observar la aparición de un precipitado marrón muy oscuro. Las aguas madres se eliminan por filtración, se lava el sólido con pequeñas porciones de agua, se seca a vacío y se redisuelve en 40 mL de metanol. De la evaporación al aire de esta disolución se obtienen monocristales de **17** adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 44%.

Análisis experimental: %C 23,22, %H 3,18; calculado: %C 23,20, %H 3,24.

Espectro IR (KBr): 2981d, 2938d, 2879d, 1539d, 1466mf, 1426mf, 1369m, 1300f, 1244d, 1073m, 1008d, 891d, 808d, 666m, 425d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 496$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,81 M.B.

4.4. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (**18**)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **16**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (0,33 g; 0,35 mmol). Rendimiento 76%.

Análisis experimental: %C 50,73, %H 5,03; calculado: %C 50,92, %H 5,05.

Espectro IR (KBr): 3069d, 2964f, 2908d, 2871d, 1608f, 1445f, 1408mf, 1365m, 1269m, 1194f, 1151m, 1103d, 1018m, 856m, 778f, 728f, 713m, 609m, 547d, 513m cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 3,90 M.B.

4.5. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**19**)

El método de síntesis es similar al descrito para obtener **16**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (0,24 g; 0,35 mmol), 20 mL de etanol y 10 mL de agua. Se obtiene de este modo un sólido de color granate que se disuelve en 20 mL de

metanol. La evaporación al aire de esta disolución da lugar a microcristales de **19**. Rendimiento 57%.

Análisis experimental: %C 36,96, %H 4,58; calculado: %C 36,88, %H 4,64.

Espectro IR (KBr): 2968m, 2933m, 2875d, 1728d, 1646m, 1434f, 1410mf, 1384f, 1349m, 1300d, 1258d, 1179m, 1105d, 1068d, 1034d, 988d, 841d, 751d, 680m, 529m cm⁻¹. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,77 M.B.

4.6. Síntesis de Ru₂I(μ-O₂CCH₂CH₂CH₂Ph)₄ (20)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **16**, utilizando Ru₂Cl(μ-O₂CCH₂CH₂CH₂Ph)₄ (0,33 g; 0,35 mmol). Rendimiento 75%.

Análisis experimental: %C 50,72, %H 4,87; calculado: %C 50,92, %H 5,05.

Espectro IR (KBr): 3084d, 3058d, 3024d, 2931m, 2857m, 1732d, 1603d, 1496m, 1457mf, 1432mf, 1414mf, 1336m, 1317m, 1234d, 1164d, 1082d, 1054d, 1029d, 751m, 699f, 668m, 497d, 464d cm⁻¹. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,10 M.B.

4.7. Síntesis de Ru₂I(μ-O₂CCH₂CH₂OPh)₄ (21) y Ru₂I(μ-O₂CCH₂CH₂OPh)₄(H₂O) [21(H₂O)]

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **16**, utilizando Ru₂Cl(μ-O₂CCH₂CH₂OPh)₄ (0,31 g; 0,35 mmol). El sólido obtenido por este procedimiento se caracteriza como **21(H₂O)**. Rendimiento 70%.

Análisis experimental: %C 42,78, %H 3,75; calculado: %C 42,91, %H 3,80.

Espectro IR (KBr): 3431m, 3066d, 3040d, 2936d, 2889d, 1599m, 1588m, 1496m, 1466f, 1437mf, 1318m, 1243f, 1173m, 1079d, 1040m, 913d, 886d, 792d, 756m, 692m, 610d, 578d, 512d cm⁻¹. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,18 M.B.

Al tratar a vacío **21(H₂O)** durante 24 h. y a 75 °C se obtiene el complejo **21**.

Análisis experimental: %C 43,58, %H 3,62; calculado: %C 43,69, %H 3,67.

Espectro IR (KBr): 3066d, 3040d, 2936d, 2889d, 1599m, 1588m, 1496m, 1466f, 1437mf, 1318m, 1243f, 1173m, 1079d, 1040m, 913d, 886d, 792d, 756m, 692m, 610d, 578d, 512d cm⁻¹. Espectros electrónicos, λ_{máx.}(ε), en MeOH: 294h(1523), 339h(607), 427(685), 979(21); en dmsO: 288h(5275), 324(1835), 434(1482), 541h(400), 1059(40); acetona: 344h(3143), 413(2583), 579(2742), 726h(437), 1104(110); en thf: 365(7027), 424h(2815), 613(1494), 1130h(105); en CH₃CN: 357(3454), 402h(1826), 562(1326), 1149(45); CH₂Cl₂: 341h(3555), 407(2687), 563(2870), 710h(456), 1109(94 L·mol⁻¹·cm⁻¹) nm. Conductividad, Λ_M = 94(MeOH), 36(dmsO), 20(acetona), 17(thf), 60(CH₃CN), 2 mho·cm²·mol⁻¹(CH₂Cl₂). Momento magnético a temperatura ambiente = 3,96 M.B.

Se han obtenido monocristales de **21(H₂O)·0,5H₂O**, adecuados para difracción de rayos X, por el mismo procedimiento descrito para **4(H₂O)**, utilizando Ru₂Cl(μ-O₂CCH₂CH₂OPh)₄ (0,09 g; 0,10 mmol) y PPh₄I (0,23 g; 0,50 mmol). Los cristales aparecen en el seno de la disolución tras 48 horas en reposo. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

4.8. Síntesis de Ru₂I(μ-O₂CCMePh₂)₄ (**22**) y Ru₂I(μ-O₂CCMePh₂)₄(H₂O) [**22(H₂O)**]

La síntesis se ha llevado a cabo de la manera descrita previamente para **21** y **21(H₂O)** respectivamente, utilizando Ru₂Cl(μ-O₂CCMePh₂)₄(H₂O) (0,40 g; 0,35 mmol).

Compuesto **22(H₂O)**: Rendimiento 67%.

Análisis experimental: %C 57,65, %H 4,32; calculado: %C 57,75, %H 4,36.

Espectro IR (KBr): 3436m, 3088d, 3059d, 3024d, 2983d, 2940d, 1582d, 1494m, 1467m, 1440m, 1392mf, 1368f, 1262d, 1221d, 1126d, 1104m, 1030m, 924d,

877d, 802d, 790d, 752d, 733d, 698f, 668m, 578d, 557d, 482d cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 4,06 M.B.

Compuesto **22**:

Análisis experimental: %C 58,51, %H 4,22; calculado: %C 58,59, %H 4,26.

Espectro IR (KBr): 3088d, 3059d, 3024d, 2983d, 2940d, 1582d, 1494m, 1467m, 1440m, 1392mf, 1368f, 1262d, 1221d, 1126d, 1104m, 1030m, 924d, 877d, 802d, 790d, 752d, 733d, 698f, 668m, 578d, 557d, 482d cm^{-1} . Espectro de masas en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (ESI+): $m/z = 1104$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$]; (ESI-): $m/z = 1358$ [$\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$]. Espectro de masas en dmsO/MeOH (ESI+): $m/z = 1260$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{dmsO})_2$]; (ESI-): $m/z = 1358$ [$\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 285h(2914), 335h(1024), 425(850), 531h(254), 986(52); en dmsO : 320h(2191), 438(1050), 557(344), 986(35); en acetona: 349h(3849), 418(2796), 599(2673), 718h(726), 1102(228); en thf: 366(5351), 444h(1230), 614(400), 1113(35); en CH_3CN : 356(4396), 409h(2075), 585(1517), 1108(67); en CH_2Cl_2 : 345h(4084), 414(2846), 598(2173), 1081(161 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 100(\text{MeOH})$, 42(dmsO), 43(acetona), 26(thf), 66(CH_3CN), 2 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,09 M.B.

Se han obtenido monocristales de **22(MeOH)·0,5H₂O**, adecuados para difracción de rayos X, por el mismo procedimiento descrito para **21(H₂O)·0,5H₂O**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ (0,12 g; 0,10 mmol). En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

4.9. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-p-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [**23(H₂O)**]

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **16**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-p-OMe})_4$ (0,29 g; 0,35 mmol). El sólido violáceo obtenido se caracteriza como **23(H₂O)**. Rendimiento 64%.

Análisis experimental: %C 40,26, %H 3,08; calculado: %C 40,39, %H 3,18.

Espectro IR (KBr): 3447d, 3078d, 3013d, 2961d, 2934d, 2837d, 1605mf, 1583m, 1442f, 1393mf, 1315m, 1303m, 1260mf, 1172mf, 1109d, 1026m, 849m, 773f, 702d, 668m, 649m, 529d, 511d, 458d cm^{-1} . Espectro de masas en CHCl_3 (ESI+): $m/z = 808$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]$; (ESI-): $m/z = 1062$ $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]$. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 372h(2076), 425(1125), 1105(69); en dmsó: 370h(2515), 552h(397), 1166(53); en acetona: 383h(2605), 412h(2282), 579(2027), 712h(363), 1153(96); en thf: 354h(7680), 418h(3016), 612(2510), 754h(395), 1000(82); en CH_3CN : 348h(4399), 445h(1145), 564(1413), 1151(92 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 115(\text{MeOH})$, 43(dmsó), 19(acetona), 13(thf), 81 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_3\text{CN})$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,36 M.B.

Se han obtenido monocristales de **23(H₂O)·H₂O**, aptos para difracción de rayos X, por enfriamiento de una disolución caliente de **23(H₂O)** en 20 mL de metanol a temperatura ambiente y posteriormente a -18 °C. En el Anexo 1 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

ANEXO 1

1. Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo Ru₂Cl(μ-O₂CR)₄.

	1(H₂O)·2MeOH	4(H₂O)	24
Fórmula empírica	C ₃₈ H ₄₆ ClO ₁₅ Ru ₂	C ₆₀ H ₅₄ ClO ₉ Ru ₂	C ₂₃ H ₂₂ ClN ₄ O ₉ Ru ₂
Peso fórmula	980,37	1156,69	736,04
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P-1	P-1	Pbca
a [Å]	11,947(2)	8,8056(7)	16,5370(11)
b [Å]	14,102(2)	11,5292(9)	15,9214(10)
c [Å]	14,471(2)	14,525(1)	20,0835(12)
α [°]	65,395(3)	111,253(2)	90
β [°]	79,742(3)	96,898(2)	90
γ [°]	79,961(3)	95,949(1)	90
Volumen [Å ³]	2167,5(6)	1347,0(2)	5287,8(6)
Z	2	1	8
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,499	1,423	1,849
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	0,822	0,666	1,302
F(000)	994	589	2920
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,07×0,10×0,60	0,16×0,18×0,60	0,06×0,13×0,23
Rango θ [°]	1,60 a 25,00	1,53 a 25,00	2,03 a 28,78
	-14 ≤ h ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 9	-22 ≤ h ≤ 16
Rango de índices	-16 ≤ k ≤ 8	-10 ≤ k ≤ 13	-20 ≤ k ≤ 21
	-17 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ l ≤ 12	-26 ≤ l ≤ 23
Reflexiones recogidas	11355	7064	32118
Reflexiones independientes	7539 [R(int) = 0,0815]	4706 [R(int) = 0,0328]	6494 [R(int) = 0,0953]
Nº de datos/restricciones/parametros	7539/2/463	4706/0/326	6494/0/359
Bondad del ajuste sobre F ²	0,907	1,115	0,824
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0644 wR2 = 0,1539	R1 = 0,0503 wR2 = 0,1354	R1 = 0,0382 wR2 = 0,0672
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,1423 wR2 = 0,1791	R1 = 0,0664 wR2 = 0,1416	R1 = 0,0984 wR2 = 0,0797
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	1,311/-0,558	2,242/-0,355	0,486/-0,540

2. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto [Ru₂(μ-O₂CCH₂CH₂OMe)₄(H₂O)₂]₂BF₄ (**5**).

	5
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₃₂ BF ₄ NO ₁₄ Ru ₂
Peso fórmula	737,37
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a [Å]	21,201(4)
b [Å]	8,2473(14)
c [Å]	17,067(3)
α [°]	90
β [°]	113,743(6)
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	2731,7(9)
Z	4
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,793
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	1,194
F(000)	1476
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,17×0,24×0,30
Rango θ [°]	2,10 a 25,00
	-25 ≤ h ≤ 18
Rango de índices	-9 ≤ k ≤ 9
	-20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones recogidas	6760
Reflexiones independientes	2402 [R(int) = 0,0378]
Nº de datos/restricciones/parametros	2402/0/150
Bondad del ajuste sobre F ²	1,116
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0623 wR2 = 0,2100
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,0685 wR2 = 0,2170
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	2,738/-2,725

3. Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo Ru₂Br(μ-O₂CR)₄.

	8	9	13(EtOH)·0,5EtOH	14(H₂O)·H₂O
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₀ BrO ₈ Ru ₂	C ₁₂ H ₂₀ BrO ₈ Ru ₂	C ₆₃ H ₆₀ BrO _{9,5} Ru ₂	C ₃₂ H ₃₂ BrO ₁₄ Ru ₂
Peso fórmula	766,49	574,33	1251,16	922,63
Sistema cristalino	Monoclínico	Tetragonal	Monoclínico	Tetragonal
Grupo espacial	C2/c	I4	P2(1)/n	P4(3)2(1)2
a [Å]	20,9722(16)	11,0008(7)	14,6671(11)	15,8370(6)
b [Å]	10,9455(9)	11,0008(7)	23,2288(18)	15,8370(6)
c [Å]	13,1733(10)	7,7052(7)	17,7816(13)	30,2980(15)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	108,9060(10)	90	103,364(2)	90
γ [°]	90	90	90	90
Volumen [Å ³]	2860,8(4)	932,46(12)	5894,1(8)	7599,1(6)
Z	4	2	4	8
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,780	2,046	1,410	1,613
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	2,499	3,794	1,245	1,908
F(000)	1500	558	2548	3672
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,06×0,11×0,13	0,10×0,13×0,32	0,07×0,15×0,20	0,10×0,34×0,37
Rango θ [°]	2,05 a 25,00 -24 ≤ h ≤ 13	2,62 a 28,63 -14 ≤ h ≤ 12	1,47 a 25,00 -17 ≤ h ≤ 15	1,45 a 25,00 -18 ≤ h ≤ 16
Rango de índices	-13 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 15	-14 ≤ k ≤ 12 -10 ≤ l ≤ 10	-27 ≤ k ≤ 27 -21 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ k ≤ 18 -36 ≤ l ≤ 35
Reflexiones recogidas	7310	2950	30716	40017
Reflexiones independientes	2500 [R(int) = 0,0521]	1116 [R(int) = 0,0887]	10358 [R(int) = 0,1270]	6706 [R(int) = 0,1394]
Nº de datos/restricciones/parametros	2500/0/177	1116/1/50	10358/8/258	6706/0/438
Bondad del ajuste sobre F ²	0,910	1,104	0,993	1,048
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0320 wR2 = 0,0549	R1 = 0,0359 wR2 = 0,0958	R1 = 0,0908 wR2 = 0,2470	R1 = 0,0645 wR2 = 0,1686
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,0529 wR2 = 0,0597	R1 = 0,0391 wR2 = 0,0982	R1 = 0,2053 wR2 = 0,2983	R1 = 0,1628 wR2 = 0,2164
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	0,516/-0,497	1,857/-0,413	1,925/-1,092	1,785/-0,633

4. Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo Ru₂I(μ-O₂CR)₄.

	16	17	21(H ₂ O)·0,5H ₂ O	22(MeOH)·0,5H ₂ O	23(H ₂ O)·H ₂ O
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₀ IO ₈ Ru ₂	C ₁₂ H ₂₀ IO ₈ Ru ₂	C ₇₂ H ₇₈ I ₂ O ₂₇ Ru ₄	C ₁₂₂ H ₁₀₉ I ₂ O ₁₉ Ru ₄	C ₃₂ H ₂₈ IO ₁₄ Ru ₂
Peso fórmula	813,48	621,32	2033,50	2537,17	965,58
Sistema cristalino	Monoclínico	Tetragonal	Triclinico	Monoclínico	Tetragonal
Grupo espacial	C2/c	I4	P-1	P2(1)/c	P4(3)2(1)2
a [Å]	20,7489(15)	11,1270(12)	13,128(2)	45,225(2)	15,8723(10)
b [Å]	11,1708(8)	11,1270(12)	13,357(2)	11,6999(5)	15,8723(10)
c [Å]	13,6401(10)	8,0439(12)	14,601(2)	21,6503(10)	30,180(3)
α [°]	90	90	91,861(3)	90	90
β [°]	109,1690(10)	90	115,779(3)	99,2480(10)	90
γ [°]	90	90	115,269(3)	90	90
Volumen [Å ³]	2986,2(4)	995,9(2)	2008,7(6)	11307,0(9)	7603,2(9)
Z	4	2	2	4	8
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,809	2,072	1,689	1,49	1,687
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	2,090	3,097	1,583	1,136	1,668
F(000)	1572	594	1010	5100	3784
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,04×0,08×0,29	0,24×0,17×0,11	0,06×0,22×0,40	0,16×0,40×0,40	0,04×0,09×0,11
Rango θ [°]	2,08 a 28,84	2,59 a 28,89	1,61 a 25,00	0,91 a 24,71	1,45 a 25,00
Rango de índices	-19 ≤ h ≤ 27 -14 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -5 ≤ l ≤ 10	-15 ≤ h ≤ 15 -11 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 14	-53 ≤ h ≤ 53 -13 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 25	-18 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 18 -35 ≤ l ≤ 35
Reflexiones recogidas	9428	3232	10260	48723	40480
Reflexiones independientes	3623 [R(int) = 0,0491]	927 [R(int) = 0,1410]	6981 [R(int) = 0,0528]	18164 [R(int) = 0,0809]	6708 [R(int) = 0,3321]
Nº de datos/restricciones/parametros	3623/0/177	927/2/51	6981/0/469	18164/1/905	6708/0/447
Bondad del ajuste sobre F ²	0,768	1,102	1,000	0,923	0,877
Indíces R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0327 wR2 = 0,0600	R1 = 0,0493 wR2 = 0,1275	R1 = 0,0582 wR2 = 0,1307	R1 = 0,0581 wR2 = 0,1349	R1 = 0,0890 wR2 = 0,2112
Indíces R (Todos los datos)	R1 = 0,0663 wR2 = 0,0716	R1 = 0,0596 wR2 = 0,1418	R1 = 0,1437 wR2 = 0,1759	R1 = 0,1079 wR2 = 0,1481	R1 = 0,3155 wR2 = 0,3000
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	0,847/-0,417	2,808/-0,767	1,632/-0,909	1,839/-1,798	1,611/-1,138

D. SÍNTESIS DE DIHALOTETRACARBOXILATOS DE Ru(II)-Ru(III)

1. Síntesis de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**25**)

Se han utilizado dos vías diferentes para llevar a cabo la síntesis de este compuesto:

a) A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,15 g; 0,32 mmol) en 40 mL de metanol se le añade un exceso de NEt_4Cl (0,53 g; 3,20 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, dando un sólido marrón-rojizo. La disolución se filtra y se lava el sólido con metanol y éter etílico. Finalmente se seca a vacío para dar **25**. Rendimiento 65%.

Análisis experimental: %C 30,19, %H 5,05, %N 2,28; calculado: %C 30,05, %H 5,04, %N 2,19.

Espectro IR (KBr): 2984m, 2949m, 2920d, 1642d, 1473mf, 1450mf, 1423mf, 1409mf, 1394mf, 1352f, 1176m, 1056f, 1022d, 1003m, 788m, 689mf, 631m, 604d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 440$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{+H}$], 130 [NEt_4]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 294(977), 339(392), 427(760), 1001(23); en CH_2Cl_2 : 296(8799), 464(973), 1123(41); en CH_3CN : 296(8206), 464(937), 627h(37), 1129 (29 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 239(\text{MeOH})$, 81(CH_2Cl_2), 140 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}(\text{CH}_3\text{CN})$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,06 M.B.

b) A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,15 g; 0,32 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se le añade tetrafluoroborato de plata (0,062 g; 0,32 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. Al sólido obtenido, [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$] BF_4 se le añaden 40 mL de metanol seco y $(\text{NEt}_4)_2[\text{CoCl}_4]$ (0,15 g; 0,32 mmol). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 2 horas, dando una disolución marrón-rojiza. Sobre esta disolución se añade éter etílico en doble capa,

dando cristales de **25** de color marrón-rojizo, adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 45%.

Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto son análogos a los descritos para el derivado preparado por el método a.

2. Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**26**)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,15 g; 0,32 mmol) en 40 mL de metanol se le añade un exceso de PPh_4Cl (1,20 g; 3,20 mmol) disuelto en 15 mL de metanol. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, dando una disolución marrón-rojiza que se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido se lava con varias porciones de acetona (10 × 10 mL), se seca a vacío y se disuelve en 30 mL de metanol. La evaporación al aire de esta disolución da lugar a cristales rojizos del compuesto indicado adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 40%.

Análisis experimental: %C 45,73, %H 3,84; calculado: %C 45,29, %H 3,80.

Espectro IR (KBr): 3060d, 2923d, 1710d, 1637d, 1586d, 1477m, 1439mf, 1407f, 1351d, 1318d, 1225d, 1185d, 1162d, 1108m, 1045d, 1016d, 996d, 764d, 757d, 722m, 690f, 627d, 603d, 530m cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 440$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{+H}$], 474 [$\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$], 339 [PPh_4]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 294h(1043), 326h(352), 427(657), 986(17); en CH_2Cl_2 : 927(8690), 465(925), 649h(42), 1130(32); en CH_3CN : 296(7027), 464(797), 643h(14), 1131(25); en acetona: 468(912), 619h(56), 1174(36 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 261(\text{MeOH})$, 74(CH_2Cl_2), 126(CH_3CN), 129 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,16 M.B.

3. Síntesis de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**27**)

Este compuesto se ha obtenido utilizando dos vías de síntesis:

a) A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,15 g; 0,32 mmol) en 10 mL de metanol se le añade una disolución acuosa de AgNO_3 (0,054 g; 0,32 mmol). Tras unos minutos en agitación se obtiene una disolución de color marrón-rojizo y un precipitado blanco de AgCl . Se filtra la disolución y se trata con un exceso de NEt_4Br (0,67 g; 3,20 mmol) disuelto en 20 mL de metanol. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose un sólido marrón. Se filtran las aguas madres, se lava el sólido con metanol y se seca a vacío para dar el compuesto indicado. Rendimiento 61%.

Análisis experimental: %C 26,52, %H 4,42, %N 1,95; calculado: %C 26,38, %H 4,43, %N 1,92.

Espectro IR (KBr): 2982m, 2948d, 2919d, 1640d, 1498f, 1442mf, 1407mf, 1392f, 1351m, 1174m, 1054m, 1020d, 1002m, 786m, 688mf, 629m, 604d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 440$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{+H}$], 518 [$\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$], 130 [NEt_4]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 287h(1067), 338(255), 427(740), 1001(15); en CH_2Cl_2 : 296h(5614), 343(8818), 479(1311), 671h(60), 1141(64); en CH_3CN : 295h(3852), 343(3852), 474(1185), 630h(50), 1139(36); en acetona: 353(2266), 480(468), 703h(22), 1149(60 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_M = 261(\text{MeOH})$, 76(CH_2Cl_2), 150(CH_3CN), 101 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,10 M.B.

b) La reacción se lleva a cabo de manera similar a la descrita para obtener **25** por el método b, utilizando $(\text{NEt}_4)_2[\text{CoBr}_4]$ (0,20 g; 0,32 mmol) y manteniendo la mezcla de reacción a reflujo durante 4 horas. Se han obtenido cristales de **27** adecuados para difracción de rayos X al añadir éter etílico en doble capa sobre la disolución de metanol. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 48%.

Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para este compuesto son similares a los descritos para el derivado preparado por el método a.

4. Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**28**)

La reacción se lleva a cabo de manera similar a la descrita para **27** por el método a, utilizando PPh_4Br (1,34 g; 3,20 mmol) y agua en lugar de metanol. El compuesto **28** se obtiene como polvo microcristalino de color marrón-rojizo. Rendimiento 67%.

Análisis experimental: %C 40,76, %H 3,37; calculado: %C 41,00, %H 3,44.

Espectro IR (KBr): 3010d, 2925d, 2360d, 2342d, 1627m, 1482m, 1471m, 1441mf, 1399f, 1350m, 1184d, 1163d, 1108f, 1046d, 1029d, 996d, 758m, 723f, 691mf, 605d, 527f cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 440$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{+H}$], 339 [PPh_4]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 298(481), 342(408), 427(643), 1025(20); en CH_2Cl_2 : 298h(5156), 344(8433), 479(1389), 659h(197), 1123(121); en CH_3CN : 294h(3215), 345(3947), 470(1243), 631h(44), 1141(25); en acetona: 354(6176), 480(1324), 648h(21), 1141(21 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 232(\text{MeOH})$, 83(CH_2Cl_2), 129(CH_3CN), 117 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 3,93 M.B.

5. Síntesis de $\text{K}[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**29**)

Una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,15 g; 0,32 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se trata con AgBF_4 (0,062 g; 0,32 mmol) de manera similar al procedimiento (b) llevado a cabo para obtener **25**. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 15 mL de etanol y se añade, en doble capa, sobre una disolución acuosa (10 mL) de KBr (0,38 g; 3,20 mmol). Tras dos días, en el fondo del schlenk se acumula un precipitado de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$, mientras que en la interfase se forman cristales de **29**, de color marrón-rojizo, adecuados para difracción de rayos X. Estos cristales se cogen cuidadosamente y se secan al aire. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 7%.

Análisis experimental: %C 15,02, %H 1,85; calculado: %C 15,08, %H 1,90.

Espectro IR (KBr): 2933d, 1644d, 1440mf, 1405f, 1346f, 1262d, 1053m, 804d, 693mf, 629m, 609d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 439$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 291(1293), 337h(445), 426(807), 1000(18); en CH_2Cl_2 : 294h(3872), 343(6088), 480(920), 672(47), 1123(47); en CH_3CN : 291h(2821), 345(4122), 471(1314), 1123(34); en acetona: 354(4350), 477(1104), 1174(30 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 234(\text{MeOH})$, 75(CH_2Cl_2), 130(CH_3CN), 99 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona).

6. Síntesis de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (30)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **27** (a), utilizando NEt_4I (0,82 g; 3,20 mmol). El compuesto **30** se obtiene como polvo microcristalino de color marrón-rojizo. Rendimiento 62%.

Análisis experimental: %C 23,42, %H 3,95, %N 1,73; calculado: %C 23,37, %H 3,92, %N 1,70.

Espectro IR (KBr): 2980m, 2914m, 1653d, 1473f, 1440mf, 1421mf, 1405mf, 1356f, 1349f, 1291d, 1173m, 1047m, 1026d, 998m, 785m, 690mf, 630m, 604d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 440$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{+H}$], 130 [NEt_4]. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 298(481), 343(363), 427(498), 1013(10); en CH_2Cl_2 : 422(8581), 554(2883), 778h(96), 1141(133); en CH_3CN : 333h(3166), 405(1996), 546(1897), 701h(191), 1129(46); en acetona: 336h(2952), 424(2300), 566(1842), 702h(137), 1141(23 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 280(\text{MeOH})$, 77(CH_2Cl_2), 156(CH_3CN), 134 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 3,78 M.B.

7. Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (31)

El método de síntesis es similar al descrito para **27** (a), utilizando PPh_4I (1,49 g; 3,20 mmol). La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. La disolución marrón-rojiza resultante se mantiene en reposo

durante 48 horas, dando cristales de color marrón-rojizo del compuesto indicado adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 55%.

Análisis experimental: %C 37,30, %H 3,13; calculado: %C 37,26, %H 3,13.

Espectro IR (KBr): 3052d, 3005d, 2966d, 2923d, 2852d, 2837d, 1647d, 1583d, 1482m, 1441mf, 1435mf, 1395f, 1346f, 1315m, 1184d, 1162d, 1107mf, 1045d, 1027m, 995m, 756f, 722f, 690mf, 627d, 526mf cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 439$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$, 339 $[\text{PPh}_4]$. Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 297(585), 340(420), 427(641), 1025(2); en CH_2Cl_2 : 423(9772), 554(3268), 788h(97), 1141(144); en CH_3CN : 329h(3733), 412(2352), 545(2418), 701h(236), 1129(60); en acetona: 336h(3902), 424(3092), 566(2461), 701h(239), 1139(58 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 254(\text{MeOH})$, 85(CH_2Cl_2), 160(CH_3CN), 138 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 3,94 M.B.

8. Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ (32)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **27** (a), utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (0,20 g; 0,30 mmol) disuelto en 20 mL de metanol y PPh_4Cl (0,56 g; 1,50 mmol) en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas y se lleva a sequedad a vacío. Se disuelve el sólido obtenido en cloroformo y se añade éter etílico en doble capa para que difunda lentamente. De este modo se obtienen, tras 24 horas, cristales marrones del compuesto **30** adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 58%.

Análisis experimental: %C 46,73, %H 4,64; calculado: %C 46,88, %H 4,72.

Espectro IR (KBr): 3055d, 2977d, 2925m, 2885d, 2806d, 1630d, 1586d, 1469mf, 1436mf, 1388f, 1375m, 1340d, 1314m, 1262d, 1221d, 1182d, 1110mf, 1073m,

998m, 756d, 724m, 691m, 669d, 640d, 527m, 418d cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 3,97 M.B.

9. Síntesis de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]\text{NO}_3$ (**33**)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **32**, utilizando PPh_4Br (0,63 g; 1,50 mmol). En este caso, tras llevar a sequedad, el sólido obtenido se disuelve en diclorometano y se añade éter de petróleo (40–60 °C) en doble capa para que difunda lentamente. Tras unos días se obtienen cristales marrones de **33** adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 54%.

Análisis experimental: %C 50,64, %H 4,42, %N 0,95; calculado: %C 50,73, %H 4,52, %N 0,92

Espectro IR (KBr): 3062d, 2981d, 2965d, 2914m, 2879m, 2826m, 1621d, 1584m, 1479mf, 1437mf, 1413mf, 1382mf, 1358mf, 1318mf, 1274m, 1220m, 1190f, 1162m, 1106mf, 997f, 961m, 836d, 762f, 722mf, 692mf, 662f, 529mf cm^{-1} . Espectros electrónicos, $\lambda_{\text{máx.}}(\epsilon)$, en MeOH: 276(9463), 330(1558), 426(610), 510h(176), 969(38); en acetona: 354(6916), 482(1491), 650h(96), 1140(82 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nm. Conductividad, $\Lambda_{\text{M}} = 252(\text{MeOH})$, 230 $\text{mho}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetona). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,14 M.B.

10. Síntesis de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]\text{I}_{0,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ (**34**)

El método de síntesis es similar al empleado para obtener **33**, utilizando PPh_4I (0,70 g; 1,50 mmol). De este modo se obtienen cristales de **34** adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 59%.

Análisis experimental: %C 46,95, %H 4,18, %N 0,48; calculado: %C 46,83, %H 4,18, %N 0,43.

Espectro IR (KBr): 3062d, 2981d, 2926d, 2879d, 2826d, 1584m, 1477mf, 1436mf, 1412mf, 1383mf, 1361mf, 1314mf, 1271m, 1218m, 1189f, 1163m, 1106mf, 1088m, 1059d, 1026d, 997f, 961m, 762m, 751d, 722mf, 691mf, 664f, 528mf cm^{-1} .
Momento magnético a temperatura ambiente = 3,70 M.B.

11. Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]$ (35)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (0,15 g; 0,17 mmol) en 30 mL de thf se le añade tetrafluoroborato de plata (0,033 g; 0,17 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 10 mL de metanol y se le añade un exceso de PPh_4Cl (0,25 g; 0,68 mmol) en 5 mL de metanol, obteniéndose tras una breve agitación, un sólido de color marrón claro. Se filtran las aguas madres, se seca a vacío el sólido y se disuelve de nuevo en 20 mL de metanol. La evaporación a aire de esta disolución da lugar a unos pocos cristales del compuesto indicado adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 3%.

Espectro IR (KBr): 3065d, 2938d, 2890d, 1599f, 1587m, 1498f, 1467mf, 1438mf, 1413f, 1380m, 1319m, 1293m, 1242mf, 1173m, 1109d, 1079m, 1042f, 995d, 913d, 889d, 793d, 755f, 724d, 693m, 667m, 650m, 611d, 580d, 513d cm^{-1} .

12. Síntesis de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (36)

A una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (0,30 g; 0,32 mmol) en 20 mL de metanol se le añade una disolución de AgNO_3 (0,054 g; 0,32 mmol) en 10 mL de agua. Tras unos minutos en agitación se obtiene una disolución de color marrón-rojizo y un precipitado blanco de AgCl. Se filtra la disolución y se trata con un exceso de PPh_4I (1,49 g; 3,20 mmol) en 20 mL de metanol. La disolución marrón-rojiza resultante se mantiene en reposo y a temperatura ambiente durante 48 horas, dando

crisales de color marrón-rojizo del compuesto indicado aptos para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 2 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 5%.

Espectro IR (KBr): 3080d, 3057d, 3023d, 2930d, 2855d, 1460f, 1437mf, 1413mf, 1364d, 1340d, 1315m, 1185d, 1164d, 1107f, 1086d, 1028d, 996d, 839d, 754m, 724f, 701f, 690f, 669m, 527f, 451d, 440d, 423d cm^{-1} .

ANEXO 2

1. Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $Q[Ru_2X_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$.

	25	26	27	29	31
Fórmula empírica	$C_{16}H_{32}Cl_2NO_8Ru_2$	$C_{32}H_{32}Cl_2O_8PRu_2$	$C_{16}H_{32}Br_2NO_8Ru_2$	$C_8H_{12}Br_2KO_8Ru_2$	$C_{32}H_{32}I_2O_8Pru_2$
Peso fórmula	639,47	848,59	728,39	637,24	1031,49
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c	Ibam	P4(2)/n	P2(1)/n
a [Å]	18,6322(19)	16,2015(12)	14,021(2)	12,1472(6)	7,2796(11)
b [Å]	13,8375(14)	7,7469(6)	12,4960(18)	12,1472(6)	30,534(5)
c [Å]	12,2810(12)	27,573(2)	14,020(2)	11,1328(7)	15,773(3)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	130,8120(10)	101,999(2)	90	90	90,228(3)
γ [°]	90	90	90	90	90
Volumen [Å ³]	2396,5(4)	3385,1(4)	2456,2(6)	1642,69(15)	3505,9(10)
Z	4	4	4	4	4
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,772	1,665	1,970	2,577	1,954
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	1,522	1,146	4,521	6,986	2,715
F(000)	1284	1700	1428	1204	1988
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,09×0,19×0,26	0,04×0,09×0,45	0,14×0,14×0,07	0,14×0,16×0,17	0,08×0,08×0,30
Rango θ [°]	2,06 a 25,00	1,51 a 28,75	2,18 a 29,38	2,37 a 28,75	1,33 a 28,93
	-21 ≤ h ≤ 22	-21 ≤ h ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 17	-16 ≤ h ≤ 16	-6 ≤ h ≤ 9
Rango de índices	-16 ≤ k ≤ 12	-10 ≤ k ≤ 10	-7 ≤ k ≤ 17	-16 ≤ k ≤ 15	-39 ≤ k ≤ 41
	-14 ≤ l ≤ 14	-35 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ l ≤ 18	-14 ≤ l ≤ 8	-21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones recogidas	6020	10368	7892	10127	22404
Reflexiones independientes	2107 [R(int) = 0,0332]	4035 [R(int) = 0,0448]	1647 [R(int) = 0,0629]	2030 [R(int) = 0,0470]	8427 [R(int) = 0,1380]
Nº de datos/restricciones/parametros	2107/10/121	4035/0/206	1647/4/66	2030/0/99	8427/0/406
Bondad del ajuste sobre F ²	1,076	0,997	0,998	0,923	1,061
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0429 wR2 = 0,1260	R1 = 0,0403 wR2 = 0,1068	R1 = 0,0506 wR2 = 0,1516	R1 = 0,0245 wR2 = 0,0466	R1 = 0,1065 wR2 = 0,2762
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,0502 wR2 = 0,1307	R1 = 0,0614 wR2 = 0,1140	R1 = 0,0852 wR2 = 0,1715	R1 = 0,0377 wR2 = 0,0492	R1 = 0,2018 wR2 = 0,3065
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	1,273/-1,044	1,195/-0,446	1,921/-1,136	0,585/-0,585	2,722/-1,559

2. Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$.

	32	33	34
Fórmula empírica	$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{PRu}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BrN}_{0,5}\text{O}_{7,5}\text{PRu}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{I}_{1,25}\text{N}_{0,25}\text{O}_{6,75}\text{PRu}$
Peso fórmula	1024,79	757,55	820,76
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P-1	P-1
a [Å]	30,3313(15)	9,2570(9)	9,2960(6)
b [Å]	18,2136(9)	10,2170(10)	10,2285(6)
c [Å]	15,8816(8)	17,3306(16)	17,5650(11)
α [°]	90	78,983(2)	79,9160(10)
β [°]	95,3170(10)	84,697(2)	84,6360(10)
γ [°]	90	87,686(2)	85,4990(10)
Volumen [Å ³]	8735,9(8)	1601,6(3)	1633,86(18)
Z	8	2	2
$D_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1,558	1,571	1,668
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	0,909	1,835	1,754
F(000)	4168	767	814
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,12×0,20×0,32	0,18×0,18×0,5	0,28×0,15×0,09
Rango θ [°]	1,31 a 25,00	2,03 a 25,00	2,03 a 28,28
Rango de índices	-36 ≤ h ≤ 35 -21 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 20	-8 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 21
Reflexiones recogidas	22313	8279	10376
Reflexiones independientes	7687 [R(int) = 0,0424]	5519 [R(int) = 0,0458]	7346 [R(int) = 0,0582]
Nº de datos/restricciones/parametros	7687/5/440	5519/3/385	7346/3/390
Bondad del ajuste sobre F ²	1,054	0,957	0,963
Indíces R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0422 wR2 = 0,1150	R1 = 0,0390 wR2 = 0,0949	R1 = 0,0533 wR2 = 0,1598
Indíces R (Todos los datos)	R1 = 0,0619 wR2 = 0,1249	R1 = 0,0534 wR2 = 0,1011	R1 = 0,0749 wR2 = 0,1748
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	1,008/-1,044	1,044/-0,501	1,236/-2,291

3. Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4]$ (**35**) y $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (**36**).

	35	36
Fórmula empírica	$\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{PRu}_2$	$\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{I}_2\text{O}_8\text{PRu}_2$
Peso fórmula	1273,06	1504,17
Sistema cristalino	Ortorrómico	Triclinico
Grupo espacial	$\text{P}2(1)2(1)2(1)$	P-1
a [Å]	8,6267(7)	8,5646(8)
b [Å]	23,4871(19)	14,8994(14)
c [Å]	28,700(2)	26,111(2)
α [°]	90	94,031(2)
β [°]	90	90,251(2)
γ [°]	90	91,121(2)
Volumen [Å ³]	5815,0(8)	3323,0(5)
Z	4	2
$D_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1,454	1,503
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	0,699	1,459
F(000)	2596	1506
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,06×0,08×0,36	0,07×0,16×0,34
Rango θ [°]	1,12 a 25,00	1,37 a 25,00
Rango de índices	$-10 \leq h \leq 9$ $-27 \leq k \leq 23$ $-34 \leq l \leq 33$	$-10 \leq h \leq 10$ $-17 \leq k \leq 7$ $-31 \leq l \leq 30$
Reflexiones recogidas	30775	17391
Reflexiones independientes	10260 [R(int) = 0,1274]	11511 [R(int) = 0,0996]
Nº de datos/restricciones/parametros	10260/0/484	11511/20/508
Bondad del ajuste sobre F ²	0,879	0,907
Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0652 wR2 = 0,1529	R1 = 0,0682 wR2 = 0,1624
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,1678 wR2 = 0,1869	R1 = 0,1212 wR2 = 0,1832
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	0,904/-0,754	1,726/-0,885

E. REACTIVIDAD DE LA UNIDAD $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ FRENTE A ReO_4^- y OCN^-

1. Reactividad frente a NBu_4ReO_4

1.1. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (37**)**

A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,14 g; 0,30 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se le añade tetrafluoroborato de plata (0,058 g; 0,30 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de metanol y se trata con perrenato de tetrabutilamonio (0,15 g; 0,30 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 16 horas, dando lugar a una disolución de color marrón-rojiza, que se mantiene en reposo a -18°C durante dos días, dando lugar a un sólido cristalino de color rojizo. Rendimiento 64%.

Análisis experimental: %C 14,03, %H 1,77; calculado: %C 13,96, %H 1,76.

Espectro IR (KBr): 2991d, 2937d, 1638d, 1444mf, 1397mf, 1349m, 1046d, 1028d, 979d, 943f, 912mf, 883mf, 694mf, 626d, 609d, 405d, 320md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 439$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,14 M.B.

1.2. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (38**· CH_2Cl_2)**

Una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ (0,35 g; 0,30 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se trata con tetrafluoroborato de plata (0,058 g; 0,30 mmol) de manera similar a la llevada a cabo en la síntesis de **37**. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de diclorometano y se trata con NBu_4ReO_4 (0,15 g; 0,30 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 16 horas, dando lugar a una disolución de color marrón-rojiza, sobre la que se añaden 30 mL de hexano en doble

capa. Tras unos días en reposo se obtienen cristales rojizos del compuesto indicado. Rendimiento 40%.

Análisis experimental: %C 50,64, %H 3,88; calculado: %C 50,94, %H 3,78.

Espectro IR (KBr): 3087d, 3057d, 3025d, 2989d, 2941d, 1670d, 1598d, 1494f, 1463f, 1436f, 1394mf, 1369mf, 1336d, 1321d, 1266d, 1218d, 1194d, 1159d, 1129d, 1079d, 1029m, 1107d, 979d, 948m, 929m, 898m, 848mf, 790d, 752f, 735f, 698mf, 668mf, 579m, 557m, 542m, 484m, 438d, 320md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 1104$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,21 M.B.

1.3. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (**39·thf**)

Una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4$ (0,19 g; 0,30 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se trata con tetrafluoroborato de plata (0,058 g; 0,30 mmol) de manera similar a la llevada a cabo en la síntesis de **37**. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de tetrahidrofurano y se trata con NBu_4ReO_4 (0,15 g; 0,30 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 16 horas, dando lugar a una disolución de color marrón-rojiza sobre la que se añaden 20 mL de hexano en doble capa, dando lugar a cristales rojizos de **39·thf** adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 3 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 62%.

Análisis experimental: %C 28,72, %H 4,50; calculado: %C 31,03, %H 4,77.

Espectro IR (KBr): 2968m, 2937d, 2876d, 1711d, 1486f, 1453m, 1421mf, 1381m, 1369m, 1221f, 1057d, 978d, 944m, 910d, 854mf, 799d, 779d, 752d, 634m, 482d, 315md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 608$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,00 M.B.

Al tratar a vacío, durante 24 h., los cristales de **39·thf** se obtiene $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (**39**).

Análisis experimental: %C 28,19, %H 4,29; calculado: %C 28,04, %H 4,23.

1.4. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**40**)

El método de síntesis y cristalización es similar al empleado para obtener **39·thf**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (0,20 g; 0,30 mmol). De este modo se obtienen cristales de **40** adecuados para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 3 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 68%.

Análisis experimental: %C 22,29, %H 3,09; calculado: %C 22,22, %H 3,26.

Espectro IR (KBr): 2995d, 2931d, 2904d, 2872d, 2827d, 2810d, 2736d, 1464mf, 1429mf, 1408f, 1379f, 1315f, 1260d, 1226d, 1181d, 1111mf, 1072m, 1005m, 980d, 947f, 898m, 848mf, 710d, 665d, 606d, 502d, 420d, 330md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 615$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,06 M.B.

1.5. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (**41**)

Una disolución de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (0,21 g; 0,30 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se trata con tetrafluoroborato de plata (0,058 g; 0,30 mmol) de manera similar a la llevada a cabo en la síntesis de **37**. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de metanol y se trata con perrenato de tetrabutilamonio (0,15 g; 0,30 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 16 horas, dando lugar a una disolución de color marrón-rojiza que se lleva a sequedad a vacío. El sólido marrón-rojizo obtenido se disuelve en 15 mL de diclorometano y se añaden 20 mL de hexano en doble capa, dando lugar a cristales rojizos de **41** aptos para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 51%.

Análisis experimental: %C 31,92, %H 3,98; calculado: %C 31,86, %H 4,01.

Espectro IR (KBr): 2969d, 2933d, 2879d, 1643m, 1460d, 1411mf, 1384m, 1351m, 1297d, 1256d, 1180d, 1106d, 1036d, 976d, 943d, 924d, 914d, 893d, 851m, 681d, 668d, 650d, 533d, 419d, 315md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 656$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe=CHCH}_2\text{CH}_3)_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,53 M.B.

1.6. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (**42**)

La reacción se lleva a cabo de manera similar a la descrita para la obtención de **37**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$ (0,25 g; 0,30 mmol). La evaporación al aire de la disolución marrón-rojiza obtenida da lugar a un sólido cristalino del mismo color. Rendimiento 65%.

Análisis experimental: %C 36,51, %H 2,81; calculado: %C 36,37, %H 2,67.

Espectro IR (KBr): 3080d, 3006d, 2964d, 2937d, 2840d, 1605mf, 1584m, 1517d, 1442f, 1396mf, 1315m, 1262mf, 1172mf, 1109d, 1084d, 1024m, 976d, 933d, 914d, 849m, 773m, 702d, 531d, 513d, 649m, 320md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 808$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 3,67 M.B.

Cuando las reacciones anteriores se realizan con exceso de perrenato de tetrabutilamonio (0,74 g; 1,50 mmol) también se aíslan los compuestos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{ReO}_4)$ (**37–42**).

1.7. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)$ (**43**)

La reacción se lleva a cabo de manera similar a la descrita para la obtención de **37**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (0,22 g; 0,30 mmol). Tras 16 h de agitación se obtiene un precipitado de color marrón claro y una disolución de color marrón-rojizo. Se filtra la disolución, se lava el sólido con metanol (2×10 mL) y se seca a vacío. El sólido obtenido se caracteriza como **43**. Rendimiento 25%.

Análisis experimental: %C 35,67, %H 2,23; calculado: %C 35,90, %H 2,15.

Espectro IR (KBr): 3200d, 3066d, 2944d, 1600m, 1496m, 1464f, 1407mf, 1311d, 1289d, 1259d, 1178d, 1143d, 1095d, 1071d, 1026d, 995d, 974d, 933m, 910m, 872f, 845m, 805d, 721f, 714f, 690f, 535m, 315md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 688$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 4,09 M.B.

1.8. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (**44**)

La disolución filtrada en la síntesis de **43** se lleva a sequedad a vacío y el sólido obtenido se disuelve en 10 mL de diclorometano. La evaporación al aire de esta disolución da lugar a cristales rojizos de **44** aptos para difracción de rayos X de monocristal. En el Anexo 3 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 28%.

Análisis experimental: %C 35,19, %H 2,28; calculado: %C 35,22, %H 2,32.

Espectro IR (KBr): 3066d, 2956d, 2925d, 1600m, 1496m, 1464m, 1408mf, 1310d, 1289d, 1259d, 1179m, 1143m, 1072d, 1026m, 1002d, 977d, 946m, 899m, 858f, 808d, 717f, 690f, 535m, 452d, 315md cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 688$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$]; (ESI-) $m/z = 251$ (ReO_4). Momento magnético a temperatura ambiente = 3,77 M.B.

1.9. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**45**·0,5 H_2O)

Una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (0,22 g; 0,30 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se trata con tetrafluoroborato de plata (0,058 g; 0,30 mmol) de manera similar a la llevada a cabo en la síntesis de **37**. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de metanol y se trata con perrenato de tetrabutilamonio (0,74 g; 1,50 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 16 horas, dando lugar a un sólido de color marrón claro y una disolución de color marrón-rojizo. El sólido se identifica como **43** y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido se disuelve en 15 mL

de diclorometano y se añaden 20 mL de hexano, formando una doble capa. Tras dos días en reposo aparecen cristales del compuesto **45·0,5H₂O** adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 3 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 38%.

Análisis experimental: %C 36,45, %H 3,90, %N 0,85; calculado: %C 36,74, %H 3,99, %N 0,97.

Espectro IR (KBr): 3066d, 2962m, 2934m, 2875m, 1600m, 1497m, 1465f, 1407mf, 1312d, 1290d, 1259d, 1180m, 1144m, 1103d, 1072d, 1026m, 1002d, 970d, 922f, 855f, 812d, 721f, 690f, 534m, 453d, 310md cm⁻¹. Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 688$ [Ru₂(μ-O₂CPh)₄]. Momento magnético a temperatura ambiente = 3,97 M.B.

2. Reactividad frente a NaOCN

2.1. Síntesis de Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄(OCN) (46)

A una suspensión de Ru₂Cl(μ-O₂CCH₃)₄ (0,15 g; 0,32 mmol) en 15 mL de metanol se le añade una disolución acuosa de AgNO₃ (0,054 g; 0,32 mmol). Tras unos minutos en agitación se obtiene una disolución de color marrón-rojizo y un precipitado blanco de AgCl. Se filtra la disolución y se trata con NaOCN (0,021 g; 0,32 mmol) disuelto en 15 mL de agua. Inmediatamente se observa la aparición de un precipitado de color marrón. Tras 45 minutos en agitación, se filtran las aguas madres, se lava el sólido obtenido con agua (2 × 10 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 68%.

Análisis experimental: %C 22,42, %H 2,57, %N 3,04; calculado: %C 22,51, %H 2,52, %N 2,92.

Espectro IR (KBr): 2991md, 2939d, 2144mf, 2090m, 1470mf, 1450mf, 1439mf, 1402f, 1349m, 1046d, 1023d, 941md, 692f, 627m, 606d cm⁻¹. Momento magnético a temperatura ambiente = 4.11 M.B.

2.2. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{OCN})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**47**· H_2O)

A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (0,23 g; 0,32 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano se le añade tetrafluoroborato de plata (0,062 g; 0,32 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 25 mL de metanol y se le añade NaOCN (0,021 g; 0,32 mmol) disuelto en 15 mL de metanol. La mezcla de reacción se agita durante una hora, dando lugar a la aparición de un precipitado de color marrón oscuro. Se filtran las aguas madres, se lava el sólido obtenido con agua (2×5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 43%.

Análisis experimental: %C 46,79, %H 2,90, %N 1,84; calculado: %C 46,65, %H 2,97, %N 1,88.

Espectro IR (KBr): 3056d, 2926md, 2145mf, 2092md, 1601m, 1496m, 1466f, 1409mf, 1310d, 1288d, 1259d, 1178d, 1144d, 1100d, 1072d, 1026d, 1002d, 942d, 846d, 808d, 716f, 690f, 623d, 530m cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 4,08 M.B.

2.3. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (**48**)

0,22 g (0,32 mmol) de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ se tratan con AgBF_4 (0,062 g; 0,32 mmol) de manera similar al tratamiento llevado a cabo sobre $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ para obtener **47**· H_2O . El sólido resultante, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de metanol y se le añade NaOCN (0,10 g; 1,60 mmol) disuelto en 10 mL de agua. Inmediatamente se observa la aparición de un precipitado de color marrón-rosáceo. Tras agitar durante una hora, se filtran las aguas madres, se lava el sólido obtenido con abundante agua (4×20 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 77%.

Análisis experimental: %C 42,98, %H 5,01, %N 2,13; calculado: %C 43,10, %H 5,21, %N 2,01.

Espectro IR (KBr): 2968m, 2935m, 2876m, 2139mf, 2085d, 1647m, 1435mf, 1415mf, 1384mf, 1349f, 1300d, 1258d, 1179m, 1105m, 1067d, 1036m, 989d, 906d, 841m, 786d, 752m, 684f, 651d, 623d, 530f, 479d, 431d, 421d cm^{-1} .

Se han obtenido monocristales del compuesto **48**, adecuados para difracción de rayos X, por difusión lenta de la disolución de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4]\text{BF}_4$ en metanol sobre la disolución acuosa de NaOCN. En el Anexo 3 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

2.4. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (**49**)

A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,15 g; 0,32 mmol) en 15 mL de metanol se le añade una disolución acuosa de AgNO_3 (0,054 g; 0,32 mmol). Tras unos minutos en agitación se obtiene una disolución de color marrón-rojizo y un precipitado blanco de AgCl. Se filtra la disolución y se trata de nuevo con AgNO_3 (0,054 g; 0,32 mmol) disuelto en 10 mL de agua. Sobre la disolución formada se añade NaOCN (0,042 g; 0,64 mmol). Inmediatamente se observa la aparición de un precipitado de color marrón claro. La mezcla de reacción se mantiene en agitación una hora, aislada de la luz. Se filtran las aguas madres, se lava el sólido obtenido con agua (2×20 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 58%.

Análisis experimental: %C 19,20, %H 1,97, %N 4,42; calculado: %C 19,06, %H 1,92, %N 4,44.

Espectro IR (KBr): 2937d, 2155mf, 2104d, 1444mf, 1398m, 1349d, 1051d, 694f, 670d, 662d, 627d, 615d cm^{-1} . Espectro de masas en dmsO (ESI+): 517 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{dmsO})]$. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,15 M.B.

Se han obtenido cristales del compuesto **49**, adecuados para difracción de rayos X, mediante el siguiente procedimiento. La disolución obtenida tras tratar $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$

$\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ por segunda vez con AgNO_3 se añade, en doble capa sobre la disolución acuosa de NaOCN . Los cristales crecen tras tres días en reposo. En el Anexo 3 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

2.5. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (50)

0,36 g (0,32 mmol) de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ se tratan con AgBF_4 (0,062 g; 0,32 mmol) de manera similar al tratamiento llevado a cabo sobre $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ para obtener $47\cdot\text{H}_2\text{O}$. El sólido resultante, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 30 mL de metanol y se le añaden 0,054 g (0,32 mmol) de AgNO_3 disueltos en 10 mL de agua. Sobre la disolución resultante se añaden 10 mL de una disolución acuosa que contiene 0,042 g (0,64 mmol) de NaOCN , observándose la inmediata precipitación de un sólido marrón claro. Tras una hora en agitación, aislada de la luz, se filtran las aguas madres, se lava el sólido con agua (4×20 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 85 %.

Análisis experimental: %C 56,52, %H 4,10, %N 2,03; calculado: %C 56,71, %H 4,15, %N 2,13.

Espectro IR (KBr): 3087d, 3058m, 3025m, 2990m, 2941d, 2881d, 2162mf, 1956d, 1892d, 1086d, 1598m, 1494f, 1463f, 1438f, 1393mf, 1367mf, 1336d, 1291d, 1221m, 1193d, 1159d, 1128m, 1107d, 1080m, 1029m, 1002d, 927d, 864d, 839d, 790m, 753f, 736f, 698mf, 668f, 613d, 577m, 555m, 542m, 482m, 437m cm^{-1} . Momento magnético a temperatura ambiente = 4,13 M.B.

ANEXO 3

1. Datos cristalográficos y de refinamiento de compuestos del tipo Ru₂(μ-O₂CR)₄(ReO₄).

	39·thf	40
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₄₄ O ₁₃ ReRu ₂	C ₁₆ H ₂₈ O ₁₆ ReRu ₂
Peso fórmula	928,93	864,72
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P2(1)/m	Pbca
a [Å]	11,6763(8)	8,3397(5)
b [Å]	9,5760(6)	18,6714(11)
c [Å]	16,0089(11)	33,578(2)
α [°]	90	90
β [°]	109,7360(10)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1684,84(19)	5228,6(5)
Z	2	8
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,831	2,197
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	4,523	5,830
F(000)	910	3320
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,07×0,08×0,23	0,04×0,13×0,31
Rango θ [°]	1,35 a 28,90	1,21 a 28,92
	-12 ≤ h ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 10
Rango de índices	-12 ≤ k ≤ 12	-25 ≤ k ≤ 17
	-21 ≤ l ≤ 16	-41 ≤ l ≤ 43
Reflexiones recogidas	10821	31846
Reflexiones independientes	4289 [R(int) = 0,0522]	6526 [R(int) = 0,1491]
Nº de datos/restricciones/ parametros	4289/0/161	6526/0/291
Bondad del ajuste sobre F ²	0,964	0,888
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0452 wR2 = 0,1159	R1 = 0,0641 wR2 = 0,1604
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,0626 wR2 = 0,1236	R1 = 0,1268 wR2 = 0,1876
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	2,488/-1,256	4,915/-2,006

2. Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (**44**) y $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**45·0,5H₂O**).

	44	45·0,5H₂O
Fórmula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{13}\text{ReRu}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{NO}_{16,5}\text{Re}_2\text{Ru}_2$
Peso fórmula	952,78	1437,44
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P-1
a [Å]	13,188(2)	12,7800(8)
b [Å]	17,524(3)	13,2445(8)
c [Å]	14,150(2)	18,7919(12)
α [°]	90	79,3560(10)
β [°]	107,675(3)	78,9200(10)
γ [°]	90	63,3590(10)
Volumen [Å ³]	3116,0(9)	2772,5(3)
Z	4	2
$D_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	2,031	1,722
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	4,896	4,947
F(000)	1820	1394
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,05×0,08×0,12	0,11×0,13×0,17
Rango θ [°]	1,62 a 29,10	1,73 a 20,82
	-17 ≤ h ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 12
Rango de índices	-23 ≤ k ≤ 15	-13 ≤ k ≤ 13
	-16 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones recogidas	20292	9911
Reflexiones independientes	7686 [R(int) = 0,2506]	5776 [R(int) = 0,0610]
Nº de datos/restricciones/ parametros	7686/3/380	5776/22/555
Bondad del ajuste sobre F ²	0,776	0,968
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0743 wR2 = 0,1628	R1 = 0,0437 wR2 = 0,1087
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,3575 wR2 = 0,2434	R1 = 0,0609 wR2 = 0,1166
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	1,394/-1,691	1,462/-1,065

3. Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos Ru₂(μ-O₂CCMe=CHCH₂CH₃)₄(OCN) (**48**) y Ru₂(μ-O₂CCH₃)₄[Ag(OCN)₂] (**49**).

	48	49
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₃₆ NO ₉ Ru ₂	C ₁₀ H ₁₂ AgN ₂ O ₁₀ Ru ₂
Peso fórmula	696,69	630,23
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2/c	P2(1)/n
a [Å]	9,9698(8)	7,3420(6)
b [Å]	12,0247(9)	8,8225(7)
c [Å]	12,4202(9)	13,1580(11)
α [°]	90	90
β [°]	98,146(2)	92,215(2)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1473,96(19)	851,67(12)
Z	2	2
D _{calc.} [g cm ⁻³]	1,570	2,458
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	1,072	2,942
F(000)	706	602
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,14×0,18×0,20	0,04×0,04×0,32
Rango θ [°]	1,69 a 28,88	2,78 a 28,74
	-12 ≤ h ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 9
Rango de índices	-16 ≤ k ≤ 14	-10 ≤ k ≤ 11
	-14 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ l ≤ 17
Reflexiones recogidas	9318	5315
Reflexiones independientes	3559 [R(int) = 0,0502]	2051 [R(int) = 0,0514]
Nº de datos/restricciones/parametros	3559/14/113	2051/2/117
Bondad del ajuste sobre F ²	1,101	1,002
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0865 wR2 = 0,2618	R1 = 0,0408 wR2 = 0,1107
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,1235 wR2 = 0,2914	R1 = 0,0611 wR2 = 0,1205
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	1,975/-1,479	1,191/-1,658

F. REDUCCIÓN DE CARBOXILATO COMPUESTOS DE Ru(II)-Ru(III)

1. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{MeOH})_2$ (**51**)

A una suspensión de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,47 g; 1,00 mmol) en 30 mL de thf se le añade tetrafluoroborato de plata (0,19 g; 1,00 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 24 h. aislada de la luz, dando un precipitado de AgCl y una disolución de color marrón. El precipitado se elimina filtrando en placa con celite y la disolución se lleva a sequedad a vacío. El sólido marrón obtenido, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{BF}_4$, se disuelve en 20 mL de metanol y se trata con hidroquinona (0,055 g; 0,50 mmol) y piperidina (0,10 mL; 1,00 mmol) o NEt_3 (0,14 mL; 1,00 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 30 minutos, dando lugar a una disolución de color marrón oscuro muy intenso. Esta disolución se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y, posteriormente, hasta $-18\text{ }^\circ\text{C}$, formándose cristales de color marrón-rojizo adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 4 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 52%.

Análisis experimental: %C 23,27, %H 3,72; calculado: %C 23,91, %H 4,01.

Los datos analíticos, espectroscópicos y magnéticos de este compuesto, son similares a los obtenidos anteriormente⁵⁹ para su correspondiente compuesto no solvatado.

2. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{MeOH})_2$ (**52**)

El método de síntesis es similar al descrito para **51**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (0,72 g; 1,00 mmol). En este caso la disolución resultante se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, dando un sólido marrón oscuro. Rendimiento 67 %.

Análisis experimental: %C 47,50, %H 3,59; calculado: %C 48,00, %H 3,76.

Los datos analíticos, espectroscópicos y magnéticos de este compuesto, son similares a los obtenidos anteriormente⁵⁹ para su correspondiente compuesto no solvatado.

Se han obtenido monocristales de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (**52b**), adecuados para difracción de rayos X, por difusión lenta de éter de petróleo (40–60 °C) sobre una disolución en thf del compuesto **51**. En el Anexo 4 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento.

Espectro IR (KBr): 3436m, 3061d, 2978d, 2886d, 1622d, 1597m, 1558f, 1496d, 1466d, 1407mf, 1177d, 1143d, 1071d, 1038d, 1026d, 935d, 915d, 876d, 845d, 806d, 718m, 689m, 528d, 509d.

3. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})_2$ (**53**)

El método de síntesis es similar al descrito para **51**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ (1,16 g; 1,00 mmol). Rendimiento 58 %.

Análisis experimental: %C 63,62, %H 4,97; calculado: %C 63,80, %H 5,18.

Espectro IR (KBr): 3450d, 3086d, 3057d, 3023d, 2985d, 2938d, 1950d, 1889d, 1805d, 1662d, 1596f, 1558f, 1493mf, 1462f, 1443f, 1395mf, 1365mf, 1225d, 1194d, 1158d, 1126d, 1077d, 1028f, 924d, 867d, 841d, 791d, 748f, 698mf, 668f, 632d, 576d, 553d, 481d, 433d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 1104$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 2,64 M.B.

4. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2$ (**54**)

El método de síntesis es similar al descrito para **51**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$ (0,84 g; 1,00 mmol). Rendimiento 71 %.

Análisis experimental: %C 46,72, %H 4,05; calculado: %C 46,90, %H 4,17.

Espectro IR (KBr): 3461m, 3082d, 3065d, 3005d, 2960d, 2934d, 2839d, 1606mf, 1590f, 1536f, 1515f, 1455m, 1444f, 1402mf, 1311m, 1256mf, 1173mf, 1108d, 1084d, 1029f, 848m, 774f, 699d, 646f, 632m, 511d, 450d cm^{-1} . Espectro de masas en MeOH (ESI+): $m/z = 808$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 2,83 M.B.

5. Síntesis de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4(\text{MeOH})_2$ (55)

El método de síntesis es similar al descrito para **51**, utilizando $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (0,95 g; 1,00 mmol). Rendimiento 64 %.

Análisis experimental: %C 56,36, %H 5,84; calculado: %C 56,66, %H 6,20.

Los datos analíticos, espectroscópicos y magnéticos de este compuesto, son similares a los obtenidos anteriormente⁶² para su correspondiente compuesto no solvatado.

ANEXO 4

1. Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos del tipo Ru₂(μ-O₂CR)₄S₂.

	51	52b
Fórmula empírica	C ₁₀ H ₂₀ O ₁₀ Ru ₂	C ₃₆ H ₃₆ O ₁₀ Ru ₂
Peso fórmula	502,40	830,79
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P2(1)/n
a [Å]	8,1746(8)	10,4500(11)
b [Å]	7,4761(7)	10,5340(11)
c [Å]	13,4577(13)	15,9836(17)
α [°]	90	90
β [°]	92,972(2)	91,789(2)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	821,35(14)	1758,6(3)
Z	2	2
D _{calc.} [g cm ⁻³]	2,031	1,569
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	1,883	0,915
F(000)	496	840
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,15×0,17×0,24	0,10×0,12×0,31
Rango θ [°]	2,85 a 28,58	2,30 a 28,84
	-9 ≤ h ≤ 10	-14 ≤ h ≤ 13
Rango de índices	-9 ≤ k ≤ 6	-8 ≤ k ≤ 14
	-18 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones recogidas	4889	11016
Reflexiones independientes	1909 [R(int) = 0,0248]	4241 [R(int) = 0,0692]
Nº de datos/restricciones/parametros	1909/0/104	4241/0/193
Bondad del ajuste sobre F ²	0,996	0,924
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0220 wR2 = 0,0545	R1 = 0,0421 wR2 = 0,0901
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,0260 wR2 = 0,0558	R1 = 0,0851 wR2 = 0,1041
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	0,520/-0,352	0,972/-0,961

G. SÍNTESIS DE TRIACENUROCOMPLEJOS DE Ru-Ru

1. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**56** $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Una mezcla de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (0,20 g; 0,42 mmol), 1,3-difeniltriaceno (0,50 g; 2,53 mmol), LiCl (0,12 g; 2,84 mmol) y NEt_3 (0,40 mL; 2,84 mmol) en 20 mL de 2-metoxietanol se mantiene a reflujo durante 24 h, dando una disolución de un intenso color violeta. Esta disolución se trata de nuevo con 1,3-difeniltriaceno (0,50 g; 2,53 mmol) y NEt_3 (0,40 mL; 2,84 mmol), en las mismas condiciones para asegurar el completo intercambio de los ligandos acetato. La disolución obtenida se lleva a sequedad a vacío y el sólido violeta oscuro obtenido se extrae tres veces con 30 mL de tolueno. El disolvente se elimina a vacío y el sólido se lava dos veces con 20 mL de éter de petróleo (40–60 °C). A una disolución de este sólido en thf se le añade hexano en doble capa, obteniéndose monocristales de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**56** $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adecuados para difracción de rayos X. En el Anexo 5 se recogen los datos cristalográficos y de refinamiento. Rendimiento 12 %.

Análisis experimental: %C 56,20, %H 3,89, %N 16,23; calculado: %C 56,38, %H 3,94, %N 16,44.

Espectro IR (KBr): 3065d, 2965d, 2852d, 1590m, 1483mf, 1454m, 1409d, 1329f, 1306mf, 1287mf, 1220m, 1198m, 1165m, 1069m, 1026m, 901d, 756mf, 688mf, 664m, 528m, 511m cm^{-1} . Espectro de masas en CHCl_3 (ESI+): $m/z = 988$ [$\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$]. Momento magnético a temperatura ambiente = 4,10 M.B.

2. Síntesis de $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ (**57**)

El método de síntesis es similar al descrito para **56**, pero el sólido obtenido se disuelve en tolueno y se pasa a través de una columna de cromatografía con gel de sílice utilizando tolueno como eluyente. Se forman tres bandas de color violeta, verde y marrón. Se recoge la violeta y se lleva a sequedad a vacío, dando un sólido violeta que se caracteriza como **57**. Rendimiento 20 %.

Análisis experimental: %C 54,32, %H 3,71, %N 15,73; calculado: %C 54,49, %H 3,81, %N 15,89.

Espectro IR (KBr): 3062d, 3034d 3022d, 2966d, 2918d, 2067d, 1961d, 1868d, 1794d, 1736d, 1591m, 1484mf, 1454d, 1305f, 1290f, 1262m, 1208m, 1166d, 1073d, 1025d, 904d, 870d, 829d, 759f, 731d, 697f, 689f, 664m, 617d, 551d, 516d, 465d, 420d cm^{-1} . Espectro de masas en $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ al 2% de ácido fórmico (ESI+): $m/z = 988$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4]$. RMN (acetona- d_6 , δ , ppm): 7,75m, 7,27m, 6,67m.

ANEXO 5

1. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
($56 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Fórmula empírica	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{ClN}_{12}\text{O}_2\text{Ru}_2$
Peso fórmula	1054,51
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P4/ncc
a [Å]	15,3832(8)
b [Å]	15,3832(8)
c [Å]	20,1447(14)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4767,1(5)
Z	4
D_{calc} [g cm ⁻³]	1,469
Coefficiente de absorcion [mm ⁻¹]	0,741
F(000)	2132
Dimensiones del cristal [mm ³]	0,07×0,09×0,18
Rango θ [°]	1,87 a 21,96
Rango de índices	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 20
Reflexiones recogidas	17363
Reflexiones independientes	1463 [R(int) = 0,1080]
Nº de datos/restricciones/parametros	1463/0/146
Bondad del ajuste sobre F ²	0,983
Indices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0816 wR2 = 0,2127
Indices R (Todos los datos)	R1 = 0,1261 wR2 = 0,2729
Pico residual mayor/menor [e.Å ⁻³]	1,406/-2,007

F. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA AFM

Procedimiento (a): 5 mg de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**) se suspenden en 1 mL de una disolución de agua-SDS (0,1%) (SDS = dodecilsulfato de sodio) y se somete a un tratamiento con ultrasonidos (410 wat. 40 kHz) a 20 °C durante 90 minutos. La suspensión resultante se centrifuga a 9000 rpm durante 20 minutos. Se depositan 50 μL de la disolución sobre una lámina de mica exfoliada. A continuación, la muestra se mantiene al aire durante 10 minutos. Finalmente, la superficie de la mica se lava con agua y se seca con corriente de nitrógeno. Siguiendo este procedimiento se ha obtenido una concentración adecuada de fibras individuales.

Procedimiento (b): 0,5 mg de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (**9**) en 1 mL de etanol absoluto se tratan con ultrasonidos (680 wat. 40 kHz) a 20 °C durante 15 minutos. La disolución resultante se diluye 10, 100 y 1000 veces. Se depositan 50 μL de estas disoluciones sobre una lámina de mica exfoliada y se mantiene la muestra al aire hasta lograr la completa evaporación del disolvente. De este modo se obtienen monocapas del compuesto a partir de la disolución diluida 10 veces. La disolución diluida 100 veces da lugar a fibras individuales en baja concentración, mientras que la disolución más diluida permite observar agrupaciones circulares. Los nanorejados se han obtenido añadiendo hexano a la disolución diluida 10 veces.

V. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del trabajo que se recoge en esta memoria se resumen en los siguientes puntos:

1. El tipo de ordenamiento que presentan los monohalotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) viene determinado, fundamentalmente, por la naturaleza del ligando carboxilato. Así, con ligandos que poseen cadenas ramificadas o heteroátomos que favorecen la interacción con el disolvente, como 2,2-difenilpropionato, 3-fenoxipropionato o el *p*-metoxibenzoato, se obtienen compuestos moleculares. Por el contrario, con ligandos como benzoato o propionato se forman especies polímeras.
2. El ligando carboxilato no es el único factor que determina el tipo de disposición en estado sólido. También tiene influencia la naturaleza del ligando axial y el disolvente en el que se cristaliza el compuesto. Así, el ordenamiento molecular que presentan los bromo y yododerivados con los ligandos 2,2-difenilpropionato y *p*-metoxibenzoato, contrasta con la naturaleza polímera observada previamente en sus correspondientes clorocompuestos. Además, modificando el disolvente de cristalización, se ha logrado obtener el cloroderivado con 2,2-difenilpropionato en forma molecular, del que se conocía su forma polímera.
3. Se ha logrado describir un procedimiento general para la síntesis de complejos aniónicos de dirrutenio(II,III) con dos ligandos haluro en las posiciones axiales. La estructura que presentan estos compuestos en estado sólido demuestra que el contraión también tiene influencia en el tipo de ordenamiento de las unidades dimetálicas.
4. El solvatocromismo que presentan las especies halotetracarboxilato de dirrutenio(II,III), tanto neutras como aniónicas, está relacionado con la presencia del ligando haluro en las posiciones axiales y se acentúa con su polarizabilidad. Esta propiedad es mucho más intensa cuando una de dichas posiciones se encuentra ocupada por una molécula de disolvente.

5. Se ha demostrado que las unidades tetracarboxilato de dirrutenio(II,III) tienen una gran tendencia a coordinar axialmente el grupo perrenato, dando lugar, principalmente, a compuestos polímeros en forma de cadenas lineales o en zigzag. Sin embargo, también es posible la formación de complejos aniónicos o con una disposición catión/anión.
6. La sustitución del ligando cloruro axial por grupos cianato o dicianatoargentato da lugar a compuestos en forma de cadenas en zigzag, en las que los grupos cianato actúan de puente entre dos átomos metálicos a través del oxígeno. Este tipo de coordinación del ligando cianato es muy poco frecuente y demuestra la gran afinidad que presentan las unidades tetracarboxilato de dirrutenio(II,III) por el oxígeno, en detrimento del nitrógeno.
7. La reacción de los complejos catiónicos tetracarboxilato de dirrutenio(II,III) con hidroquinona en presencia de una base no permite conectar unidades dimetálicas a través de dicho ligando. Sin embargo, produce la reducción de las unidades dimetálicas, lo que constituye un nuevo procedimiento para la obtención de complejos de dirrutenio(II).
8. A pesar de los precedentes bibliográficos, se ha demostrado que es posible preparar tetrakis(triacenuro)derivados de dirrutenio(II,III) y dirrutenio(III), aunque con rendimientos bajos.
9. Los cálculos por DFT y el estudio mediante microscopía de fuerzas atómicas, llevados a cabo sobre el compuesto $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$, indican que puede comportarse como un hilo molecular conductor. Estos resultados abren la posibilidad de utilizar los tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) en el campo de la nanotecnología.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 2285
2. a) F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd; Oxford University Press, Oxford, U.K. **1993**.
b) F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton Eds., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd; Spriger-Science and Business Media, Inc. New York, **2005**.
3. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, F.A. Urbanos, *An. Quim. Int. Ed.*, **1997**, 93, 277.
4. a) M.A.S. Aquino, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 170, 141.
b) M.A.S. Aquino, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1025.
5. Véase por ejemplo:
 - a) J.W. Ying, D.R. Sobransingh, G.L. Xu, A.E. Kaifer, T. Ren, *Chem. Commun.*, **2005**, 357
 - b) F.A. Cotton, C.A. Murillo, J.H. Reibenspies, D. Villagrán, X.P. Wang, C.C. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8373.
 - c) G.L. Xu, M.C. DeRosa, R.J. Crutchley, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3728.
 - d) Y.H. Shi, G.T. Yee, G.B. Wang, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10552.
 - e) K.M. Kadish, T.D. Phan, L.L. Wang, L. Giribabu, A. Thuriere, J. Wellhott, S.R. Huang, E. Van Caemelbecke, J.L. Bear, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4825.
 - f) G.L. Xu, C.G. Jablonski, T. Ren, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 387.
 - g) J.L. Bear, W.Z. Chen, B. Han, S. Huang, L.L. Wang, A. Thuriere, E. Van Caemelbecke, K.M. Kadish, T. Ren, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6230.
 - h) W.Z. Chen, T. Ren, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8847.
 - i) G.L. Xu, C.G. Jablonski, T. Ren, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, 388.
 - j) G.L. Xu, T. Ren, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655, 239.
 - k) J.L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 182.
 - l) J.L. Bear, Y. Li, J. Cui, B. Han, E. Van Caemelbecke, T. Phan, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 857.
6. G.J. Norman, G.E. Renzoni, D.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5256.

7. a) F.A. Cotton, C. Lin, C.A. Murillo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 499.
b) F.A. Cotton, J.P. Donahue, C. Lin, C.A. Murillo, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1234.
8. a) H. Miyasaka, R. Clérac, C.S. Campos-Fernández, K.R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1663
b) M.H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 53.
c) H. Miyasaka, C.S. Campos-Fernández, R. Clérac, K.R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *439*, 2631.
d) Y. Sayama, M. Handa, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 2499.
9. a) Z. Chaia, A. Zelcer, B. Donnio, M. Rusjan, F.D Cukiernik, D. Guillon, *Liq. Cryst.*, **2004**, *31*, 1019.
b) M. Rusjan, E.E. Sileo, F.D. Cukiernik, *Solid State Ionics*, **2003**, *159*, 389.
c) M. Rusjan, B. Donnio, B. Heinrich, F.D. Cukiernik, D. Guillon, *Langmuir*, **2002**, *18*, 10116.
d) Z. Chaia, B. Heinrich, F.D. Cukiernik, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, *330*, 213.
e) J.F. Caplan, C.A. Murphy, S. Swansburg, R.P. Lemieux, T.S. Cameron, M.A.S. Aquino, *Can. J. Chem.*, **1998**, *76*, 1520.
f) F.D Cukiernik, M. Ibn-Elhaj, C.D. Chaia, J.C. Marchon, A.M. Giroud-Godquin, D. Guillon, A. Skoulios, P. Maldivi, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 83.
g) L. Bonnet, F. D Cukiernik, P. Maldivi, A M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, M. Ibn-Elhaj, D. Guillon, A. Skoulios, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 31.
h) P. Maldivi, L. Bonnet, A.M. Giroud-Godquin, M. Ibn-Elhaj, D. Guillon, A. Skoulios, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 909.
i) R.G. Cayton, M.H. Chisholm, F.D. Carrington, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1481.
j) J.C. Marchon, P. Maldivi, A.M. Giroud-Godquin, D. Guillon, A. Skoulios, D.P. Strommen, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A.*, **1990**, *330*, 109.

- k) P. Maldivi, A.M. Giroud-Godquin, J.C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 552.
10. a) T.E. Vos, J.S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2416.
b) T.E. Vos, Y. Liao, W.W. Shum, J.H. Her, P.W. Stephens, W.M. Reitt, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11630.
c) Y. Liao, W.W. Shum, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9336.
d) D. Yoshioka, M. Mikuriva, M. Handa, *Chem. Lett.*, **2002**, 1044.
11. S. Furukawa, M. Ohba, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **2005**, 865.
12. M.J. Bennett, K.G. Caulton, F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1.
13. T. Togano, M. Mukaida, T. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 2085.
14. B.K. Das, A.R. Chakravarty, *Polyhedron*, **1991**, 10, 491.
15. M. McCann, A. Carvill, P. Guinan, P. Higgings, J. Campbell, H. Ryan, M. Walsh, G. Ferguson, J. Gallagher, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2273.
16. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, F.A. Urbanos, U. Amador, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1413.
17. F.D. Cukiernik, D. Luneau, J.C. Marchon, P. Maldivi, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3698.
18. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, D. Pérez-Quintanilla, J.L. Priego, E.C. Royer, M.R. Torres, F.A. Urbanos, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 65.
19. A. Bino, F.A. Cotton, T.R. Felthouse, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2599.
20. D.S. Martin, R.A. Newman, L.M. Vlasnik, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3404.
21. F.A. Cotton, Y. Kim, T. Ren, *Polyhedron*, **1993**, 12, 607.
22. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, D. Pérez-Quintanilla, E. Pinilla, J.L. Priego, E.C. Royer, F.A. Urbanos, *Polyhedron*, **1998**, 18, 371.
23. F.A. Cotton, M. Matusz, B. Zhong, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4368.
24. M. Spohn, J. Strähle, W. Hiller, *Z. Naturforsch. 41B*, **1986**, 541.
25. F.A. Cotton, J. Lu, A. Yokochi, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 275-276, 447.
26. F.A. Cotton, Y. Kim, T. Ren, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2723.
27. Y. Sayama, M. Handa, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Chem. Lett.*, **1998**, 777.

28. T. Kimura, T. Sakurai, M. Shima, T. Togano, M. Mukaida, T. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 3927.
29. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E.C. Royer, C. Ruiz-Valero, M.J. Saucedo, F.A. Urbanos, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2692.
30. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, M.J. Saucedo, F.A. Urbanos, U. Amador, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2183.
31. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, F.A. Urbanos, U. Amador, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 863.
32. S. Takamizawa, E. Nakata, T. Saito, T. Okamura, N. Ueyama, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1239.
33. R.E. Marsh, V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 299.
34. K.D. Drysdale, E.J. Beck, T.S. Cameron, K.N. Robertson, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 256, 243.
35. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, E. Gutiérrez-Puebla, C. Ruíz-Valero, *Polyhedron*, **1992**, 11, 2209.
36. M.H. Chisholm, G. Christou, K. Folting, J.C. Huffman, C.A. James, J.A. Samuels, J.L. Wesemann, W.H. Woodruff, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3643.
37. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E.C. Royer, C. Ruiz Valero, F.A. Urbanos, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Polyhedron*, **1989**, 8, 2571.
38. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, M.J. Saucedo, F.A. Urbanos, *Polyhedron*, **1995**, 14, 2419.
39. M.W. Cooke, C.A. Murphy, T.S. Cameron, E.J. Beck, G. Vamvounis, M.A.S. Aquino, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1235.
40. G. Vamvounis, J.F. Caplan, T.S. Cameron, K.N. Robertson, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 304, 87.
41. H.J. Gilfoy, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 331, 330.
42. G.G. Briand, M.W. Cooke, T.S. Cameron, H.M. Farrell, T.J. Burchell, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3267.
43. B.K. Das, A.R. Chakravarty, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1395.

44. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E.C. Royer, F.A. Urbanos, A. Monge, C. Ruíz-Valero; *Polyhedron*, **1991**, *10*, 113.
45. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, R. Kramolowsky, I. Wagner, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 903.
46. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, M.J. Larrubia, E.C. Royer, F.A. Urbanos, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *186*, 239.
47. B.K. Das, A.R. Chakravarty, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4978.
48. C. Sudha, A.R. Chakravarty, *Ind. J. Chem. A*, **1998**, *37*, 1.
49. M. Handa, Y. Sayama, M. Mikuriya, R. Nukada, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 1647.
50. Y. Sayama, M. Handa, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Chem. Lett.*, **1999**, 453.
51. Y. Sayama, M. Handa, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *73*, 769.
52. a) V.M. Miskowski, M.D. Hopkins, J.R. Winkler, H.B. Gray, *Multiple Metal-Metal Bonds*, 343-402, in *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume II: Applications and Case Studies* (Eds.: E.I. Solomon, A.B.P. Lever), J. Wiley & Sons, New York, **1999**.
b) V.M. Miskowski, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2501.
c) V.M. Miskowski, T.M. Loehr, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1997**, *26*, 1098.
53. M. McCann, A. Carvill, C. Cardin, M. Convery, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 1163.
54. a) P. Higgins, G.M. McCann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 661.
b) M.G.B. Drew, P. Higgins, G.M. McCann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1385.
55. M. McCann, E. Murphy, C. Cardin, M. Convery, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 1725.
56. S. Takamizawa, K. Yamaguchi, W. Mori, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 177.
57. S. Takamizawa, T. Ohmura, Y. Yamaguchi, W. Mori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, *342*, 199.
58. A.J. Lindsay, R.P. Tooze, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1383.

59. A.J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2321.
60. F.A. Cotton, V.M. Miskowski, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6177.
61. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, M.J. Saucedo, F.A. Urbanos, E. Gutiérrez-Puebla, C. Ruíz-Valero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1609.
62. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, F.A. Urbanos, U. Amador, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *279*, 30.
63. A.J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 2723.
64. F.A. Cotton, M. Matusz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5761.
65. F.A. Cotton, T. Ren, J.L. Eglin, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2552.
66. M. Mukaida, T. Nomura, T. Ishimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, *45*, 2143.
67. F.A. Cotton, J. Czuchajowska, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3427.
68. F.A. Cotton, T. Ren, J.L. Eglin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3439.
69. F.A. Cotton, L. Labella, M. Shang, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *197*, 149.
70. D.L. Clark, J.C. Green, C.M. Redfern, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1037.
71. A. Cogne, E. Belorizky, J. Laugier, P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3364.
72. F.A. Cotton, L.M. Daniels, P.A. Kibala, M. Matusz, W.J. Roth, W. Schwotzer, W. Wang, B. Zhong, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *215*, 9.
73. M. Handa, D. Yoshioka, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *376*, 257.
74. J.L. Wesemann, M.H. Chisholm, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3258.
75. H. Miyasaka, R. Clérac, C.S. Campos-Fernández, K.R. Dunbar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 858.
76. H. Miyasaka, R. Clérac, C.S. Campos-Fernández, K.R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3831.
77. T. Ohmura, W. Mori, H. Hiraga, M. Ono, Y. Nishimoto, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 468.

78. K.M. Kadish, L.L. Wang, A. Thuriere, E. Van Caemelbecke, J.L. Bear, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 834.
79. J.L. Bear, B. Han, S. Huang, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3012.
80. F.A. Cotton, T. Ren, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3190.
81. F.A. Cotton, A. Yokochi, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 959.
82. F.A. Cotton, Y. Kim, A. Yokochi, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *236*, 55.
83. W.S. Seldrick, M. Mintert, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *219*, 23.
84. F.A. Cotton, L.R. Falvello, T. Ren, K. Vidyasagar, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *194*, 163.
85. F.A. Cotton, M. Matusz, *Chimia*, **1989**, *43*, 167.
86. F.A. Cotton, A. Yokochi, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2723.
87. a) J. Telser, V.M. Miskowski, R.S. Drago, N.M. Wong, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4765.
b) J. Telser, R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3114.
88. F.A. Cotton, E. Pedersen, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 388.
89. R. Jiménez-Aparicio, F.A. Urbanos, J.M. Arrieta, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 613.
90. F.D. Cukiernik, A.M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J.C. Marchon, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *215*, 203.
91. E.J. Beck, K.D. Drysdale, L.K. Thompson, L. Li, C.A. Murphy, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *279*, 121.
92. M. Handa, Y. Sayama, M. Mikuriya, R. Nukada, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 119.
93. M. Handa, D. Yoshioka, Y. Suyama, K. Shiomi, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Chem. Lett.*, **1999**, 1033.
94. D. Yoshioka, M. Handa, H. Azuma, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, *342*, 133.
95. A. Carvill, P. Higgins, G.M. McCann, H. Ryan, A. Shiels, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2435.
96. C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, *29*, 203.
97. H.T. Chifotides, K.R. Dunbar, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*(2), 146.

98. B.K. Keppler, M. Henn, U.M. Juhl, M.R. Berger, R. Niebl, F.E. Wagner, *Prog. Clin. Biochem. Med.*, **1989**, *10*, 41.
99. C.E.J. van Rensburg, E. Kreft, J.C. Swarts, S.R. Dalrymple, D.M. MacDonald, M.W. Cooke, M.A.S. Aquino, *Anticancer Res.*, **2002**, *22*, 889.
100. A. Andrade, S.F. Namora, R.G. Woisky, G. Weizel, R. Najjar, J.A.A. Serti'e, D. de Oliveira Silva, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *81*, 23.
101. a) R.W. Mitchell, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 846.
b) P. Legzdins, R.W. Mitchell, G.L. Rempel, J.D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)*, **1970**, 3322.
102. A.J. Lindsay, G. McDermott, G. Wilkinson, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 1239.
103. A.F. Noels, A. Demonceau, E. Carlier, A.J. Hubert, R.L. Márquez-Silva, R.A. Sánchez-Delgado, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 783.
104. S. Cenini, G. Cravotto, G.B. Giovenzana, G. Palmisano, A. Penoni, S. Tollari, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 3637.
105. L.Y. Zhang, J.L. Chen, L.X. Shi, Z.N. Chen, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5919.
106. a) I.W. Wyman, T.J. Burchell, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M.A.S. Aquino, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5353.
b) M.W. Cooke, T.S. Cameron, K.N. Robertson, J.C. Swarts, M.A.S. Aquino, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5962.
c) M.W. Cooke, C.A. Murphy, T.S. Cameron, J.C. Swarts, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 721.
107. M.C. Rusjan, E.E. Sileo, F.D. Cukiernik, *Solid State Ionics*, **1999**, *124*, 143.
108. G. Estiú, F.D. Cukiernik, P. Maldivi, O. Poizat, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3030.
109. D. Pérez-Quintanilla, Tesis de licenciatura, U.C.M., **1998**.
110. M. Abe, Y. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 1585.
111. F.A. Cotton, T. Ren, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3675.
112. S. Furukawa, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6464.
113. a) R.J.H. Clark, L.T.H. Ferris, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2759.
b) R.J.H. Clark, M.L. Franks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1825.

114. M.C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, C. Rial, E. Royer, M.J. Saucedo, F.A. Urbanos, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 1723.
115. Véase por ejemplo:
- a) F.A. Cotton, C.Y. Liu, C.A. Murillo, D. Villagrán, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14822.
 - b) J.K. Bera, J. Bacsá, , B.W. Smucker, K.R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 368.
 - c) E.V. Dikarev, K.W. Andreini, M.A. Petrukhina, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3219.
 - d) E.V. Dikarev, R.W. Shpanchenko, K.W. Andreini, E. Block, J. Jin, M.A. Petrukhina, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5558.
 - e) J.F. Berry, F.A. Cotton, S.S.A. Ibragimov, C.A. Murillo, x. Wang, *Dalton Trans.*, **2003**, 4297.
 - f) T. Ren, G.L. Xu, *Comments Inorg. Chem.*, **2002**, *23*, 355.
 - g) M.H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 53.
116. Véase por ejemplo:
- a) M.C. Barral, S. Herrero, R. Jiménez-Aparicio, M.R. Torres, F.A. Urbanos, *Angew Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 305.
 - b) P. Angaridis, F.A. Cotton, C.A. Murillo, D. Villagrán, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5008.
 - c) W.Z. Chen, T. Ren, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2660.
 - d) W.Z. Chen, T. Ren, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3766.
 - e) P. Angaridis, J.F. Berry, F.A. Cotton, P. Lei, C. Lin, C.A. Murillo, D.Villagrán, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 9.
 - f) P. Angaridis, J.F. Berry, F.A. Cotton, C.A. Murillo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10327.
 - g) K.T. Wong, J.M. Lehn, S.M. Peng, G.H. Lee, *Chem. Commun.*, **2000**, 2259.
117. M.R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.*, **1973**, *50*, 331.
118. M.C. Chakravorti, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *106*, 205.
119. C. Calvo, N.C. Jayadevan, C.J.L. Lock, R. Restivo, *Can. J. Chem.*, **1970**, *48*, 219.

120. G.H. John, I. May, M.J. Sarsfield, H.M. Steele, D. Collison, M. Helliwell, J.D. McKinney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 734.
121. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Parts A and B*, John Wiley and Sons Ltd., New York, 5th edn., **1997**.
122. L. Bencivenni, H.M. Nagarathna, D.W. Wilhite, Gingerich, K.A. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1279.
123. A. Escuer, M. Font-Bardía, E. Peñalba, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 286, 189.
124. J.L. Burmeister, E.A. Dfeardorff, A. Jensen, V.H. Christiansen, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 58.
125. a) O. Kahn, T. Mallah, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 117.
b) T. Mallah, O. Kahn, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, C. O'Connor, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1375.
c) T. Mallah, M.L. Boillot, O. Kahn, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3058.
126. M.C. Barral, I. de la Fuente, R. Jiménez-Aparicio, J.L. Priego, M.R. Torres, F.A. Urbanos, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2537.
127. S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
128. J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 631.
129. J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. Garcia, V.T. Binh, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 1852.
130. S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifengerger, J.I. Henderson, C.P. Kubiack, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 2530.
131. H.W. Fink, C. Schonenberger, *Nature*, **1999**, 398, 407.
132. J. Muster, G.T. Kim, V. Krstic, J.G. Park, Y.W. Park, S. Roth, M. Burghard, *Adv. Mat.*, **2000**, 12, 420.
133. F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Science*, **2002**, 296, 328.

134. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Mat.*, **2002**, *14*, 2745.
135. G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 930.
136. G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **1982**, *55*, 726.
137. D.W. Pohl, (1990). *Scanning near-field optical microscopy*. In *Advances in optical and electron microscopy* (Sheppard, C. J. R. & Mulvey, T., eds.), Vol. 12. Academic Press, London.
138. S. Stepanow, M Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J.V. Barth, K. Kern, *Nature Materials*, **2004**, *3*, 229.
139. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81.
140. F.A. Urbanos, Programa MASAS V 3.1, U.C.M., **2002**.

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Diagrama simplificado de orbitales moleculares de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$	4
2.	Cadena en zigzag de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4$	4
3.	Cadena lineal de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$	5
4.	Estructura de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{phz})]\text{BF}_4$	6
5.	Estructura de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot\text{thf}\cdot\text{H}_2\text{O}$	7
6.	Estructura de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PCy}_3)_2]\text{PF}_6$	8
7.	Ordenamiento de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{OEt})_4(\text{H}_2\text{O})$	9
8.	Estructura propuesta para $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	9
9.	Estructura de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$	10
10.	Estructura de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4]_2(\text{TCNQ})\cdot 3(\text{C}_7\text{H}_8)$	12
11.	Estructura de $\text{Ru}_2[\mu\text{-N}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_2]_4$	13
12.	Estructura de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{nitPh})]\text{BF}_4$	17
13.	Modelo estructural para la mesofase termotrópica de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{O}_2\text{CR})$	21
1.1.	Termogramas de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})$ [21(H₂O)], $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (21) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (2)	35
1.2.	Espectro de masas ESI+ de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8)	39
1.3.	Espectro de masas ESI- de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8)	39
1.4.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8)	41
1.5.	Variación de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CMe}_3)_4$ (18)	43
1.6.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ (6)	47
1.7.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (7)	48
1.8.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4$ (2)	49
1.9.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4$ (11)	50
1.10.	Variación de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ (1)	51
1.11.	Curvas de susceptibilidad magnética de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ 4(H₂O) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$	52
1.12.	Espectros EPR de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [22(H₂O)]	55
1.13.	Espectro EPR de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (16)	55
1.14.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [1(H₂O) · 2MeOH]	59
1.15.	Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5)	60
1.16.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8)	63
1.17.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9)	64
1.18.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{EtOH})\cdot 0,5\text{EtOH}$ [13(EtOH) · 0,5EtOH]	65
1.19.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ [14(H₂O) ·(H₂O)]	66

1.20. Estructura cristalina de Ru ₂ I(μ-O ₂ CPh) ₄ (16)	68
1.21. Estructura cristalina de Ru ₂ I(μ-O ₂ CCH ₂ CH ₃) ₄ (17)	69
1.22. Estructura cristalina de Ru ₂ I(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄ (MeOH)·0,5H ₂ O [22(MeOH)·0,5H₂O]	71
1.23. Estructura cristalina de Ru ₂ I(μ-O ₂ CC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) ₄ (H ₂ O)·H ₂ O [23(H₂O)·H₂O]	72
1.24. Estructura cristalina de Ru ₂ I(μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄ (H ₂ O)·0,5H ₂ O [21(H₂O)·0,5H₂O]	75
1.25. Empaquetamiento de Ru ₂ Br(μ-O ₂ CPh) ₄ (8)	80
1.26. Ordenamiento de Ru ₂ I(μ-O ₂ CPh) ₄ (16)	80
1.27. Empaquetamiento de Ru ₂ Br(μ-O ₂ CCH ₂ CH ₃) ₄ (9)	81
1.28. Ordenamiento de Ru ₂ I(μ-O ₂ CCH ₂ CH ₃) ₄ (17)	81
1.29. Empaquetamiento de [Ru ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OMe) ₄ (H ₂ O) ₂]BF ₄ (5)	84
1.30. Empaquetamiento de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄ (H ₂ O)·2MeOH [1(H₂O)·2MeOH]	84
1.31. Ordenamiento de [Ru ₂ I(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄ (MeOH)]·0,5H ₂ O [22(MeOH)·0,5H₂O]	85
1.32. Ordenamiento de Ru ₂ Br(μ-O ₂ CC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe) ₄ (H ₂ O)·H ₂ O [14(H₂O)·H₂O]	85
1.33. Variación de la distancia Ru-Cl en Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CR) ₄ y en Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CR) ₄ L	87
1.34. Datos magnéticos de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄ y de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄ (H ₂ O) [4(H₂O)]	88
1.35. Estructura cristalina de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄ (H ₂ O) [4(H₂O)]	89
1.36. Ordenamiento de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄ (H ₂ O) [4(H₂O)]	90
1.37. Ordenamiento de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CCMePh ₂) ₄	90
1.38. Estructura cristalina de Ru ₂ Cl(μ-O ₂ CC ₄ H ₄ N) ₄ (Me ₂ CO) (24)	92
1.39. Cadenas por enlaces de hidrógeno en 24	95
1.40. Interacciones entre cadenas por enlaces de hidrógeno en 24	95
1.41. Interacciones entre los anillos pirrólicos en 24	96
1.42. Ordenamiento de 24	96
1.43. Espectro EPR de NEt ₄ [Ru ₂ Br ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (27)	103
1.44. Estructura cristalina de NEt ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (25)	106
1.45. Estructura cristalina de PPh ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (26)	107
1.46. Estructura cristalina de NEt ₄ [Ru ₂ Br ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (27)	108
1.47. Estructura cristalina de K[Ru ₂ Br ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (29)	109
1.48. Estructura cristalina de PPh ₄ [Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄] (31)	110
1.49. Estructura cristalina de PPh ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OMe) ₄] (32)	113
1.50. Estructura cristalina de (PPh ₄) ₂ [Ru ₂ Br ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OMe) ₄]NO ₃ (33)	114
1.51. Estructura cristalina de (PPh ₄) ₂ [Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OMe) ₄]I _{0,5} (NO ₃) _{0,5} (34)	115
1.52. Estructura cristalina de PPh ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄] (35)	118
1.53. Estructura cristalina de PPh ₄ [Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph) ₄] (36)	119

1.54.	Variación de la distancia Ru-Ru en $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^-$ y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	121
1.55.	Variación de la distancia Ru-X en halocarboxilatos de Ru-Ru(II,III)	121
1.56.	Disoluciones de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ y $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$	123
1.57.	Espectros electrónicos de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4$ en MeOH	127
1.58.	Espectros electrónicos de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$ en acetona	129
1.59.	Espectros electrónicos de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})$ [23(H₂O)]	129
1.60.	Espectros electrónicos de $\text{PPH}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ en acetonitrilo	132
1.61.	Espectros electrónicos de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (30)	134
2.1.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (39·thf)	142
2.2.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (40)	143
2.3.	Cadenas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (39·thf)	144
2.4.	Empaquetamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)\cdot\text{thf}$ (39·thf)	144
2.5.	Cadenas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (40)	145
2.6.	Empaquetamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (40)	145
2.7.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (41)	146
2.8.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (44)	149
2.9.	Estructura cristalina de $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (45·0,5H₂O)	150
2.10.	Ordenamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (44)	151
2.11.	Ordenamiento $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (45·0,5H₂O)	151
2.12.	Espectro IR de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)$ (43)	154
2.13.	Espectro IR de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]$ (44)	154
2.14.	Espectro IR de $\text{NBu}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{ReO}_4)_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (45·0,5H₂O)	154
2.15.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{ReO}_4)$ (39)	155
2.16.	Espectro EPR de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{ReO}_4)$ (42)	156
2.17.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (48)	162
2.18.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (49)	163
2.19.	Ordenamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (48)	164
2.20.	Ordenamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (49)	164
2.21.	Empaquetamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{OCN})$ (48)	165
2.22.	Empaquetamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (49)	165
2.23.	Susceptibilidades magnéticas de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OCN})$ (46) y $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4[\text{Ag}(\text{OCN})_2]$ (49)	167
2.24.	Ajuste de los datos magnéticos de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OCN})$ (46)	168
3.1.	Espectros IR de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ y de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (52b)	173
3.2.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{MeOH})_2$ (51)	176
3.3.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4(\text{thf})_2$ (52b)	177
3.4.	Ordenamiento de $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{MeOH})_2$ (51)	178

4.1.	Espectro de RMN de $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4$ (57)	182
4.2.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [56·2H₂O]	184
5.1.	Estructura cristalina de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ a partir de cálculos DFT	187
5.2.	Densidad de estados totales de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ y proyectados de rutenio	188
5.3.	Densidad de estados totales de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ y proyectados de bromo	188
5.4.	Estructura de bandas de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (cadenas lineales)	190
5.5.	Estructura de bandas de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (cadenas en zigzag)	190
5.6.	Componentes del microscopio de fuerzas	192
5.7.	Fotografía del microscopio de fuerzas	193
5.8.	Medida de la conductividad por AFM mediante el método de contacto	194
5.9.	Topografía por AFM de cadenas moleculares de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9) y contraste de fase	196
5.10.	Estructura de 9 considerando radios de van der Waals.	196
5.11.	Topografía por AFM del compuesto 9 recubriendo la superficie	197
5.12.	Topografía por AFM de fibras individuales y en forma de “Y” de 9	197
5.13.	Topografía por AFM de una agrupación circular y contraste de fase de 9	198
5.14.	Topografía por AFM de un nanoenrejado de 9	200

ÍNDICE DE TABLAS

1.1.	Parámetros magnéticos de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	42
1.2.	Parámetros magnéticos de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	47
1.3.	Valores de g de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	54
1.4.	Dímeros de rutenio magnéticamente diferentes	56
1.5.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{MeOH}$ [1(H₂O)· 2MeOH]	59
1.6.	Longitudes y ángulos de enlace de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (5)	60
1.7.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (8)	63
1.8.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9)	64
1.9.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{EtOH})\cdot 0,5\text{EtOH}$ [13(EtOH) · 0,5EtOH]	65
1.10.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot \text{H}_2\text{O}$ [14(H₂O) ·(H₂O)]	66
1.11.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4$ (16)	68
1.12.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (17)	69
1.13.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{MeOH})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [22(MeOH) · 0,5H₂O]	71
1.14.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [23(H₂O) · H₂O]	72
1.15.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_4(\text{H}_2\text{O})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [21(H₂O) · 0,5H₂O]	75
1.16.	Tipos de ordenamiento de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$	77
1.17.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$ [4(H₂O)] y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCMePh}_2)_4$	89
1.18.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{CO})$ (24) y $\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{thf})\cdot \text{thf}\cdot \text{H}_2\text{O}$	92
1.19.	Parámetros magnéticos de $\text{Q}[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$	102
1.20.	Valores de g de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$	103
1.21.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (25)	106
1.22.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (26)	107
1.23.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (27)	108
1.24.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{K}[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (29)	109
1.25.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (31)	110
1.26.	Comparación de las distancias de enlace Ru-Ru y Ru-X	111
1.27.	Longitudes y ángulos de enlace de $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$ (32)	113
1.28.	Longitudes y ángulos de enlace de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]\text{NO}_3$ (33)	114

1.29. Longitudes y ángulos de enlace de (PPh ₄) ₂ [Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OMe) ₄]I _{0,5} (NO ₃) _{0,5} (34)	115
1.30. Longitudes y ángulos de enlace de PPh ₄ [Ru ₂ Cl ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OPh) ₄] (35)	118
1.31. Longitudes y ángulos de enlace de PPh ₄ [Ru ₂ I ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph) ₄] (36)	119
1.32. Datos electrónicos de Ru ₂ X(μ-O ₂ CR) ₄ en MeOH y dmsO	124
1.33. Datos electrónicos de Ru ₂ X(μ-O ₂ CR) ₄ en acetona, thf, CH ₃ CN y CH ₂ Cl ₂	125
1.34. Datos de electrónicos de Q[Ru ₂ X ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄]	133
2.1. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CCMe ₃) ₄ (ReO ₄)·thf (39·thf)	142
2.2. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CCH ₂ CH ₂ OMe) ₄ (ReO ₄) (40)	143
2.3. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CPh) ₄ (ReO ₄)(H ₂ O) (44)	149
2.4. Longitudes y ángulos de enlace de NBu ₄ [Ru ₂ (μ-O ₂ CPh) ₄ (ReO ₄) ₂]·0,5H ₂ O (45·0,5H₂O)	150
2.5. Parámetros magnéticos de las especies con grupos ReO ₄ ⁻	155
2.6. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CCMe=CHCH ₂ CH ₃) ₄ (OCN) (48)	162
2.7. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CCH ₃) ₄ [Ag(OCN) ₂] (49)	163
2.8. Parámetros magnéticos de Ru ₂ (μ-O ₂ CR) ₄ [Ag(OCN) ₂]	167
2.9. Parámetros magnéticos de Ru ₂ (μ-O ₂ CR) ₄ (OCN)	168
3.1. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CMe) ₄ (MeOH) ₂ (51)	176
3.2. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ (μ-O ₂ CPh) ₄ (thf) ₂ (52b)	177
4.1. Longitudes y ángulos de enlace de Ru ₂ Cl(μ-N ₃ Ph ₂) ₄ ·2H ₂ O [56·2H₂O]	184
5.1. Longitudes y ángulos de enlace de 9 obtenidos por difracción de rayos X y por cálculos de DFT	187

ÍNDICE DE ESQUEMAS

1.1.	Vías de síntesis de $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ y $\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$	33
1.2.	Modelo de acoplamiento antiferromagnético en cadenas lineales	45
1.3.	Desdoblamiento de los niveles M_s en un sistema $S = 3/2$	53
1.4.	Vías de síntesis de dihalotetraacetatos de dirrutenio(II,III)	98
1.5.	Vías de síntesis de $\text{Q}[\text{Ru}_2\text{X}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4]$	100
2.1.	Modos de coordinación del grupo ReO_4^-	136
2.2.	Reactividad de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ frente al grupo perrenato	138
2.3.	Modos normales de vibración del ion tetraoxorrenato	152
2.4.	Tipos de coordinación del grupo cianato	157
2.5.	Reactividad de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^+$ frente al ligando cianato	159
3.1.	Proceso redox del sistema hidroquinona/ <i>p</i> -benzoquinona	171
3.2.	Vías de síntesis de los compuestos de Ru(II)-Ru(II)	172
4.1.	Vía de síntesis de los compuestos con triacenuro	180
5.1.	Posibles ordenamientos de $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$ (9)	199