

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

**Síntesis solvotermal y por microondas de compuestos de
dirrutenio, propiedades magnéticas y estructurales**

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

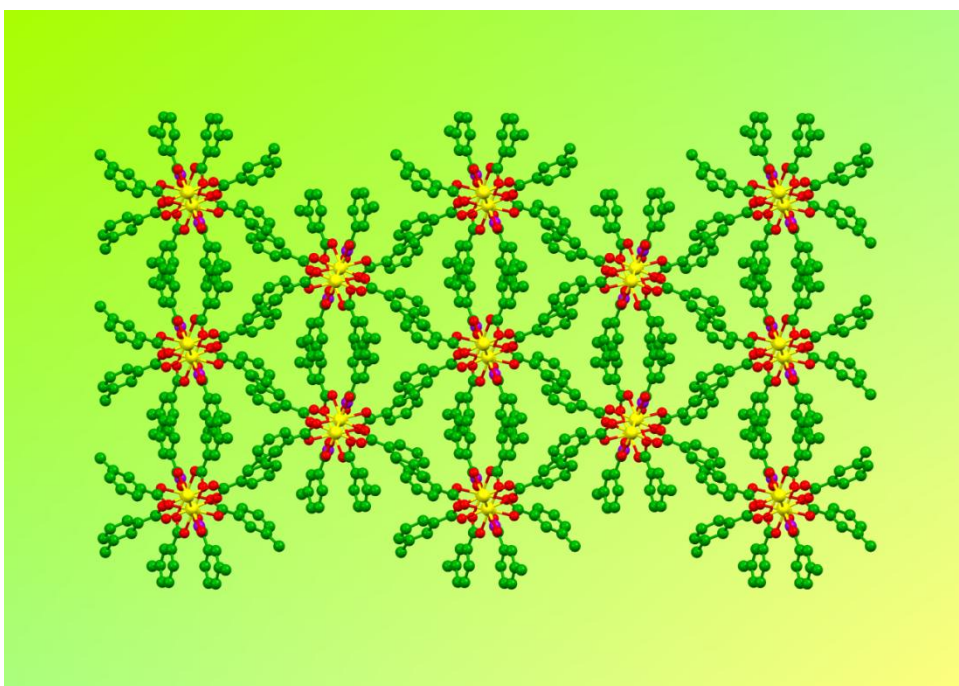
Patricia Delgado Martínez

Directores

José Luis Priego Bermejo
Rodrigo González Prieto

Madrid, 2015

SÍNTESIS SOLVOTERMAL Y POR MICROONDAS DE COMPUESTOS DE DIRRUTENIO. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES



*

Patricia Delgado Martínez

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

Madrid, 2015

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I



**SÍNTESIS SOLVOTERMAL Y POR MICROONDAS DE
COMPUESTOS DE DIRRUTENIO. PROPIEDADES
MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES**

Memoria que presenta Dña. Patricia Delgado Martínez para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas con mención Europea por la Universidad Complutense de Madrid.

DIRECTORES

Dr. José Luis Priego Bermejo

Dr. Rodrigo González Prieto

Madrid, 2015

***La imagen representa la estructura del compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$. Se titula *Jardines de Sabatini* y obtuvo el primer premio en la categoría de autor del concurso internacional *Arte en tus cristales* en el año 2014. El texto divulgativo que la acompaña dice así:**

En unos instantes, la alegría de la primavera y el olor de las flores nos transportan a estos jardines contruidos por el arquitecto Francesco Sabatini en el lugar que ocupaban las antiguas caballerizas del Palacio Real.

El dibujo enrevesado de sus arbustos, formado en la imagen por los anillos aromáticos, protege los pequeños espacios en los que crecen las flores de colores tan vivos como el rojo, el amarillo o el violeta.

Si se observan estos jardines desde sus monumentales escaleras de acceso, sorprende la aparición de grandes formas florales, como si los arbustos de los que anteriormente hablábamos, ahora fueran los pétalos de grandes flores.

AGRADECIMIENTOS

Quién me iba a decir cuando cursaba 4º de E.S.O. que once años después estaría escribiendo los agradecimientos de mi tesis doctoral. Tal vez, mi profesor de Química y Física de ese año, Juan Escribá, ya confiaba en que así sería. Gracias a él supe que era Química la carrera que quería estudiar.

Ése fue mi objetivo durante Bachiller y Selectividad, y se convirtió en un sueño hecho realidad cuando ese verano recibí la carta de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense. ¡Estaba admitida!

Lo que en un principio parecía ser un trámite de cinco años para poder dedicarme profesionalmente a lo que quería, resultó ser más que eso, y ahora entenderéis por qué.

M^a Carmen Barral, José Vicente Heras, Mercedes Cano, hicieron que me fuera decantando por la Química Inorgánica. Pero no fue hasta cuarto curso, cuando ese profesor jovencito, que incluso nos traía caramelos el día de su cumpleaños, hizo que me replantara mi futuro. Él es el motivo por el que decidí hacer el Proyecto Fin de Carrera en el grupo QCMM, el motivo por el que decidí hacer el Proyecto de Máster en el mismo grupo, y el motivo por el que decidí embarcarme en esta tesis doctoral. Él es José Luis Priego. Gracias por enseñarme, gracias por resolver siempre mis dudas, gracias por tu sinceridad, y gracias por estar ahí, tanto en lo profesional, como muchas otras veces también en lo personal.

Todas estas elecciones supusieron conocer el resto de los miembros del grupo QCMM, al que hoy en día considero mi familia química. Ellos son, además de José Luis: Josefina, Rodri, Miguel, Santi, Paco y Reyes. Gracias a Josefina por dirigirme mi proyecto Fin de Carrera y por enseñarme a valorar esas "cosillas" que brillaban en las placas filtrantes, y que han resultado ser de gran importancia durante el desarrollo de mi tesis, los cristales. Gracias a Rodri, aquel chico que apareció recién llegado de Alemania dispuesto a dirigirme mi Proyecto de Máster, y posteriormente mi tesis, y con el que tantos ratos hemos pasado en el AFM o "magnetizados" con la impureza, el desdoblamiento a campo cero, o el acoplamiento... Gracias a Miguel, por tantos momentos compartidos en el laboratorio, y por dejarme encerrarte en él cuando se daban situaciones "peligrosas". Gracias a Santi, por ayudarme sin pedírtelo y por estar siempre dispuesto a darme ideas. Gracias a Paco, porque aunque sólo pude compartir unos meses contigo, nunca olvidaré cómo se hace una

doble fase (siempre que veo un cerdito, me acuerdo de ti). Y como no, gracias a Reyes, el pilar del grupo, por estar pendiente de todos nosotros. Siempre te estaré agradecida por todo el tiempo que me has dedicado, sobre todo este último año, aunque se suponía que estabas de sabático. Echaré de menos tus historias, y esa pregunta que tanto te gusta hacer: "¿Alguna novedad?"

Además de todos ellos, el desarrollo de esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda de Charo Torres, indispensable en la resolución de las estructuras cristalinas, de Carlos Gómez, por las medidas de conductividad, de Pepe Tortajada, por el estudio teórico de mis compuestos, de Marcos Flores e Isadora Berlanga, por las medidas de XPS y de Sofía I. Pascu, por darme la oportunidad de llevar a cabo mi estancia en la Universidad de Bath.

Durante estos años en el grupo, han pasado muchos estudiantes a los que siempre recordaré, pero como ocurre en todos los ámbitos de la vida, ha habido algunos que han dejado huella en mí. Gracias a Luis por convertirme en Calpurnia, por seguir a mi lado, por cuidarme, por animarme, y por reservarme esas tardes en las que sólo somos Luisito y Calpur. Y gracias a Laura, con la que formé el equipo "Pin y Pon", por las risas que pasamos juntas en el laboratorio, y porque aunque ahora estés lejos, siempre celebraremos nuestro cumpleaños juntas. Gracias a los dos por ser mis amigos.

Por supuesto, gracias a los chicos de este año, Sonia, Ángela, y en especial, a Estefi y Pedris, por aguantar mis días de estrés, nervios, y por conseguir hacerme reír con vuestras locuras. Me habéis alegrado los días.

Gracias a Fátima, esa chica que conocí durante el máster, y que poco a poco se convirtió en una persona muy importante en mi vida. Tal vez porque, aparte de la Química, nos unen otras cosas...la moda y ¡los zapatos! Gracias por esas charlas en Skype y por esos días en los que compartimos planes y locuras.

Gracias a Miriam, mi amiga de toda la vida, por seguir ahí después de tantos años, por compartir conmigo tantas tardes, por estar en lo bueno y en lo malo. Estoy segura que al final todo saldrá bien y que nuestro esfuerzo habrá merecido la pena.

Gracias a Alex, Miguel, Javi, Sara y Fer. Ellos son la consecuencia de una amistad que surgió mientras estudiábamos la carrera, y sin los que ahora no imagino mi vida. Gracias a Alex, por ser una persona comprensible y razonable; gracias a Sara, con la que siempre comparto mis ideas de futuro; gracias a Miguel, por ser tan cariñoso y por ser el único valiente que se atreve a rellenar el pavo de Navidad; gracias a Javi,

el único que me queda en España y con el que comparto mi tiempo de comida todos los días; y gracias a Fer...

Fer, ese chico que solía llegar con unos minutos de retraso a clase, y tal vez por eso me empecé a fijar en él. Ese chico que resultó ser mi compañero de laboratorio en tantas ocasiones. Ese chico, quien sin yo darme cuenta, empezó a entrar en mi corazón. La tesis nos separó, pero sólo físicamente. Quiero darte las gracias por estar siempre a mi lado, por haber conseguido que estos años separados hayan sido llevaderos, por cuidarme, por ayudarme, pero sobre todo, por quererme. Si hay algo que vaya a echar de menos a partir de ahora, son tus sorpresas: esas visitas inesperadas a Madrid. Gracias por hacerme la vida más fácil. Gracias por hacerme feliz. Te quiero.

Gracias a mi familia, a mis súper tías: Josefina, M^a Carmen, Maribel y Juli; a mis tíos: Andrés, Domingo y Antonio; a mis primos: Ángel, Alberto, Gema, Borja, Lara, Antonio e Irene; a mi abuelo y a mi súper *abu*. Pero sobre todo, gracias a mis padres, por haberme dado la posibilidad de llegar hasta aquí aunque a veces el camino haya sido difícil, por aguantarme los días en los que llegaba a casa cansada, por estar siempre a mi lado. Hay cosas que una madre sólo sería capaz de hacer por un hijo (como ella me dice tantas veces), y yo sé que la mía ha hecho todo lo posible e imposible por verme alcanzar mis sueños, por verme feliz. ¡Eres la mejor *ma*! Y gracias a mi hermano, mi *bro*, porque desde el momento en que naciste, hiciste de mí una mejor persona. Gracias a todos por conseguir hacerme sentir afortunada de pertenecer a esta familia. Os quiero mucho.

Pido disculpas por si me he olvidado de alguien y por haber escrito unos agradecimientos algo extensos, pero es que una no tiene la oportunidad de dedicar una tesis todos los días.

Para terminar, una frase muy especial, ésa que le decía Peter Pan a Campanilla, ésa que Reyes nos dice tan a menudo: "Lo mejor está por llegar".

RELACIÓN DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AFM: del inglés *Atomic Force Microscope*. Microscopía de Fuerza Atómica

ap: 2-anilinopiridinato

ar: aromático

as: asimétrica

2,2'-bipy: 2,2'-bipiridina

9-atc: 9-antracencarboxilato

ATR: del inglés *Attenuated Total Reflectance*. Reflectancia Total Atenuada

bipy: bipiridina

br: del inglés *broad*. Ancho

btc: 1,3,5-bencenotricarboxilato

Bu: butilo

C: del inglés *Crystal*. Cristal

CAI: Centro de Asistencia a la Investigación

CP: del inglés *Coordination Polymer*. Polímero de Coordinación

CSD: del inglés *Cambridge Structural Database*. Base de Datos Estructural de Cambridge

d: débil

d: doblete

dabco: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

DFT: del inglés *Density Functional Theory*. Teoría del Funcional de la Densidad

DMSO: dimetilsulfóxido

DSC: del inglés *Differential Scanning Calorimetry*. Calorimetría Diferencial de Barrido.

DRX: Difracción de Rayos X

Et: etilo

ESI: del inglés *Electrospray Ionization*. Ionización por Electro spray

f: fuerte

FAB: del inglés *Fast Atom Bombardment*. Bombardeo con Átomos Rápidos

FT-IR: del inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Infrarrojo de Transformada de Fourier

GAMESS: del inglés *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*. Sistema General de Estructura Electrónica de Átomos y Moléculas

GLA: del inglés *Gamma-Linolenic Acid*. Ácido gamma-linolénico

h: hombro

Hhpp: 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

HOPG: del inglés *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*. Grafito Piroclítico Altamente Ordenado

hpp: 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2 α]pirimidina

I: del inglés *Isotropic liquid*. Líquido isotrópico

IR: infrarrojo

IUPAC: del inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

L: ligando

LC: del inglés *Liquid Crystal*. Cristal Líquido

L.D.: límite de detección

m: media

m: multiplete

MALDI: del inglés *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*.
Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz

máx: máximo

mnt: maleatonitriloditiolato

MO: del inglés *Molecular Orbitals*. Orbitales Moleculares

MOF: del inglés *Metal Organic Framework*.

MW: del inglés *Microwave*. Microondas

m-NBA: *m*-nitrobencilalcohol

NIR: del inglés *Near Infrared*. Infrarrojo Cercano

nitme: 2,4,4,5,5-pentametil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-oxil-3-N-oxido

nitet: 2-etil-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-oxil-3-N-oxido

pnz: fenazina

ppm: partes por millón

py: piridina

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

rpm: revoluciones por minuto

Rto: rendimiento

s: simétrica

s: singlete

SEM: del inglés *Scanning Electron Microscopy*. Microscopía Electrónica de Barrido

SIdI: Servicio Interdepartamental de Investigación

SQUID: del inglés *Superconducting Quantum Interference Device*. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica.

ST: solvotermal

SWNTs: del inglés *Single Walled Nanotubes*: Nanotubos Monocapa

t: triplete

TCNQ: 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano

TEM: del inglés *Transmission Electron Microscopy*. Microscopía Electrónica de Transmisión

tempo: 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil

TGA: del inglés *Thermal Gravimetric Analysis*. Análisis Termogravimétrico

THF: tetrahidrofurano

TIP: del inglés *Temperature Independent Paramagnetism*. Paramagnetismo Independiente de la Temperatura

TPP: meso-[tetrakis-(fenil)]porfirina

TOF: del inglés *Time Of Flight*. Tiempo de vuelo

u.a.: unidades arbitrarias

UCM: Universidad Complutense de Madrid

UV: Ultravioleta

VIS: Visible

XPS: del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X.

ZFC: del inglés *Zero Field Cooling*. Enfriamiento sin campo magnético aplicado

ZFS: del inglés *Zero Field Splitting*. Desdoblamiento a campo cero

ÍNDICE	
I. ABSTRACT.....	1
II. INTRODUCTION	9
A. Dinuclear coordination compounds	11
1. Diruthenium compounds.....	16
1.a. Ru ₂ ⁵⁺ compounds.....	17
1.b. Ru ₂ ⁴⁺ compounds	21
1.c. Ru ₂ ⁶⁺ compounds.....	23
B. Methods of synthesis.....	24
1. Microwave synthesis.....	26
2. Solvothermal synthesis	28
C. Magnetic properties of diruthenium compounds	28
1. Ru ₂ ⁵⁺ compounds	28
2. Ru ₂ ⁴⁺ compounds	33
D. Applications	33
1. One dimensional chain polymers to conductivity.....	34
2. Liquid crystals.....	34
3. Biological applications.....	34
4. Catalytic applications.....	35
5. Other applications	35
III. OBJETIVOS.....	37
IV. PARTE EXPERIMENTAL	43
A. Métodos de síntesis	45
1. Síntesis convencional.....	45
2. Síntesis solvotermal asistida por microondas	45
3. Síntesis solvotermal	45
B. Técnicas empleadas.....	47
1. Análisis elemental	47
2. Espectroscopia infrarroja	47
3. Espectroscopia electrónica.....	47
4. Espectrometría de masas.....	47
5. Análisis termogravimétrico.....	48
6. Difracción de Rayos X de monocristal	48
7. Difracción de Rayos X de polvo	49
8. Magnetismo.....	49
9. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	49

10. Conductividad eléctrica.....	49
11. Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).....	50
12. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	50
13. Cálculos teóricos DFT	50
14. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS).....	51
C. Síntesis	52
1. Síntesis de los compuestos de partida	52
1.a. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$	52
1.b. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$	52
1.c. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$	53
1.d. Síntesis de $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	53
1.e. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$	53
2. Síntesis de carboxilato complejos	54
2.a. Síntesis de carboxilatos de Ru_2^{5+}	54
2.a.1. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (1)	54
2.a.2. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (2)	55
2.a.3. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (3)	56
2.a.4. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (4a)	56
2.a.5. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{EtOH})]$ (4b).....	57
2.a.6. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]$ (4c)	58
2.a.7. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (5).....	58
2.a.8. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (6)	59
2.a.9. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (7)	59
2.a.10. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{-}3,4,5\text{-(OMe)}_3)_4]_n$ (8)	60
2.a.11. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(9\text{-atc})_4]_n$ (9)	61
2.a.12. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (10)	62
2.a.13. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (11)	64
2.a.14. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (12)	64
2.a.15. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (13)	65
2.a.16. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (14).....	65
2.a.17. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (15).....	66
2.a.18. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (16).....	67
2.a.19. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (17).....	68
2.b. Síntesis de carboxilatos de Ru(II)-Ru(II).....	68

2.b.1. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4(\text{EtOH})_2]$ (18)	68
2.b.2. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (19)	69
2.b.3. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4(\text{EtOH})_2]$ (20)	69
2.b.4. Síntesis de $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (21)	70
3. Síntesis de amidato complejos	71
3.a. Síntesis de amidatos de Ru_2^{5+}	71
3.a.1. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (22)	71
3.a.2. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (23)	72
3.a.3. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (24)	72
3.a.4. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (25)	73
3.a.5. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (26)	73
3.a.6. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (27)	74
3.a.7. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (28)	74
3.a.8. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (29)	75
3.a.9. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (30)	76
3.a.10. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (31)	76
3.a.11. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (32)	77
3.a.12. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (33)	77
3.a.13. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (34)	78
3.a.14. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (35)	78
3.a.15. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (36)	79
3.a.16. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (37)	80
3.a.17. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (38)	80
3.a.18. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (39)	81
3.a.19. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (40)	81
3.a.20. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (41)	82
3.a.21. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (42)	82
3.a.22. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ (43)	83
3.a.23. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (44)	83
3.b. Síntesis de monómeros de Ru(II)	84
3.b.1. Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (45)	84
3.b.2. Síntesis de $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (46)	85
3.b.3. Síntesis de $[\text{RuI}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (47)	86
4. Síntesis de compuestos con Hhpp	86
4.a. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\text{hpp})_4]$ (48)	86
4.b. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\text{hpp})_4]$ (49)	87

4.c. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{N}_3)_2(\text{hpp})_4]$ (50)	87
4.d. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{CN})_2(\text{hpp})_4]$ (51).....	88
4.e. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{OCN})_2(\text{hpp})_4]$ (52).....	89
4.f. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{SCN})_2(\text{hpp})_4]$ (53).....	89
5. Síntesis de compuestos de dirrutenio con gadolinio	89
5.a. Síntesis de $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (54).....	89
5.b. Síntesis de $\text{H}_3[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_3$ (55).....	90
D. Preparación de muestras para AFM	91
E. Funcionalización de nanotubos de carbono	92
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
A. Carboxilato complejos	95
1. Aspectos sintéticos	95
2. Propiedades espectroscópicas	102
3. Propiedades magnéticas	109
3.a. Compuestos de Ru_2^{5+}	109
3.b. Compuestos de Ru_2^{4+}	113
4. Estudio estructural por difracción de rayos X	118
4.a. Compuestos de Ru_2^{5+}	118
4.b. Compuestos de Ru_2^{4+}	129
B. Amidato complejos	134
1. Aspectos sintéticos	134
2. Propiedades espectroscópicas	139
3. Propiedades magnéticas	146
4. Estudio estructural por difracción de rayos X.....	154
5. Caracterización estructural de los compuestos $[\text{RuX}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]$	168
C. Otros estudios.....	173
1. Medidas de conductividad eléctrica.....	173
2. Estudios por Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).....	175
3. Funcionalización de nanotubos.....	180
4. Cálculos teóricos	183
5. Espectroscopia de Emisión de Rayos X (XPS).....	186
D. Compuestos con Hhpp	192
1. Aspectos sintéticos	192
2. Propiedades espectroscópicas	193
3. Propiedades magnéticas	196

4.	Estudio estructural por difracción de rayos X.....	198
E.	Compuestos heterometálicos dirrutenio/gadolinio.....	200
1.	Aspectos sintéticos	200
2.	Estudio estructural por difracción de rayos X.....	201
VI.	CONCLUSIONS	211
VII.	BIBLIOGRAFÍA	215
VIII.	ANEXOS	227
A.	Datos cristalográficos.....	229
B.	Datos magnéticos	273

I. ABSTRACT

The synthesis, structure, bonding and reactivity of *paddlewheel* complexes of transition metal have been extensively investigated. In particular, the chemistry of halotetracarboxylatodiruthenium(II,III) complexes has been studied due to their interesting magnetic and electronic properties.

Recently, the potential uses of this type of diruthenium complexes in molecular materials and nanochemistry have led to renewed interest. The development of synthetic tools to allow the control of the formation of desired architectures on the nanometer scale is an important challenge in the field of nanotechnology. Other important factors are the good stability of these complexes and their ability to self-assemble to yield supramolecular structures. In this sense, the formation and isolation of diruthenium complexes with equatorial ligands such as carboxylate $[\text{O}_2\text{CR}]^-$ or formamidinate $[\text{NRCHNR}]^-$ are well developed. Thereby, the easy replacement of the acetate group in $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ by other carboxylate or formamidinate ligands allows the design of different supramolecular structures using $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n^+$ or $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NRCHNR})_4]^+$ cations and a large variety of anions as building blocks. Moreover, the change in the nature of the R substituent and the choice of solvent used in the synthesis of these complexes contribute to the design of the resulting reaction products and can give rise, for example, to either molecular or polymeric complexes. Tetraamidato complexes $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCR})_4]$ have analogous structure and similar magnetic properties than the corresponding carboxylato compounds. However, they have been little studied. This is due to the fact that the interchange reaction of acetate ligands in $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ by amidate groups cannot be carried out under mild reaction conditions, in contrast to the substitution reactions by carboxylate or formamidinate groups.

Thus, the first chloridotetraamidatodiruthenium complexes were obtained by the reaction of $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ with melted amide ligands. Using this experimental method, some amidato complexes have been prepared, but only the crystal structure of two polymeric complexes $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl-}i{p}\text{-C}_6\text{H}_4$) have been published. The use of 2-methoxyethanol as a solvent allows the preparation of this type of complexes, but since the reaction product is insoluble in this solvent, this procedure cannot lead to single crystals. Few structures of cationic complexes containing $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCR})_4]^+$ units have been published, and very recently, it has been reported the preparation, crystal structure and activity as oxygenation catalysts of two new amidato complexes with a useful synthetic procedure for the preparation of soluble chloridotetraamidatodiruthenium complexes using toluene as a solvent. In

any case, the number of articles concerning the study of this type of complexes in the literature is scarce.

Recently, our group has proved that the solvothermal and microwave activation as a synthetic method can be very effective in the substitution process of acetate ligands in $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ by N,N-donor groups (triazenide, formamidinate or guanidinate ligands). In many cases, the experimental conditions allowed to obtain better yields and more environmentally friendly reaction conditions than the ones reported using other conventional synthetic methods.

Apart from Ru_2^{5+} complexes, the most common core, diruthenium complexes exist in other formal oxidation states: Ru_2^{4+} and Ru_2^{6+} . All of them are stabilized by different ligands. Thus, the work of this thesis is based on obtaining diruthenium compounds with several oxidation states. These complexes have different equatorial aromatic ligands and different axial ligands, as halogen or pseudohalogen.

All of this affects the compounds characteristics as follows:

- Structural properties: Ru_2^{5+} compounds show mainly zigzag chains; Ru_2^{4+} and Ru_2^{6+} complexes show mainly discrete dinuclear molecules. Structural study of these complexes supports that slight changes in the equatorial ligand lead to different solid-state arrangements, obtaining linear chains, zigzag chains or discrete dinuclear molecules.
- Magnetic properties: All dimetallic compounds show a paramagnetic behavior corresponding to 3 unpaired electrons in Ru_2^{5+} , and 2 unpaired electrons in Ru_2^{4+} and Ru_2^{6+} . Moreover, compounds having linear chains have higher antiferromagnetic coupling than the species forming zigzag chains.
- Electronic properties: The study of these properties is necessary to evaluate the electronic transitions in each compound and assess the influence of equatorial and axial ligands.
- Conductivity: Electrical conductivity measurements are consistent with the order of orbital overlap, giving the highest value for the compound with iodine as axial ligand.

In addition, several measurements have been carried out using AFM, SEM, TEM or XPS, and also theoretical calculations have been developed to study the stability of different possible arrangements.

The properties studied allow comparison between the compounds and provide valuable knowledge and information on ruthenium-ruthenium chemistry.

As a result of this project, the following papers have been published. However, several other manuscripts are still under preparation.

Comparative study of different methods for the preparation of tetraamidato- and tetracarboxylatodiruthenium compounds. Structural and magnetic characterization.

Dalton Trans., 2012, **41**, 11866-11874

Patricia Delgado, Rodrigo González-Prieto, Reyes Jiménez-Aparicio, Josefina Perles, José L. Priego and Rosario M. Torres.

Abstract: Solvothermal and microwave assisted synthesis were used as green and very useful alternative methods to obtain new chloridotetraamidatodiruthenium compounds, $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$ [R = Me-*o*-C₆H₄ (**1**), Me-*m*-C₆H₄ (**2**), Me-*p*-C₆H₄ (**3**)]. The analogous tetracarboxylato complexes $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$ [R = Me-*o*-C₆H₄ (**4**), Me-*m*-C₆H₄ (**5**), Me-*p*-C₆H₄ (**6**)] have also been obtained. These synthetic methods allow the use of greener solvents like water or ethanol. Moreover, solvothermal synthesis permits the direct crystallization of the desired complexes, which are extremely insoluble in common solvents, during the synthetic process. Therefore, the crystal structure of all of them has been established using single crystal X-ray diffraction. Complex **1** shows a Ru-Cl-Ru angle of 180° and constitutes the first example of a chloridotetraamidatodiruthenium derivative displaying linear chains in the solid state. In contrast, complexes **2-0.5EtOH**, and **3-6** show polymeric arrangements with the diruthenium units linked by chloride ligands, forming zigzag chains with Ru-Cl-Ru angles ranging between 117.03(6) and 121.45(3)°. All of the complexes show magnetic moments at room temperature corresponding to three unpaired electrons in agreement with the $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ ground-state configuration, which indicates a similar magnetic behavior in amidato and carboxylato derivatives. In the linear arrangement of complex **1** there is a better

magnetic communication between diruthenium units (antiferromagnetic coupling, $zJ = -10.5$ or -8.7 cm^{-1}) than the one observed in the zigzag **2-6** complexes ($zJ = -1.23$ to -5.75 cm^{-1}).

Structural, magnetic and electrical properties of one-dimensional tetraamidatodiruthenium compounds.

Dalton Trans., 2014, **43**, 3227-3237

Patricia Delgado-Martínez, Rodrigo González-Prieto, Carlos J. Gómez-García, Reyes Jiménez-Aparicio, José L. Priego and M. Rosario Torres.

Abstract: The first bromo and iodo tetraamidatodiruthenium compounds of the type $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$ [$\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = o\text{-Me}$ (**1**), $m\text{-Me}$ (**2**), $p\text{-Me}$ (**3**); $\text{X} = \text{I}$, $\text{R} = o\text{-Me}$ (**4**), $m\text{-Me}$ (**5**), $p\text{-Me}$ (**6**)] have been prepared using solvothermal or microwave activation procedures. In these reactions ethanol or methanol as solvents have been used to make the synthesis procedures more environment-friendly. Solvothermal synthesis has allowed us to isolate single crystals of these extremely insoluble compounds and the crystal structures of all of them have been determined using single crystal X-ray diffraction. The change of the bridging halide ligand permits us to discuss the properties of these complexes on the basis of their structure. Complex **1** shows a Ru-Br-Ru angle of 180.0° whereas in complexes **2-6** the Ru-X-Ru angle varies from $110.16(2)$ to $115.39(4)^\circ$. In all compounds the ruthenium atom has a *cis*- RuN_2O_2 environment except in compound **1** that shows a positional disorder of N and O atoms. The bromide complex **1** shows a linear arrangement of the *paddlewheel* units in the resulting 1D coordination polymer. The fit of the magnetic data indicates that these compounds have non-negligible values of zero-field splitting with D values ranging from 41.10 to 60.10 cm^{-1} and antiferromagnetic coupling constants from 0.00 to -4.13 cm^{-1} . Compound **1** is the first linear *paddlewheel* diruthenium compound that does not show a maximum in the representation of the magnetic susceptibility towards temperature. The electrical conductivity measurements in the temperature range $300\text{-}400 \text{ K}$ of compounds **1**, **4** and $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**7**) show that these compounds present semiconducting behaviors with conductivity values at 400 K in the range $0.3\text{-}3.0 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ for the Cl derivative (**7**), $7\text{-}18 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ for the Br derivative (**1**) and

$27-68 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ for the I derivative (**4**) with average values of 1.4×10^{-8} , 13×10^{-8} and $47 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, respectively.

Synthesis of $\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-R})_4$ ($R = o\text{-Me}$, $m\text{-Me}$, $p\text{-Me}$) Using Microwave Activation: Structural and Magnetic Properties.

Inorganics, 2014, **2**, 524-536

Special Issue on *Inorganic Synthesis Assisted by Microwave Heating*

Patricia Delgado-Martínez, Alejandra Elvira-Bravo, Rodrigo González-Prieto, José L. Priego, Reyes Jiménez-Aparicio and M. Rosario Torres.

Abstract: New bromidotetracarboxylatodiruthenium(II,III) compounds of the type $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$ [$R = o\text{-Me}$ (**1**), $m\text{-Me}$ (**2**), $p\text{-Me}$ (**3**)] have been prepared using microwave-assisted methods. Syntheses by means of solvothermal and conventional activations have also been carried out to compare different preparation methods. The crystal structure determination of complexes **1-3** is also described. All compounds display a typical carboxylate-bridged *paddlewheel*-type structure with the metal atoms connected by four bridging carboxylate ligands. The axial bromide ligands connect the dimetallic units giving one-dimensional zigzag chains. The magnetic properties of all compounds have also been analyzed. Weak antiferromagnetic intermolecular interactions mediated by the bromide ligands and an appreciable zero field splitting are calculated in the fits of the magnetic data of these complexes.

Microwave and solvothermal methods for the synthesis of nickel and ruthenium complexes with 9-anthracene carboxylate ligand.

Inorganica Chimica Acta, 2015, **424**, 176-185

Special Issue dedicated to *Metal-Metal Bonded Compounds and Metal Clusters*

Miguel Cortijo, Patricia Delgado-Martínez, Rodrigo González-Prieto, Santiago Herrero, Reyes Jiménez-Aparicio, Josefina Perles, José L. Priego, M.R. Torres.

Abstract: Microwave and solvothermal activation processes have been explored as tools for the preparation of various nickel and ruthenium complexes. Different reaction conditions are tested using ethanol or water as solvents. Three nickel derivatives, $[\text{Ni}(\text{9-atc})_2(\text{OH}_2)_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**1**), $[\text{Ni}_2(\text{9-atc})_4(\text{OH}_2)(\text{py})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**· $2\text{H}_2\text{O}$), and $[\text{Ni}_2(\text{9-atc})_4(\text{py})_2]$ (**3**), and two diruthenium compounds, $\{[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{9-atc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) and $[\text{Ru}_2(\text{9-atc})_4(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**5**), are obtained. The crystal structure determination of complexes **1-3** and **5** is also described. Compound **1** displays a 1D extended supramolecular structure with hydrogen bonds involving crystallization solvent molecules. Compound **2** is dimetallic, and both nickel centers show an octahedral coordination environment, whereas complexes **3** and **5** display a typical carboxylate-bridged *paddlewheel*-type structure with two metal atoms connected by four bridging carboxylate ligands. All compounds show weak antiferromagnetic interactions except **3**, where a strong intra-dimer antiferromagnetic coupling is observed. Compound **4** also shows a strong zero field splitting.

II. INTRODUCTION

A. DINUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS

Before 1963, the chemistry of the transition metal was based in the concept of a single metal ion surrounded by a set of ligands. Alfred Werner and Sophus M. Jørgensen were the chemists who mainly developed one-center coordination chemistry. After them there was an enormous development and refinement of this central concept. Werner also recognized the existence of polynuclear complexes. The properties of these compounds were entirely explained in terms of the individual metal atoms and the local sets of metal-ligand bonds⁽¹⁻³⁾ and therefore the direct metal-metal bond was not considered.

It was not until that year, when the attention was effectively focused on the chemistry of compounds with direct metal-to-metal bonds, non-Wernerian coordination compounds. It was observed at about the same time in two different laboratories that ReCl_4^- actually contains triangular Re_3 group in which the Re-Re distances are much shorter than those in metallic rhenium.^(4, 5) That work played a crucial role in transition metal chemistry, because it was the first explicit recognition of direct M-M bonds and their strength. In September 1964, the first quadruple bond between rhenium atoms $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ was discovered and explained.⁽⁶⁻⁹⁾ Although the same compound was reported in 1954 by Russian researchers, Cotton was the first to give a detailed explanation of the structure and bonding of this complex.

After the recognition of the existence of multiple bonds⁽⁶⁾ in $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, initial work on other elements began leading to presumably quadruple bonds between d^4 -ions of the second and third row transition elements.

Today, the concept of quadruple bonds is no longer novel, but it is important to note that fifty years ago, quadruple bonds were totally unknown.

To understand the electronic structure of metal-metal multiple bonds, it is necessary to give a qualitative overview. A quadruple bond only occurs with transition metals, because d orbitals are required. When two metal atoms approach to each other, five nonzero overlaps between pairs of d -orbitals of the two atoms are possible because of the symmetry properties. For example, the overlap of the two dz^2 -orbitals originates to a σ -bonding and σ^* antibonding orbitals. π -bonding orbitals are formed by overlap of $dxz+dxz$ and $dyz+dyz$ orbitals. These are equivalent, but orthogonal and, hence, constitute a degenerate pair. The last ones are the δ -bonding and δ^* -antibonding orbitals which are formed by combinations of $dxy-dxy$ orbitals. The

remaining pair dx^2-y^2 orbital on each metal atom, can also overlap to form δ -bonding and δ^* -antibonding combinations. In fact, in 2005, the first structure with quintuple bond was obtained⁽¹⁰⁾ (Figure 2.1). However, qualitative analysis and calculations showed that each of the dx^2-y^2 orbitals is frequently used to form *paddlewheel* structure, and interact with the set of four ligands on its own metal atom. In this way, dx^2-y^2 orbitals make a strong contribution to metal-ligand bonding but have very little to do with M-M bonding.

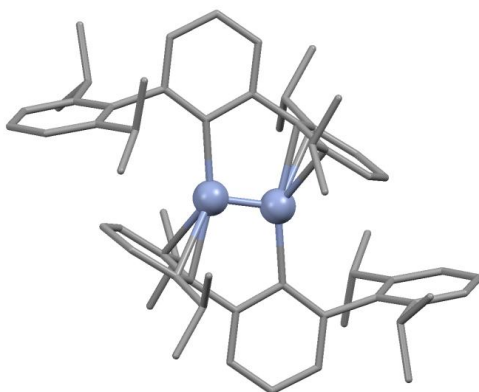


Figure 2.1. Structure of $[\text{CrC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CHMe}_2)_2)_2]_2$.⁽¹⁰⁾

The metal-metal bond order in dinuclear compounds of transition elements is characterized mainly by the nature of the metal and its oxidation state. The quadruple M-M bond (Figure 2.2) is assigned to compounds with (d^4-d^4) core and $\sigma^2\pi^4\delta^2$ electron configuration. However, if one of the metal ions has more than four d -electrons, the molecular orbitals in the complex are partially filled, being antibonding with respect to the metal-metal bond. Hence, the bond order decreases in comparison to a maximum value of 4. Similarly, when the metal has less than four d electrons, the bond order can be reduced until 0.5.

Using the basic Hückel concept, namely, that MO energies are proportional to overlap integrals, at least for similar types of orbitals, these orbitals are ordered in energy as follows, beginning from the most stable: $\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*$.

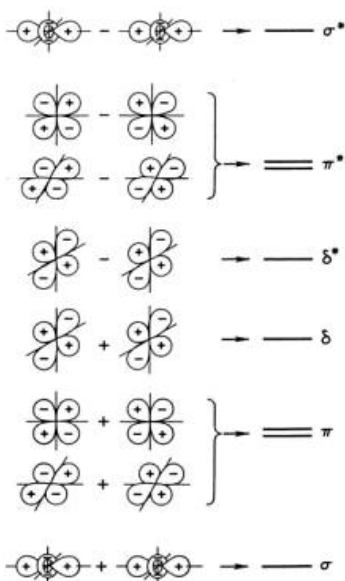


Figure 2.2. Diagram of the overlaps of d -orbitals and the resulting levels in the formation of M-M multiple bonds in a X_4M-MX_4 structure.⁽¹¹⁾

The $\sigma^2\pi^4\delta^2$ electron configuration of a quadruple bond implies its extreme shortness and the δ orbitals impose an eclipsed configuration. The $\sigma^2\pi^4$ part of the bond is not sensitive to the angle of internal rotation. The δ component of the bond is markedly angle sensitive, depending on rotation of the angle that opposes the tendency of nonbonded repulsions to favor a staggered conformation. Thus, only torsion angles until 20° have been observed in quadruply bonded compounds.⁽¹¹⁾

In this type of complexes, bond orders may vary between $\frac{1}{2}$ and 4, in steps of $\frac{1}{2}$. All bond orders, except 4, can result in two ways: those to the left of 4 may be called “electron-poor” and those to the right of 4 may be called “electron-rich”.

The most common oxidation states for the M_2^{n+} units in *paddlewheel* complexes correspond to n values of 4, 5 and 6 although a few electrochemical studies⁽¹¹⁾ have shown values outside that range. Compounds with values outside this range are difficult to find as oxidation numbers of less than 2+ are not common in transition metal chemistry, except with π -acid ligands which generally do not occur in *paddlewheel* complexes. For values of n greater than 6, it is thought that the decrease in the size of the ion with increasing oxidation number would weaken the overlap in the metal-metal bond severely due to interatomic repulsions.

As mentioned above, *paddlewheel* complexes are normally in 4 to 6 oxidation states for the M_2^{n+} units. *Paddlewheel* compounds have four bidentate, three-atom ligands that bridge the metal atoms (e.g. carboxylates, amidates and many other ligands that occur in such structure).⁽¹¹⁾ A *paddlewheel* molecule may have 0, 1 or 2 axial ligands (Figure 2.3).

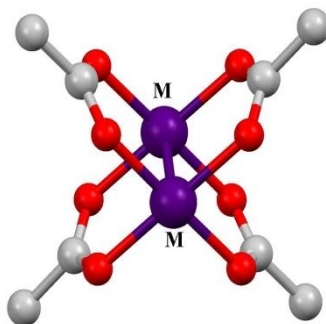


Figure 2.3. Structure of *paddlewheel* of a dimetallic tetracarboxylate without axial ligands.

Several ligands present in *paddlewheel* structure are unsymmetrical. This opens the possibility of obtaining regioisomers, as it will be discussed below.

In general, these complexes form polymeric or chain-like structures in the solid state. Such rearrangements are obtained in different ways: the first one, by linking dimetal units through axial linkers; the second one, by linking dimetal units through equatorial linkers; the third one, by linking dimetal units through the equatorial donor oxygen atom of one unit which is also bonded to the axial position of the neighbor dimetal unit; and the last one, by making extended metal atom chains with direct metal-metal interactions.

Many compounds of this kind are formed by those dimetal units that tend to bind axial ligands most strongly, particularly Cr_2^{4+} ⁽¹²⁾, $Ru_2^{5+,6+}$ ⁽¹³⁾ and Rh_2^{4+} ⁽¹⁴⁾.

Molecules with linear chains from three to eleven metal atoms, wrapped with four polydentate ligands, are known for Cr, Co, Ni, Cu, Ru and Rh.⁽¹⁵⁾

The synthesis, structure, bonding, and reactivity of *paddlewheel* complexes of transition metal have been extensively investigated.⁽¹⁶⁾

The table below shows the most usual oxidation states of transition metals which can form dimetallic cores.

H																								He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg														

V_2^{4+}	Cr_2^{4+}	-	$Fe_2^{3+,(4+)}$	$Co_2^{3+,4+}$	-
$Nb_2^{4+,(6+,8+)}$	Mo_2^{4+}	$Tc_2^{5+,6+,(4+)}$	$Ru_2^{5+,(4+,6+)}$	$Rh_2^{4+,(5+,6+)}$	Pd_2^{6+}
-	$W_2^{4+,(5+,6+)}$	$Re_2^{6+,(4+,5+)}$	$Os_2^{5+,6+}$	$Ir_2^{4+,5+,6+}$	Pt_2^{6+}

Table 2.1. Periodic table and table highlighting the oxidation states of transition metals of group 5 to 10. The most common and stable oxidation states are out of brackets.

One generalization that clearly emerges from those tables is that in the formation of dinuclear species, higher oxidation states are favored for the third transition series as compared to the second and the first one. This can be explained by the variation of the ionization energies according to the relativistic effects.

Particularly in the formation of short M-M multiple bonds it is of major importance that the third row elements, which follow the lanthanides, have very dense and relatively incompressible cores inside their valence-shell regions. The main consequence of the difference in core densities is that M-M bond lengths are strongly affected, compared to the metal-ligand bond lengths.

The most common and stable complexes in the majority of dinuclear coordination compounds formed by transition metals are those with M_2^{4+} or M_2^{6+} . Considering the stability and the amount of compounds, it can be said that ruthenium is the only element which form stable *paddlewheel* complexes with averaged valence (Ru_2^{5+}). This unusual stability produces interesting and unique magnetic properties. Compounds with other two formal oxidation states, Ru_2^{4+} or Ru_2^{6+} , have been also isolated⁽¹⁷⁻²²⁾ and they also present important magnetic properties.

In other words, the study of ruthenium complexes in their different oxidation states provides variety in the behavior of their properties, especially, magnetic.

1. Diruthenium compounds

A very large number of Ru₂ complexes adopt the above mentioned *paddlewheel* structure.⁽¹³⁾ Complexes with this framework have been isolated in three different formal oxidation states: Ru₂⁴⁺, Ru₂⁵⁺ and Ru₂⁶⁺. The most common being the Ru₂⁵⁺ core with two equivalent atoms. For this reason, it is preferable to refer to these as averaged-valence complexes rather than mixed-valent derivatives.

As it will be discussed below, the different oxidation states are stabilized by ligands of different nature. For example, reduced Ru₂(II) compounds bind preferably to O,O-donor ligands; oxidized Ru₂(III) complexes prefer N,N-donor ligands. However, in Ru₂(II,III) compounds, it is possible to find O-O-, N-N- or O-N-donor ligands.

Value of n in Ru ₂ ⁿ⁺ core	Electronic configuration	Symmetry label
5	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^*$	² E _g
5	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^* \delta^*$	² B _{1u}
5	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*3}$	² E _g
4	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^{*2}$	³ A _{2g}
4	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^* \delta^*$	³ E _u
4	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*4}$	¹ A _{1g}
6	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^*$	¹ A _{1g}
6	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^*$	³ E _u
6	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*2}$	³ A _{2g}
6	$\sigma^2 \pi^4 \delta \pi^* \delta^* \delta^*$ ^a	⁵ T _{2g}

^a Compound K₂[Ru₂(SO₄)₄(H₂O)₂] synthesized by Cotton.⁽²³⁾ This complex shows an exception in the electronic configuration.

Table 2.2. Possible choices for the electronic configuration and spin degeneracies for Ru₂ⁿ⁺ complexes, assuming that the δ^* and π^* orbitals are nearly degenerate.⁽²⁴⁾

The electronic structures of these compounds are non-trivial because of the uncertain order and even near degeneracy of the δ^* and π^* orbitals. Eleven electrons are occupying the metal-based molecular orbitals of the Ru₂⁵⁺ core, eight of those are in the lower four MOs, namely as the partial configuration $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$. On the assumption that the δ^* and π^* orbitals may differ little in energy, three possible choices for the ground state electronic configuration, which may have different spin degeneracies, are possible as it can be seen in Table 2.2. Such variability is also possible for Ru₂⁴⁺ and Ru₂⁶⁺ species.⁽²⁴⁾

Nowadays, the potential uses of diruthenium complexes in molecular materials, nanochemistry or as antineoplastic agents have led to renewed interest.⁽²⁵⁻³⁰⁾

1.a. Ru₂⁵⁺ compounds

The synthesis of the first diruthenium tetracarboxylate compound was reported in 1966 by Stephenson and Wilkinson.⁽³¹⁾ They obtained the mixed-valent [Ru₂Cl(μ-O₂CR)₄] compounds, with R = Me, Et or Prⁿ, by refluxing RuCl₃·3H₂O in the appropriate carboxylic acid / acid anhydride mixtures. This synthesis was improved in 1973 by Wilkinson's group⁽³²⁾ by the addition of LiCl and oxygen to the reaction mixture. This gave a yield of 80% or greater and is the method still used these days.

Ru₂⁵⁺ complexes are the majority of this kind of compounds. Other Ru₂⁵⁺ tetracarboxylates can be obtained⁽³³⁾ by simply refluxing the [Ru₂Cl(μ-O₂CMe)₄] complex in a solvent as MeOH/H₂O or methanol containing the desired carboxylic acid. These derivatives have been extensively studied because they present attractive magnetic and electronic properties.^(34, 35)

The stability of the aforementioned oxidation state can be attributed to the half-filled highest occupied molecular orbitals, due to the nearly degeneracy of the π* and δ* molecular orbitals, which give rise to an electronic configuration with three unpaired electrons (π*δ*)³.

Carboxylate complexes

The first described crystal structure was [Ru₂Cl(μ-O₂CPrⁿ)₄] in 1969 by Cotton and co-workers.⁽³⁶⁾ This provided the first evidence of the existence of a strong Ru-Ru bond, with a bond order of 2.5 and a short Ru-Ru distance of 2.281(4) Å. The compound exhibits a polymeric structure in which Ru₂⁵⁺ units are bridged by four butyrate ligands and linked by Cl⁻ ions into an infinite zigzag chain.

Ru₂⁵⁺ tetracarboxylates [Ru₂X(μ-O₂CR)₄] may exhibit different arrangement in the solid state (Figure 2.4). Polymeric chain structures, linear^(37, 38) or bent⁽³⁹⁻⁴³⁾, are the most common, but not the only ones. Some Ru₂⁵⁺ tetracarboxylates present non-polymeric structures. The general formula in this case is [Ru₂X(μ-O₂CR)₄L]_n,⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾ where X is a halide ion and L is a neutral ligand. Both are axially coordinated to the Ru₂⁵⁺ unit. Another type of non-polymeric structure is the diadduct, [Ru₂(μ-O₂CR)₄L₂]Y,^(37, 47, 48) which can be synthesized from the [Ru₂Cl(μ-O₂CR)₄] compounds by removing Cl⁻ as AgCl, leaving the axial positions free to coordinate

the ligand L. Moreover, the discrete anionic and cationic units are also a structural possibility.^(49, 50)

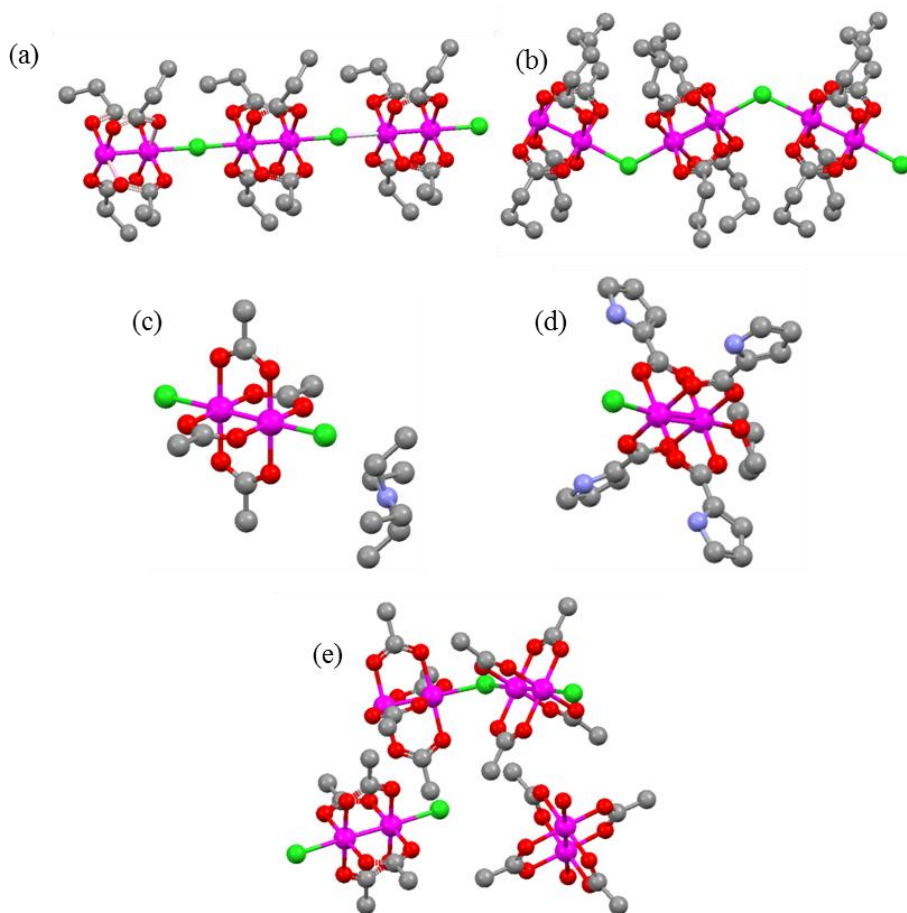


Figure 2.4. Different arrangement in solid state or Ru_2^{5+} tetracarboxylates. (a) Linear chain. (b) Zigzag chain. (c) Diadducts. (d) Non-polymeric compound with $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}]$ general formula. (e) Discrete anionic and cationic units.

The electronic configuration $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^*$ usual in other dimetallic complexes is not presented in these complexes. Therefore, the magnetic properties have a particular interest due to the unusually high magnetic moment. In this case, the π^* and δ^* molecular orbital levels are very close in energy (almost degenerate), regardless of the identity of the axial ligands and the use of a spin restricted or spin-unrestricted model, resulting in to the electronic configuration $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ (Figure 2.5).⁽⁵¹⁾

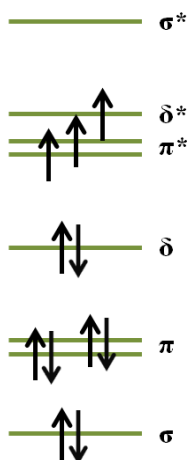


Figure 2.5. Molecular orbital energies of Ru_2^{5+} tetracarboxylates.

Norman and co-workers⁽⁵¹⁾ assigned the bands in the electronic and resonance Raman spectra based on this electronic structure.

Amidate complexes

Ru_2^{5+} tetraamidates $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]$ have been less studied than the analogous carboxylate compounds. This is due to the fact that the interchange reaction of acetate ligands in $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ by amidate groups cannot be carried out under mild reaction conditions, in contrast to the substitution reactions by carboxylate or formamidinate groups.

Thus, the first chloridotetraamidatodiruthenium complexes were obtained by the reaction of $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ with melted amide ligands.⁽⁵²⁾ Using this experimental method, some amidato complexes have been prepared,⁽⁵³⁻⁵⁷⁾ but only the structure of two polymeric complexes $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl-}p\text{-C}_6\text{H}_4$) have been published.^(54, 55) The use of 2-methoxyethanol as a solvent allows the preparation of this type of complexes when the product is insoluble in it, although this procedure cannot lead to single crystals.⁽⁵⁸⁾ A few structures of the cationic complexes containing $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCR})_4]^+$ units have been reported,⁽⁵⁷⁻⁶¹⁾ and very recently, Ren and col.⁽⁶²⁾ have also reported the preparation, crystal structure and activity as oxygenation catalysts of two new amidato complexes with a synthetic procedure only useful for the preparation of soluble chloridotetraamidatodiruthenium complexes in toluene as solvent. Despite the

properties, the number of articles concerning the study of this type of complexes in the literature is scarce.

Our research group has recently proved that the microwave activation as a synthetic method can be very effective in the substitution process of acetate ligands in $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]$ by N,N-donor groups (N,N-donor = triazenide, formamidinate or guanidinate ligands). In every case, the experimental conditions allowed to obtain better yields and more environmentally friendly reaction conditions than the ones reported using other conventional methods of synthesis.^(63, 64)

The use of asymmetric ligands such as amidates results in the existence of different isomers in terms of placement of such ligands. In these isomers, ligands can be coordinated to give three types of arrangements:

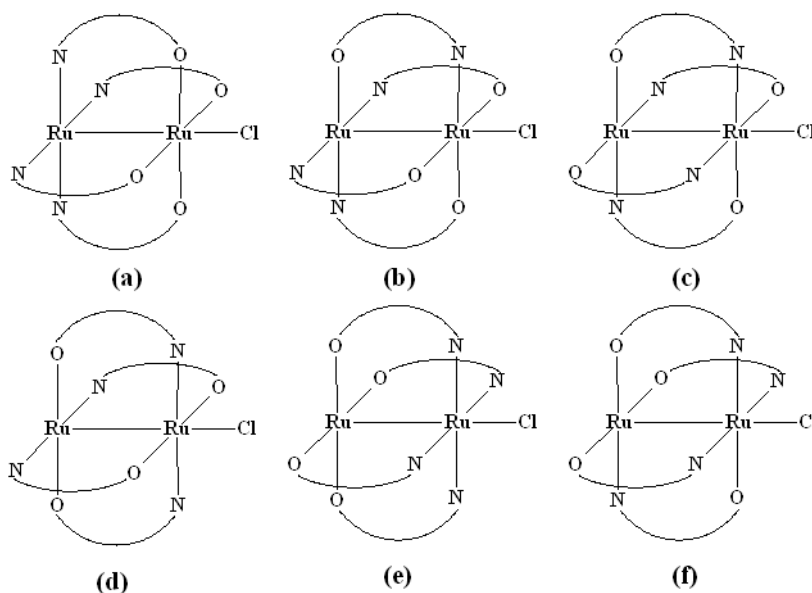


Figure 2.6. Different arrangements in which the amidate ligands may be coordinated to the dimetallic core.

- i) [4,0] in which one atom of each ruthenium dimeric unit is in a RuO_4 environment and the other one in a RuN_4 (Figures 2.6.a and 2.6.e).
- ii) [3,1] in which the ruthenium atoms are in a RuNO_3 and RuN_3O environments (Figures 2.6.b and 2.6.f).

- iii) [2,2] in which the two ruthenium atoms are in *cis*-RuO₂N₂ (Figure 2.6.c) or *trans*-RuO₂N₂ environments (Figure 2.6.d).

The six isomers are reduced to four (a), (b), (c) and (d) when forming polymer chains through the halogen atoms, because in these cases isomers (a) and (b) are identical to (e) and (f), respectively. Hitherto, only non-polar *cis*-(2,2) regioisomers have been isolated.

In the solid state they can exhibit two types of structures: polymeric similar to the analogous Ru₂⁵⁺ tetracarboxylates, in which the [Ru₂(μ-NHO₂C₂H₅)₄]⁺ units form infinite zigzag chains through axial Cl⁻ ions, and cationic discrete diadducts of the type [Ru₂(μ-NHO₂C₂H₅)₄L₂]Y (L = O⁻, or N-donor ligand; Y = BF₄⁻, ClO₄⁻, SbF₆⁻), in which the M-M distances are shorter than in the polymeric compounds.

The Ru-Ru bond distances in Ru₂⁵⁺ tetraamidates are similar to those for the Ru₂⁵⁺ tetracarboxylates so they exhibit a quarter state and the $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ electronic configuration.

1.b. Ru₂⁴⁺ compounds

Carboxylate complexes

The air-sensitive Ru₂(II) compounds proved somewhat more difficult to synthesize than the average-valence complexes. It was not until 1984 when Wilkinson and co-workers synthesized the first Ru₂⁴⁺ tetracarboxylate, the neutral adduct [Ru₂(μ-O₂CMe)₄(THF)₂] (Figure 2.7).⁽¹⁸⁾

Different routes were used in the synthesis: the addition of the Grignard reagent Me₃SiCH₂MgCl which acts as a one-electron reductant on the corresponding chlorotetracarboxylatodiruthenium,⁽¹⁸⁾ refluxing "blue solutions" of ruthenium in the presence of excess alkalimetal carboxylate^(20, 65) or heating at 70 °C in the presence of AgNO₃.⁽⁶⁶⁾ Although the mechanism of these reductions is not clear, in some cases it has been proposed that they proceed via a disproportionation pathway.

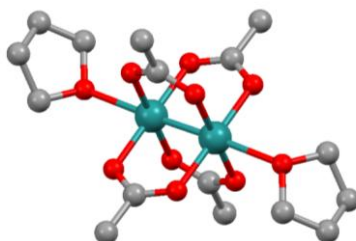


Figure 2.7. Structure of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{THF})_2]$.⁽¹⁸⁾

In our group, two new routes to synthesize reduced species were found, using Zn/Hg amalgam in the absence of oxygen or hydroquinone on the presence of triethylamine.^(67, 68)

The Ru_2^{4+} tetracarboxylates have a high affinity for axial coordination. In coordinating solvents they exist as discrete diadducts $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}_2]$, (S = solvent molecule). The same type of structure is maintained in the solid state. However, in non-coordinating solvents, interactions appear between the O atoms of the bridging carboxylate ligand of one molecule with the axial position of another molecule.^(69, 70)

In Ru_2^{4+} complexes, the Ru-Ru bond lengths are slightly longer than the observed in the analogous Ru_2^{5+} tetracarboxylate compounds.

Taking into account the electronic configuration of Ru_2^{5+} compounds, there is an additional electron in the Ru_2^{4+} complexes. Therefore, two electronic configurations are possible⁽⁷¹⁾ in this case: the first one, $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*2$ which shows a paramagnetic species with two unpaired electrons, and the second one, $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*4$, which shows a diamagnetic behavior.

Other compounds

There are other Ru_2^{4+} compounds with N,O-donor bridging ligands, specifically, with oxo- or aminopyridinate,^(19, 30, 72-76) formamidinate,⁽⁷⁷⁻⁸²⁾ triazenate⁽⁸³⁾ and naphthyridine^(84, 85) ligands but not with amidate ones until now.

1.c. Ru₂⁶⁺ compounds

Paddlewheel complexes having a Ru₂⁶⁺ core are relatively new. The preparation of *paddlewheel* diruthenium complexes with N,N-donor ligands usually requires drastic reaction conditions, such as fused ligands or high temperatures. As a result, the development of the chemistry of these complexes there are three possible electronic configurations, but two of them are more common. They depend on the orbital degeneration: $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}\delta^{*2}$ electronic configuration with two unpaired electrons, and $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*4}$ without unpaired electrons. The other possibility, which is unusual, show four unpaired electrons, so the electronic configuration would be $\sigma^2\pi^4\delta^1\pi^{*2}\delta^{*1}$.⁽²³⁾

Coordination complexes of bicyclic guanidines ligands receive increasing attention due to their diversity in coordination modes and flexible donor properties, which allows them to coordinate to a wide range of metal ions. The π -bond in this ligand permits the deslocalization of the negative charge across the N-C-N back bone leading to stable dimetallic complexes containing a variety of metal-metal bond orders. Moreover, their intriguing bifunctionality has found a useful application in organocatalysis, and also, a number of chiral guanidines have been developed enriching guanidine chemistry.

Therefore, the study of the oxidized species (Ru₂⁶⁺ core units) is focused in the ones containing the Hhpp moiety as an equatorial ligand, as it shows the ability to stabilize very high oxidation states of M₂ units.^(86, 87) The higher donor character of the equatorial ligand, the higher oxidation state in the final compound can be reached.

In 1996 Bear and col.⁽⁸⁸⁾ synthesized the first hpp diruthenium(III) complex [Ru₂Cl₂(hpp)₄] (where hpp = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinate ion) having two unpaired electrons. The synthesis was carried out heating to 150 °C under an argon atmosphere for 10 h. In this compound the coordination around each Ru atom is essentially octahedral with four hpp nitrogens forming the equatorial plane (Figure 2.8). The Ru-Ru bond distance is 2.321(1) Å and the corresponding Ru-Cl distance is 2.705(2) Å. This last lengthening is extraordinarily long compared to diruthenium complexes containing a single Cl⁻ axial ligand and this may be due to a significant *trans* influence in [Ru₂Cl₂(hpp)₄] which results in weak Ru-Cl interactions. The characterization of the structure was improved by Cotton *et al.*⁽²⁴⁾ in 2004.

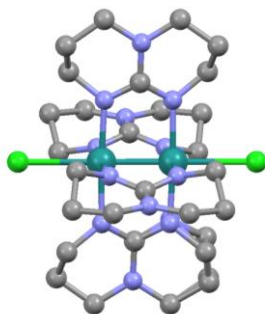


Figure 2.8. Structure of $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$.⁽⁸⁸⁾

The short M-M bond distance in this complex is not unusual considering the theoretically predicted bond order 3 for Ru_2^{6+} complexes. However, this happens when the species shows a paramagnetic behavior with two unpaired electrons, and not for the Ru_2^{6+} diamagnetic compounds.⁽²⁴⁾

Consequently, the M-M distance is going to be affected by the nature of the equatorial and axial ligands, as the Ru-Ru ligand bond angles.

The magnetic measurements confirm⁽²⁴⁾ that $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ is a paramagnetic species with two unpaired electrons, because the room temperature magnetic moment is $2.78 \mu_{\text{B}}$.

Due to the difficulties to obtain diruthenium(III) complexes, new and more environmentally friendly experimental procedures are convenient for the preparation of these compounds.

In 2011, Jiménez-Aparicio *et al.*⁽⁶⁴⁾ synthesized the complex $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ using a microwave method. From this point of view, microwave activation emerges as a friendly alternative because it promotes the total substitution of the acetate ligands by N,N-donor ligands (Hhpp in this case).

B. METHODS OF SYNTHESIS

During approximately two centuries chemical science has been practiced on an ever-increasing scale, it has enabled the production of a wide variety of goods that are valuable to humans. These include pharmaceuticals, that have improved health and extended life, fertilizers, that have greatly increased food productivity and

semiconductors, that have made possible computers and other electronic devices. Without the persistent efforts of chemists and the enormous productivity of the chemical industry, nothing approaching the high living standard of enjoyed in modern industrialized societies would be possible.⁽⁸⁹⁾

Now, it is obvious that chemical science must be turned away from emphasis upon the exploitation of limited resources and the production of increasing amounts of products that ultimately end up as waste. Chemical science must be directed toward the application of chemistry in ways that provide goods for human needs without damaging the environment. Fortunately, the practice of chemical science and industry is moving steadily in the direction of environmental friendliness and resource sustainability.⁽⁸⁹⁾ This term was coined by Anastas of the US Environmental Protection Agency (EPA).⁽⁹⁰⁾ This “type” of chemistry can be defined as the practice of chemical science and manufacturing in a manner that is sustainable, safe, and non-polluting and that consumes minimum amounts of materials and energy while producing little or no waste material.⁽⁸⁹⁾ This concept is embroiled in the 12 Principles of Green Chemistry:⁽⁹⁰⁻⁹³⁾

- I. It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it is formed.
- II. Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.
- III. Wherever practicable, synthetic methodologies should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.
- IV. Chemical products should be designed to preserve efficacy of function while reducing toxicity.
- V. The use of auxiliary substances (e.g. solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and innocuous when used.
- VI. Energy requirements should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. Synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.
- VII. A raw material or feedstock should be renewable rather than depleting wherever technically and economically practicable.
- VIII. Reduce derivatives – Unnecessary derivatization (blocking group, protection/deprotection, temporary modification) should be avoided whenever possible.

- IX. Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.
- X. Chemical products should be designed so that at the end of their function they do not persist in the environment and break down into innocuous degradation products.
- XI. Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.
- XII. Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen to minimize potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.

In this project, all products have been prepared using microwave, solvothermal and conventional synthesis. Only the first one represents a new green route for the synthesis of these compounds. Nevertheless other methods have been carried out using non-toxic solvents, ethanol or water, whenever possible, and avoiding excessive energy consumption.

1. Microwave synthesis

It was in 1946 when Percy LeBaron Spencer of the Raytheon Company accidentally discovered that microwave energy could cook food when a candy bar in his pocket melted while he was experimenting with radar waves. Further investigation shown that microwaves could increase the internal temperature of foods much faster than a conventional oven. This, ultimately, led to the introduction of the first commercial microwave oven for home use in 1954.

Microwave energy, originally applied for heating foodstuffs by Percy Spencer in the 1940s, has found a variety of technical applications in the chemical and related industries since the 1950s, in particular in the food-processing, drying, and polymer industries.

The first reports on the use of microwave heating to accelerate organic chemical transformations (MAOS) were published by the groups of Richard Gedye and col.⁽⁹⁴⁾ in 1986. Since the publication of this paper, more than 3500 articles have been published in this fast moving and exciting field. In many published examples, microwave heating has been shown to dramatically reduce reaction times, increase product yields and enhance product purities by reducing unwanted side reactions

compared to conventional heating methods. The advantages of this enabling technology have more recently been also exploited in the context of multistep total synthesis and medical chemistry/drug discovery and, additionally have penetrated in related fields such as polymer synthesis, material science, nanotechnology and biochemical processes.^(95, 96)

Microwaves form part of the electromagnetic spectrum with the wavelength lying between 1 m and 1 mm, and frequencies between 300 MHz and 300 GHz. The difference between microwave energy and other forms of radiation, such as X- and γ -rays, is that microwave energy is non-ionizing and therefore does not alter the molecular structure of the compounds being heated, which provides only thermal activation.

In this synthetic method, the irradiation is directly targeted to all the species of the reaction mixture. Thus, the irradiation of reaction mixtures containing polar molecules or ionic moieties leads to a rapid increase in temperature producing an instantaneous localized superheating. As a consequence, microwave activation may give rise very quickly to synthetic transformations in reactions that require a long time with conventional heating. Thereby, for many chemical processes the microwave activation drastically reduces reaction times, increases product yields and enhances product purities by reducing undesired side reactions, compared to conventional methods.⁽⁹⁵⁻⁹⁷⁾

The use of microwave activation opens up the possibility of employing less toxic reagents and solvents. The use of closed vessels and low boiling point solvents makes easily accessible high-pressure conditions, facilitating the way to environmentally benign reaction conditions.

To prepare the compounds presented in this project, a microwave oven in which the synthesis takes place in a closed container has been used. The correct name for this method would be a microwave activated solvothermal synthesis.

From this point of view, microwave activation, which has been extensively used in organic reactions, emerges as an alternative in coordination chemistry, as it can improve the reaction conditions, selectivity, yield or purity of the final compounds in cleaner and more environmentally friendly chemical processes.⁽⁹⁸⁾

2. Solvothermal synthesis

Solvothermal synthesis is also an excellent experimental technique for the synthesis of inorganic solid materials.

In general, the solvothermal synthesis is the method which happens in solution, in closed containers at pressures and temperatures higher than the boiling point of the solvents, where some properties of them such a density, viscosity and diffusion coefficient drastically change. In these conditions, not only the reactivity but also the formation of crystals from poorly soluble compounds is favored.⁽⁹⁹⁾

A particular case of this method is the hydrothermal synthesis, where water is used as solvent. Pressures in these reactions can reach 15 bars, and temperatures used are usually in the range of 70-130 °C, so that autoclaves are used to withstand these conditions and prevent evaporation of the volatile components of the reaction mixture.

All solvothermal syntheses carried out in this work, have three steps: heating ramp, isotherm and cooling ramp. By controlling the last step, it is possible to obtain adequate single crystals for X-ray diffraction.

C. MAGNETIC PROPERTIES OF DIRUTHENIUM COMPOUNDS

1. Ru₂⁵⁺ compounds

Magnetic properties of diruthenium compounds are of great interest because they allow to confirm the oxidation state of the dimetal unit and provide information on the various energy levels occupied by electrons in the unit.

In 1975, Cotton *et al.*⁽¹⁷⁾ conducted the first study on the magnetic properties of [Ru₂Cl(μ-O₂CPrⁿ)₄]_n. It was proposed that the π* and δ* orbitals of the Ru₂⁵⁺ core were so close in energy that three electrons were spread out over both orbitals. The magnetic results were interpreted quantitatively in terms of a large zero-field splitting and an axial spin Hamiltonian.

Four years later, Norman *et al.*⁽⁵¹⁾ used rigorous calculations to study the factors involved in the higher level of energy for the δ* level in comparison with the π* level for Ru and Rh carboxylate. In particular; downward shift of metal 4d levels

relative to ligand levels from Mo to Ru to Rh, influence of the carboxylate and of the axial ligands. Consequently, near-degeneracy of the π^* and δ^* orbitals for both Ru_2^{5+} and Ru_2^{4+} species were confirmed.

Drago *et al.*^(100, 101) proposed in 1984 and 1985 that the sharp decrease of the magnetic moment at low temperature could be due to inter or intramolecular effects, such as intermolecular antiferromagnetic coupling between the dimers Ru_2^{5+} or strong zero field splitting (ZFS) inside the dimetallic unit Ru_2^{5+} . They finally concluded that magnetic properties could be explained by considering only the zero field splitting, and ruled out the existence of intermolecular antiferromagnetic coupling.

These three works had two important contributions: the high value of D , because in diruthenium complexes, the two metals of the second transition series have close electronic states; and the units may be considered as isolated spin systems ($S = 3/2$), despite being linked by bridge chloride ligands giving zigzag chains.

A very large number of compounds containing Ru_2^{5+} cores, as well as quite a few Ru_2^{4+} and Ru_2^{6+} cores, have been studied magnetically since then.^(102, 103)

In later works, magnetic moments at room temperature in compounds with Ru_2^{5+} units presented values between 3.6 to 4.4 μ_B consistent with $S = 3/2$ ground state of the dimer unit, and calculated values of zero field splitting (D)⁽¹⁰⁴⁾ between 40 and 100 cm^{-1} .

The magnetic behavior of Ru_2^{5+} compounds with zigzag chain has been adjusted to the model of Cukiernik⁽¹⁰⁵⁾ using the equations developed by O'Connor⁽¹⁰⁶⁾ and corrected later by Telser and col.^(100, 101) This model takes into account the existence of a zero field splitting (D), a weak antiferromagnetic coupling (zJ') between the dimetallic units, a temperature independent paramagnetism (TIP) and a paramagnetic impurity (P) of a mononuclear complex of Ru(III) with $S = 1/2$. The zero field splitting effect on the susceptibility can be quantified by calculating the Hamiltonian $H_D = S \cdot D \cdot S$. The perturbation of a weak antiferromagnetic coupling over the zero field splitting system can be studied by using the molecular field approximation. Thus, for an $S = 3/2$ spin system the magnetic susceptibility can be expressed as:

$$\chi = \frac{\chi'_M}{1 - \left(\frac{2zJ}{Ng^2\beta^2}\right)\chi'_M}$$

Equation 2.1.

where χ'_M includes the TIP

$$\chi'_M = \chi_M + TIP$$

Equation 2.2.

and χ_M considers the zero-field splitting in the parallel and perpendicular component as:

$$\chi_M = \frac{(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})}{3}$$

Equation 2.3.

$$\chi_{\parallel} = \left(\frac{Ng^2\beta^2}{kT}\right) \frac{(1 + 9e^{\frac{2D}{kT}})}{4(1 + e^{\frac{2D}{kT}})}$$

Equation 2.4.

$$\chi_{\perp} = \left(\frac{Ng^2\beta^2}{kT}\right) \frac{\left[4 + \left(\frac{3kT}{D}\right)\left(1 - e^{\frac{2D}{kT}}\right)\right]}{4(1 + e^{\frac{-2D}{kT}})}$$

Equation 2.5.

Finally, the consideration of the paramagnetic impurity (P) leads to the expression

$$\chi'_{mol} = [(1 - P)\chi'] + \left(\frac{PNg_{mo}^2\beta^2}{4kT}\right)$$

Equation 2.6.

where g_{mo} is the gyromagnetic constant of the impurity.

The magnetic behavior of compounds with linear chains is different; for this reason, in 1993, Cotton *et al.*⁽¹⁰⁷⁾ studied the magnetic behavior in the linear complex:

[Ru₂Cl(μ-O₂CMePh₂)₄]_n. The representation of the magnetic susceptibility versus temperature in this compound has a maximum at 70 K, indicating a strong antiferromagnetic coupling. In this case the model used by Cukiernik cannot be utilized because the mathematical expression for the magnetic susceptibility does not predict by Cotton and col. a maximum in the $\chi(T)$ curve. Thus, the one-dimensional Ising model was used. However, this model can not be considered appropriate, since the zero field splitting observed in all diruthenium units was not taken into account. In any case, this study shown that compounds with linear chains may present strong antiferromagnetic coupling.

A model that explains adequately the magnetic properties of the linear compounds as it takes into consideration both the zero field splitting and the antiferromagnetic coupling was developed by our research group.⁽¹⁰⁸⁾

Given this system, the following Hamiltonian was developed:

$$H = H_0 + \mu g S H$$

Equation 2.7.

where \mathbf{H} is the applied magnetic field H_0 and is given by:

$$H_0 = -2J S_1 S_2 + D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2)$$

Equation 2.8.

Once the Hamiltonian was developed, the magnetic susceptibility can be calculated using the statistical distribution of Boltzman:

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

Equation 2.9.

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

Equation 2.10.

or by van Vleck's approximation:

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

Equation 2.11.

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

Equation 2.12.

where:

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

Equation 2.13.

The expressions to define the rest of the parameters can be found in reference.⁽¹⁰⁸⁾

Interesting magnetic interactions between diruthenium units can be found in polymeric compounds with other axial ligands, different to chloride. The first example⁽¹⁰⁹⁾ was $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{phz})]\text{BF}_4$ (phz = phenazine). Subsequently, Cukiernik *et al.*⁽¹¹⁰⁾ studied a similar system with $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4\text{L}]\text{BF}_4$ (L = pyrazine, 4,4'-bipyridine, dabco). The antiferromagnetic couplings have small values in the three cases, being more attenuated in compounds with 4,4'-bipyridine and dabco, due to the greater distance between the metal centers. Computational methods have been used to evaluate the influence of some bridging ligand bonded to diruthenium units.⁽¹¹¹⁾

Compounds with axial ligands containing unpaired electrons have shown different behaviors, such as strong antiferromagnetic coupling in $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4(\text{tempo})_2]^+$ (tempo = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl),⁽¹¹²⁾ ferromagnetic interactions in $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4\text{L}_2][\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (L = nitme, nitet)^(113, 114) or ferrimagnetic behavior in complexes with TCNQ⁽¹¹⁵⁾ or $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^-$ (mnt = maleonitriledithiolate).⁽¹¹⁶⁾

2. Ru₂⁴⁺ compounds

Magnetism of Ru₂(II) complexes has been less studied, due to the sensitive to air. The first measurements of magnetic susceptibility at room temperature shown magnetic moments consistent with two unpaired electrons in a triplet ground state.^(65, 66)

Maiddivi *et al.*^(117, 118) carried out magnetic measurements in the range 6-400 K of a series of carboxylate compounds with long alkyl chains. The magnetic susceptibility was adjusted using the equations developed by O'Connor⁽¹⁰⁶⁾ for a $S = 1$ spin system incorporating zero field splitting ($D \sim 300 \text{ cm}^{-1}$). This is consistent with the presence of a singlet ground state component and a thermally accessible triplet excited state. In this study, it is not possible to distinguish between two possible configurations for the ground state: $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*2$ or $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*3\delta^*1$. Further studies⁽⁷¹⁾ of these two species, concluded that the electronic ground state configuration is $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*2$.

Magnetic measurements on the first polymeric compound Ru₂(II) structurally characterized, [Ru₂(μ -O₂CCF₃)₄(phz)]_n, shown a decrease of the magnetic moment as the temperature decreased due mainly to the zero field splitting, although it has also been regarded as the existence of a weak antiferromagnetic coupling. The fitting process using the molecular field approximation is similar to that for the compounds of Ru₂⁵⁺. Thus, a value of the coupling constant of -3.0 cm^{-1} and a zero field splitting equal to 277 cm^{-1} was found.⁽¹¹⁹⁾

Handa *et al.*⁽¹²⁰⁾ have studied the magnetic properties of the polymers [Ru₂(μ -O₂CMe)₄L]_n (L= pyrazine, 4,4'-bipyridine, dabco), finding weaker couplings than the observed in Ru₂⁵⁺ analogs. In complexes of Ru₂(II), interactions between dimers are negligible compared to the high zero field splitting values, usually between 260 and 290 cm^{-1} . Magnetic interactions between Ru₂⁴⁺ units mediated by conjugated nitriles as TCNQ have been intensively studied.^(26, 121-124)

D. APPLICATIONS

Besides the fact that these Ru compounds show interest because of their magnetic properties and their potential applications as molecular magnetic materials, they also may be of importance in other applications, such as the ones shown below.

1. One dimensional chain polymers to conductivity

The interest in the development of highly conducting coordination polymers is also aimed for novel technological applications: sensors, capacitors, nanomaterials, porous electrodes for batteries, etc.

However, the applications in many fields is usually limited by their lack of solubility. Consequently, one of the most successful methods to process fibers is ultrasonication. Using this procedure, linear chains of coordination polymers have been isolated on surfaces and characterized by AFM.⁽¹²⁵⁻¹²⁷⁾

The conductivity and properties in surfaces of the polymer $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ have been studied using AFM and STM.^(128, 129)

2. Liquid crystals

Some diruthenium tetracarboxylates are mesogenic materials so they can be used as liquid crystals. Reduced compounds of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$ with long-chain fatty acids, such as pelargonic,⁽¹¹⁸⁾ caprylic,⁽¹³⁰⁾ lauric,^(118, 131) palmitic^(117, 118) acids and others^(132, 133) display columnar liquid-crystalline phases. DSC measurements show the phase transition temperature between crystal (C) to liquid crystal (LC) and liquid crystal (LC) to isotropic liquid (I). The temperatures vary significantly with chain length. Depending on this length, the crystal stability or cohesion is different. In the case of short alkyl chains, it is the cohesion of the metallic cores which appears to govern the crystal stability. Meanwhile, in the longer chains species, crystal stability is dictated by the packing of the fatty acid side chains. Simulation of mesogenic properties of diruthenium tetracarboxylate has also been carried out.⁽¹³⁴⁾

So, it is important to know the solid state arrangement of these species, as well as, the influence in their properties.

3. Biological applications

In 1989 Keppler and co-workers⁽¹³⁵⁾ studied $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ y CH_2CH_3) compounds, which have moderate solubility in water. Both species shown a small but significant activity towards P388 leukemia systems.

After that, in 2002, Aquino and co-workers⁽¹³⁶⁾ studied antitumoral properties of two series of complexes, which are soluble in water and alcohols. The first series are $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]\text{PF}_6$ [$\text{L} = \text{imidazol}$, 1-methylimidazol, water; $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{L} =$

ethanol, R = ferrocenyl (Fc) or Fc-CH=CH-] and the second, $M_3[Ru_2Cl(\mu-O_2CR)_4(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (M = Na, R = *m*-C₆H₄SO₃; M = K, R = *p*-C₆H₄SO₃). Sulfonate compounds and $[Ru_2Cl(\mu-O_2CMe)_4(H_2O)_2]PF_6$ species shown really good results in activity towards HeLa and CoLo 320DM human cancer cells.

In 2008, Silva *et al.*⁽¹³⁷⁾ studied Ru complexes including ibuprofen, aspirin, naproxen and indomethanic as anti-inflammatory drugs.

A recent study^(138, 139) combined the anti-tumor properties of two single-drugs, ruthenium and Gamma-linolenic acid (GLA). Ru_2GLA strongly inhibited C6 cells proliferation and the marked changes in C6 cells morphology *in vitro* seen after Ru_2GLA treatment supports that the compound is readily taken up by the cells.⁽¹⁴⁰⁾

Other studies show that different ruthenium *paddlewheel* complex have interacted with protein or presented promising anticancer properties.^(137, 140-143)

4. Catalytic applications

Early studies⁽¹⁴⁴⁾ on $[Ru_2Cl(\mu-O_2CMe)_4]$ and $[Ru_2(\mu-O_2CMe)_4]$ shown that the complexes were protonated when treated with fluoroboric acid. They are active in the presence of PPh₃ and produce the hydrogenation of alkenes and alkynes. However, a recent study of the complex $[Ru_2(\mu-O_2CMe)_4]$, has found that this derivative is a catalyst precursor for the aforementioned hydrogenations in methanol under ambient conditions. In this case, no acids, phosphines or elevated temperatures were required.

The use of $[Ru_2(\mu-O_2CR)_4]$ dissolved in alcohols and hexafluorobenzene has shown catalytic activity towards O-H bonds in alcohols and phenols.⁽¹⁴⁵⁾

Other catalytic application is the oxygenation of organic sulfides.⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁸⁾

5. Other applications

Other applications of diruthenium compounds are the use in three-dimensional porous structures, to adsorb gases like nitrogen, oxygen or water vapor.⁽¹⁴⁹⁻¹⁵⁴⁾

III. OBJETIVOS

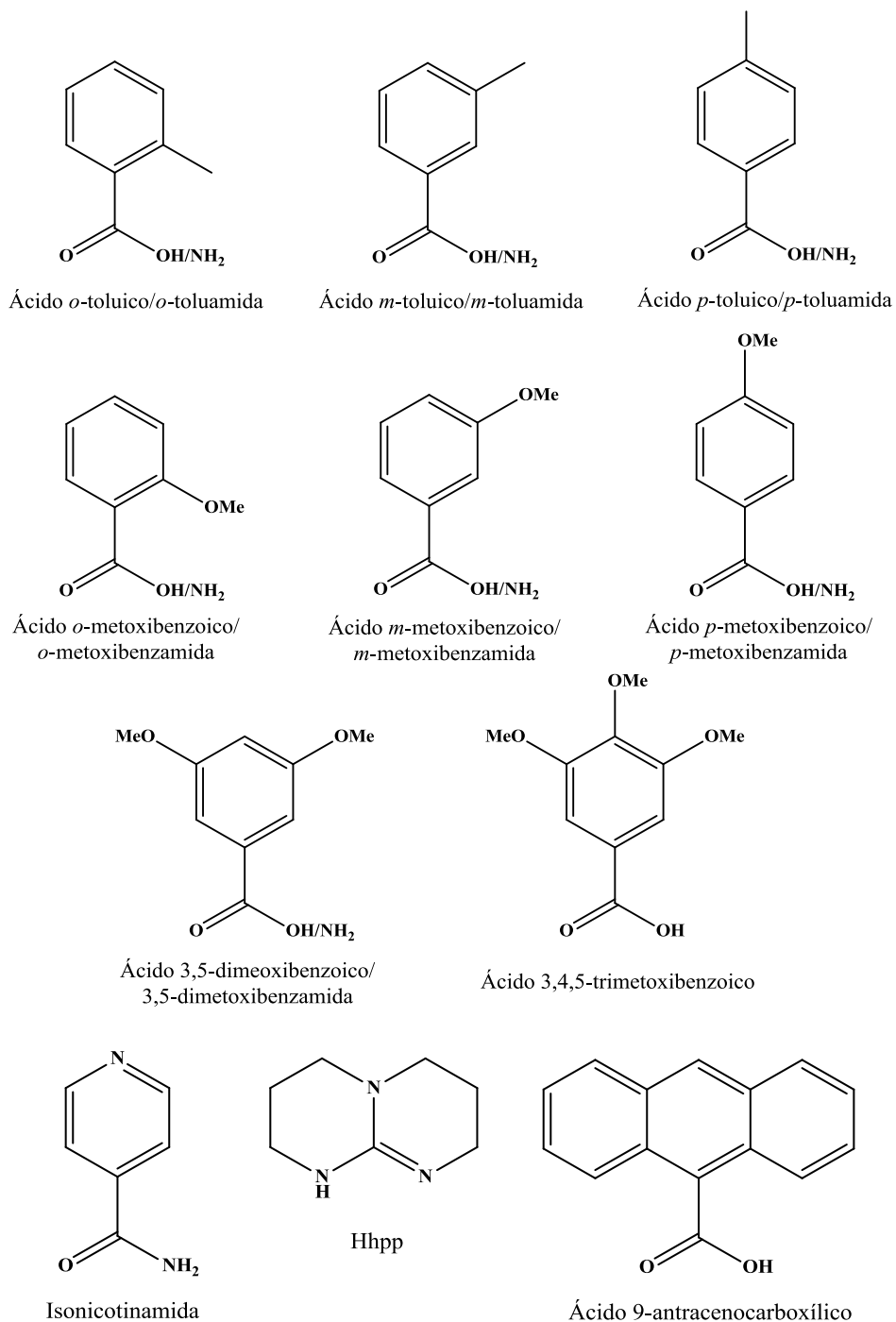
El objetivo general de esta tesis es la síntesis, caracterización y estudio de propiedades de compuestos de dirrutenio en distintos estados de oxidación, tales como Ru(II)-Ru(II), Ru(II)-Ru(III) y Ru(III)-Ru(III).

En este trabajo se sintetizarán mayoritariamente halotetracarboxilatos y halotetraamidatos de dirrutenio(II,III). Como los métodos clásicos para la obtención de los amidatos no han dado hasta la fecha un buen resultado, en esta tesis se utilizará la síntesis solvotermal asistida por microondas y la síntesis solvotermal, que no se han usado anteriormente. Estas dos técnicas también se utilizarán para la obtención de halotetracarboxilatos de dirrutenio(II,III) con objeto de compararlas con la síntesis clásica. Además, se llevará a cabo un estudio estructural de estas especies y de las propiedades magnéticas y conductoras, para conocer su posible utilidad como hilos moleculares conductores.

En menor medida, se sintetizarán compuestos de dirrutenio en otros estados de oxidación. Con ligandos N,N-dadores muy básicos, como el Hhpp (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno), se podrían obtener especies oxidadas Ru_2^{6+} mediante la síntesis solvotermal asistida por microondas. En cambio, las especies reducidas Ru_2^{4+} , se esperan obtener por síntesis solvotermal usando unas condiciones más drásticas que las utilizadas para la obtención de compuestos de Ru_2^{5+} .

En el Esquema 3.1 se recogen los ligandos utilizados en esta tesis.

Las amidas y ácidos carboxílicos elegidos como ligandos ecuatoriales son muy similares con objeto de poder saber cómo influyen los sustituyentes y la posición dentro del anillo en la formación de los diferentes tipos de ordenamiento en estado sólido. En el caso de las especies de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$, estos ligandos suelen dar lugar a compuestos insolubles, por lo que se espera obtener directamente monocristales adecuados para difracción de rayos X en la síntesis solvotermal. Ello permitirá estudiar su ordenamiento en estado sólido de manera inequívoca.



Esquema 3.1. Ligandos ecuatoriales usados en este trabajo.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los objetivos específicos de este trabajo se pueden resumir en:

1. Sintetizar nuevos halotetracarboxilatos y halotetraamidatos de dirrutenio(II,III) a partir de métodos de síntesis alternativos, como son la síntesis solvotermal y la síntesis solvotermal asistida por microondas.
2. Realizar un estudio comparativo de las propiedades de los halotetracarboxilatos y halotetraamidatos de especies con valencia promediada.
3. Explorar si la formación de cadenas lineales del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$ favorece la conductividad monodimensional frente a las cadenas en zigzag, y si el distinto ordenamiento en estado sólido de las cadenas origina propiedades magnéticas diferentes.
4. Sintetizar especies reducidas de Ru_2^{4+} y estudiar sus propiedades magnéticas.
5. Sintetizar especies oxidadas con fórmula molecular $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\text{hpp})_4]$ y estudiar sus propiedades magnéticas y electrónicas.
6. Preparar polímeros tridimensionales de compuestos de Ru_2^{5+} con tierras raras.
7. Seguir, en la medida de lo posible, los principios de la química sostenible en el diseño y la realización de los procesos sintéticos.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

A. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Para sintetizar los compuestos descritos en esta memoria se han utilizado la síntesis convencional, tanto a temperatura ambiente como a reflujo, la síntesis solvotermal asistida por microondas y la síntesis solvotermal.

1. Síntesis convencional

Este método de síntesis se caracteriza por llevarse a cabo mezclando los reactivos necesarios con el/los disolvente/s requerido/s, homogeneizando dicha mezcla con ayuda de un agitador magnético, a temperatura ambiente, o bien, a reflujo por calentamiento con ayuda de una placa calefactora.

2. Síntesis solvotermal asistida por microondas

Las reacciones que se han llevado a cabo siguiendo este método de síntesis, se han realizado en un horno ETHOS ONE Milestone equipado con un sistema de sensores que permiten controlar la temperatura y la presión en el interior de un recipiente de teflón TFM de 85 mL de volumen, recubierto con una carcasa cerámica (Figura 4.1). La potencia utilizada es de 300 W. El equipo permite homogeneizar el medio de reacción mediante el empleo de un agitador magnético.

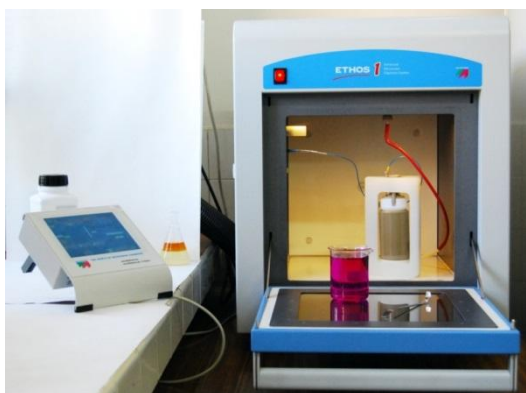


Figura 4.1. Equipo ETHOS ONE Milestone.

3. Síntesis solvotermal

Las reacciones por vía solvotermal se han llevado a cabo en una estufa Memmert Universal UFE 400 que permite la programación de rampas de calentamiento y enfriamiento a una velocidad controlada. Se ha empleado como reactor una bomba de digestión ácida Parr, compuesta por un recipiente de teflón de 25 mL de volumen,

que se introduce en una carcasa de acero y se cierra herméticamente (Figura 4.2). Para poder homogeneizar el medio de reacción, se usa un agitador magnético durante 5 minutos, que se extrae antes de cerrar la bomba de digestión e introducirla en la estufa.

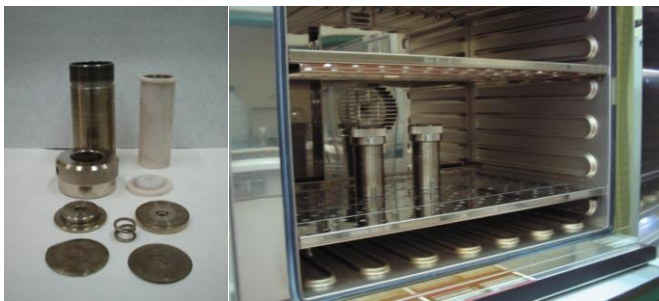


Figura 4.2. Reactor de teflón con carcasa metálica y estufa Memmert Universal UFE 400.⁽¹⁵⁵⁾

B. TÉCNICAS EMPLEADAS

1. Análisis elemental

Los ensayos se han realizado con un microanalizador elemental siguiendo un procedimiento normalizado de trabajo interno, en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), situado en la Facultad de Ciencias Químicas. Para la obtención de los valores teóricos se ha utilizado el programa informático MASAS v 3.1.⁽¹⁵⁶⁾ que utiliza una fórmula de expresión polimérica con la abundancia natural de los isótopos.

2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin Elmer 100 FT-IR con un accesorio universal ATR (Reflexión Total Atenuada) en el rango de 4000-650 cm^{-1} .

Con este equipo son suficientes unos pocos microgramos de la sustancia a analizar, y no es necesaria ninguna preparación previa de la muestra, por lo que puede recuperarse al finalizar la medida.

3. Espectroscopia electrónica

Los espectros electrónicos se han registrado en un espectrofotómetro Cary 5G en el rango 300-1200 nm.

Debido a la insolubilidad que caracteriza a la mayor parte de los compuestos sintetizados, los espectros se han realizado en estado sólido utilizando como referencia teflón para establecer la línea base. En cambio, los espectros de los compuestos solubles se han realizado en disolución acuosa (10^{-4} - 10^{-5} M).

4. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas aplicada a este tipo de compuestos permite conocer la pureza de éstos y, sobre todo, determinar si la sustitución de los ligandos acetato ha sido completa.⁽¹⁵⁷⁾ Este hecho es de suma importancia, ya que la naturaleza paramagnética y la insolubilidad de la gran mayoría de los compuestos sintetizados, limita mucho la utilización de la resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de masas se han realizado utilizando tres técnicas distintas; la técnica FAB⁺ (Fast Atom Bombardment) usando un espectrómetro VG AutoSpec y *m*-nitrobencilalcohol (*m*-NBA) como matriz, y la técnica ESI⁺ (Electrospray Ionization) usando en este caso un espectrómetro QSTAR, DMSO como disolvente y metanol como fase ionizante. Ambas se han llevado a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid. La tercera técnica ha sido MALDI-TOF/TOF usando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo Bruker modelo ULTRAFLEX. Ésta última se ha llevado a cabo en el CAI de Masas de la UCM situado en la Facultad de Ciencias Químicas.

Todas las técnicas proporcionan espectros con señales fácilmente identificables y con una buena relación señal/ruido. El valor de la masa teórica de cada uno de los picos y la distribución isotópica de todos ellos se ha calculado utilizando el programa MASAS v 3.1.⁽¹⁵⁶⁾

5. Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Pyrus 1 TGA. Las muestras se calentaron en un crisol de platino bajo corriente de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ desde 50 °C hasta 800 °C.

6. Difracción de Rayos X de monocristal

Las medidas se han llevado a cabo en el CAI de Difracción de Rayos X de Monocristal de la UCM situado en la Facultad de Ciencias Químicas. Se han utilizado dos difractómetros, Bruker Smart-CCD y Xcalibur, Atlas-CCD, con una radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito. Las medidas se han realizado a 293 K.

Las figuras de las estructuras cristalinas y de los ordenamientos, se han generado utilizando el programa Mercury 3.5.⁽¹⁵⁸⁾ Los átomos de rutenio se muestran en color verde azulado, los de carbono en gris, los de oxígeno en rojo, los de nitrógeno en azul, los de cloro en verde, los de bromo en marrón y los de yodo en morado, excepto donde se indique lo contrario. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

7. Difracción de Rayos X de polvo

Los difractogramas de Rayos X de polvo han sido realizados en el CAI de Difracción de Rayos X de Polvo de la UCM que está situado en la Facultad de Ciencias Químicas. El equipo empleado ha sido un difractómetro Panalytical X'Pert PRO en modo de reflexión. Los refinamientos Rietveld^(159, 160) automáticos fueron realizados utilizando el programa X'Pert High Score Plus.

8. Magnetismo

Todas las medidas de magnetización a temperatura variable se han llevado a cabo en el CAI de Técnicas Físicas de la UCM, en un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMSXL. Las medidas de magnetización frente a temperatura se han realizado con un campo magnético fijo de 0,01, 0,5 ó 1 T en el rango de temperaturas 300-2 K.

A partir de los valores de magnetización medidos en el equipo se han calculado las susceptibilidades molares (χ_M), teniendo en cuenta las susceptibilidades gramo (χ_g) y las correcciones diamagnéticas (χ_D) del portamuestras y de la muestra, calculadas estas últimas 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 6.5.0. y MATLAB R2014b (8.4.0.150421).

En las medidas se ha procurado utilizar muestras policristalinas obtenidas a partir de monocristales triturados.

9. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se han registrado en un Bruker Avance 300 (1H, 300 MHz) y Bruker Avance II+ 500 (1H, 500 MHz) de la Universidad de Bath. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón. Las constantes de acoplamiento (J) están en hercios (Hz). Las siguientes abreviaturas se utilizan para describir los patrones de la señal cuando proceda: singlete (s), doblete (d), triplete (t), multiplete (m), br (ancho).

10. Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica en monocristal se han llevado a cabo en el Instituto de Ciencia Molecular de Valencia. Estas medidas se realizan con cristales

individuales entre 2 y 300 K y entre 300 y 400 K, teniendo en cuenta la dirección de la cadena, debido a la anisotropía de la conductividad medida en el cristal.

Para ello se utiliza el método denominado de dos contactos. Dichos contactos están hechos de alambre de platino y tienen un grosor de 25 μm de diámetro y se unen al cristal usando una pasta de grafito. La corriente eléctrica que se aplica oscila entre 10 y -10 V.

11. Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

Los estudios de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se han realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la UCM. El equipo empleado fue un microscopio AFM *multimode* Nanoscope III A (Veeco) equipado con tres escáneres tubulares piezoeléctricos de 1, 15 y 150 μm . Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando siempre el modo *tapping*, es decir, manteniendo constante la amplitud de la oscilación de la micropalanca.

El tratamiento de las imágenes se llevó a cabo con el programa NanoScope Analysis 1.10 (Veeco).

12. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los equipos utilizados para los experimentos de TEM y SEM se encuentran en la Universidad de Bath (Inglaterra). Para las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se ha usado el equipo JEOL JEM1200EXII, el cual puede operar a un máximo de 120 kV; Para las imágenes de microscopía electrónica de barrido se ha utilizado el equipo JEOL SEM6480LV, el cual opera en modo *Low Vacuum*.

13. Cálculos teóricos DFT

Todos los cálculos fueron realizados utilizando el paquete GAMESS⁽¹⁶¹⁾ versión 2012 R2. La metodología empleada ha sido DFT no restringido con el funcional híbrido B3LYP. Para los átomos de Ru se ha utilizado el potencial efectivo de core SBKJC tal como está implementado en el paquete y para el resto de átomos la base de Pople 6-31G(d), excepto para el hidrógeno que se ha empleado la base 6-31G.

14. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS)

El equipo utilizado para los experimentos de XPS se encuentra situado en el Departamento de Física de la Universidad de Chile. El sistema consiste en un Physical Electronics 1257 con analizador hemisférico y con una fuente de rayos X con un ánodo de Al-K α (1486,6 eV), que opera a 400 W con presiones en el rango 10^{-6} - 10^{-7} Pa. Las energías cinéticas de los fotoelectrones se midieron utilizando un detector de electrones en modo constante de energía de paso (44,75 eV). Las señales obtenidas por XPS se tomaron en incrementos de 0,2 eV.

Las muestras policristalinas se depositaron formando una fina capa sobre una cinta adhesiva situada sobre un soporte circular de acero y se introdujeron en una cámara de ultra alto vacío. Los espectros se calibran con la energía de ligadura al valor del C 1s a 284,5 eV. La desviación estándar para las energías de ligadura es $\pm 0,2$ eV. Se realizó un espectro general para detectar los elementos presentes y espectros de alta resolución correspondientes a los niveles del Ru 3d, Ru 3p y C 1s. El procesamiento de datos se realizó utilizando el programa CASA XPS empleando una corrección Shirley para la línea base y una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas para el ajuste de los picos.

C. SÍNTESIS

En este apartado se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de los compuestos sintetizados. Cabe destacar que para obtener los tetracarboxilatos de dirrutenio se han utilizado tres métodos: síntesis solvotermal asistida por microondas (método *a*), síntesis solvotermal (método *b*) y síntesis convencional (método *c*). En cambio, para los correspondientes tetraamidatos, se han utilizado solo los dos primeros, ya que la síntesis convencional no funciona con este tipo de compuestos.

Para el resto de los compuestos, se ha utilizado uno o varios de los métodos mencionados según se describirá más adelante.

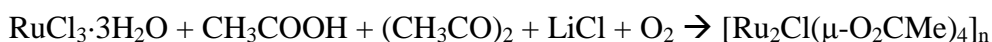
Es importante tener en cuenta que en algunas ocasiones el cambio de método de síntesis ha dado lugar a la obtención de productos distintos.

La caracterización de las especies sintetizadas se ha llevado a cabo con monocristales o con la muestra del método sintético que presenta mejores análisis elementales.

1. Síntesis de los compuestos de partida

1.a. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo según el método descrito por Wilkinson y col.⁽³²⁾ A una mezcla de ácido acético (225 mL) y anhídrido acético (45 mL) se le añade tricloruro de rutenio trihidratado (10,00 g; 0,038 mol) y cloruro de litio (10,00 g; 0,24 mol). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 48 horas bajo una ligera corriente de oxígeno. Transcurrido ese tiempo aparece un precipitado de color marrón-rojizo. La disolución se enfría con hielo y se filtra. El 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 60%.



1.b. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$

Para la obtención de este compuesto se ha seguido el método descrito en la bibliografía.⁽¹²⁹⁾ Para ello se disuelve $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ (0,48 g; 1 mmol) en 100

mL de agua/metanol (10:1) a reflujo. Esta disolución se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra con un filtro de pliegues, y a la disolución, se le adiciona otra de bromuro potásico (1,20 g; 10 mmol) en 20 mL de H₂O. 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 filtra, se lava el sólido obtenido con agua (4 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 65%.

1.c. Síntesis de [Ru₂I(μ-O₂CMe)₄]_n

Para la obtención del [Ru₂I(μ-O₂CMe)₄]_n se ha seguido el método descrito en la bibliografía.⁽¹²⁹⁾ Este método es similar al empleado para la síntesis de [Ru₂Br(μ-O₂CMe)₄]_n utilizando, en este caso, ioduro potásico (1,66 g; 10 mmol) en lugar de KBr. Rendimiento 55%.

1.d. Síntesis de K₃[Ru₂(CO₃)₄]-4H₂O

Este procedimiento se ha llevado a cabo según el método descrito en la bibliografía.⁽¹⁶²⁾ A una disolución de carbonato potásico (8,85 g; 64 mmol) en 60 mL de agua se le añade 1,5 g de [Ru₂Cl(μ-O₂CMe)₄]_n (3,17 mmol). Transcurridas varias horas en las que se mantiene la disolución en agitación a temperatura ambiente, empieza a aparecer un precipitado naranja. La reacción se mantiene así durante toda la noche. Posteriormente, el sólido se filtra y se lava varias veces con metanol y éter etílico. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 84%.

1.e. Síntesis de [Ru₂Cl₂(hpp)₄]

La obtención de este compuesto se ha llevado a cabo por síntesis solvotermal asistida por microondas, según lo descrito en la bibliografía.⁽⁶⁴⁾

Se hacen reaccionar 0,5 mmol (0,25 g) de [Ru₂Cl(μ-O₂CMe)₄]_n, 6,0 mmol (0,84 g) de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y 3,5 mmol (0,15 g) de cloruro de litio en 8 mL de etanol, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL, con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programa una isoterma de 15 min a 130 °C. Se obtiene una disolución con un sólido cristalino de color verde oscuro en suspensión. Se filtra y el sólido se lava con 5 mL agua, 5 mL de etanol frío, y finalmente, con 5 mL éter etílico. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 98%.

2. Síntesis de carboxilato complejos

2.a. Síntesis de carboxilatos de Ru₂⁵⁺

2.a.1. Síntesis de [Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-*o*-Me)₄]_n (1)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo por tres métodos diferentes:

Método *a*. *Síntesis solvotermal asistida por microondas*. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de [Ru₂Cl(μ-O₂CMe)₄]_n y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 8 mL de H₂O, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta alcanzar 130 °C, (ii) isoterma durante 16 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución con un sólido de color marrón en suspensión. Se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol frío. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 100%.

Análisis elemental: Calculado para Ru₂ClC₃₂H₂₈O₈ (1) %C 49,39; %H 3,63. Experimental %C 48,75; %H 3,58.

Método *b*. *Síntesis solvotermal*. Los reactivos y las cantidades son los mismos que para el método *a*, a excepción del disolvente, que en este caso es MeOH. Se adicionan todos los reactivos a un recipiente de teflón, donde antes de taparlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza la mezcla con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 130 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón cristalino que se filtra y se lava con etanol frío (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 93%.

Análisis elemental: Calculado para Ru₂ClC₃₂H₃₂O₁₀ (1·2H₂O) %C 47,21; %H 3,96. Experimental %C 47,44; %H 3,61.

Método *c*. *Síntesis convencional*. Se hacen reaccionar [Ru₂Cl(μ-O₂CMe)₄]_n (0,12 g; 0,25 mmol) y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 24 mL de MeOH/H₂O (1:1). La mezcla se mantiene a reflujo durante 4 horas, observándose la aparición de un

precipitado marrón. La disolución se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol absoluto. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 72%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_9$ ($1 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %C 48,28; %H 3,80. Experimental %C 48,27; %H 3,56.

Espectro IR: 3063d, 2966d, 2922d, 1603d, 1572d, 1496d, 1443m, 1382f, 1290m, 1195d, 1152m, 1103m, 1033d, 948d, 856m, 810d, 799d, 787m, 750f, 740f, 719m, 699d, 670f cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 347, 474, 1123.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,09 μ_B

2.a.2. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (2)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido *m*-toluico (0,20 g; 1,50 mmol). Por el *método a* se produjo la reducción del centro dimetálico, dando lugar a Ru(0), cuando la reacción tiene lugar a 130 °C. Por ese motivo la temperatura de reacción se disminuyó a 100 °C. El rendimiento que se obtiene es del 60%. Por el *método b* se obtiene un rendimiento del 84%, y por el *método c* del 76%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ ($2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) %C 47,21; %H 3,96. Experimental %C 47,49; %H 3,69. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_{9,5}$ ($2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) %C 47,73; %H 3,88. Experimental %C 47,50; %H 3,75. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_9$ ($2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %C 48,28; %H 3,80. Experimental %C 47,94; %H 3,56.

Espectro IR: 3058d, 2919d, 1590d, 1466m, 1414f, 1388f, 1289m, 1225m, 1168d, 1089m, 1040d, 934d, 791f, 748f, 701d, 679f cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 352, 477, 1149.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,98 μ_B

2.a.3. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**3**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido *p*-toluico (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 77%, por el método *b* del 93% y por el método *c* del 74%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**3**) %C 49,39; %H 3,63. Experimental %C 48,69; %H 3,62. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**3**) %C 49,39; %H 3,63. Experimental %C 48,61; %H 3,60. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ (**3**·2H₂O) %C 47,21; %H 3,96. Experimental %C 47,50; %H 3,75.

Espectro IR: 3008d, 2918d, 1608m, 1514d, 1450m, 1397f, 1297m, 1212d, 1180m, 1145d, 1116d, 1021d, 854d, 843d, 782m, 754f, 693m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 351, 475, 1102.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,34 μ_B

2.a.4. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**4a**)

De los métodos ensayados sólo dos han dado lugar a este compuesto.

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido *o*-metoxibenzoico (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* (activación por microondas) se obtiene un rendimiento del 76% utilizando etanol como disolvente y una temperatura de reacción de 100 °C, y por el método *c* (síntesis convencional) un rendimiento del 53%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (**4a**·H₂O) %C 44,68; %H 3,52. Experimental %C 44,39; %H 3,69. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (**4a**·H₂O) %C 44,68; %H 3,52. Experimental %C 44,45; %H 3,58.

Espectro IR: 3073d, 3021d, 2942d, 2839d, 1608d, 1587d, 1490d, 1473d, 1446m, 1391f, 1315d, 1287m, 1247m, 1181d, 1167d, 1115d, 1085d, 1043m, 996d, 969d, 899d, 887d, 845d, 788m, 755f, 703d, 678m cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 332, 450, 1088.

Espectro de masas: $m/z = 808$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,86 μ_B

Síntesis solvotermal. Esta síntesis ha dado lugar a tres compuestos distintos, y diferentes al obtenido por los otros dos métodos. En uno de los casos, se ha conseguido sintetizar el complejo reducido de Ru(II)-Ru(II) como se detallará en el compuesto **19**. Los otros dos casos se describen a continuación.

2.a.5. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{EtOH})]$ (**4b**)

En la síntesis solvotermal se ha obtenido un compuesto no polimérico de Ru_2^{5+} . Los reactivos y las cantidades son los mismos que para el método empleado para la síntesis de **4a**. Se adicionan todos los reactivos a un recipiente de teflón, donde antes de taponarlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza la mezcla con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 100 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 40 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón cristalino en forma de agujas que se filtra y se lava con etanol frío (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 71%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$ (**4b**) %C 45,98; %H 3,86. Experimental %C 45,19; %H 3,80.

Espectro IR: 3117d, 2978d, 2945d, 2842d, 2184d, 1600m, 1581m, 1492m, 1469m, 1437m, 1387f, 1328d, 1295d, 1276m, 1251f, 1183m, 1166m, 1149m, 1105m, 1042m, 1019m, 937d, 876d, 852m, 788d, 752f, 705d, 670f cm^{-1} .

2.a.6. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]$ (**4c**)

Este compuesto presenta en estado sólido una disposición catión-anión de unidades Ru_2^{5+} . Los reactivos y las cantidades son los mismos que para obtener el compuesto **4b**, aunque se ha utilizado MeOH como disolvente y una rampa de enfriamiento de 16 h. Se obtiene un polvo negruzco, entre el cual encontramos algunos cristales de color ámbar. Se filtra y se lava con etanol frío (2 x 10 mL). Gracias a la separación manual de dichos cristales, se consiguió determinar esta estructura. Debido a la poca cantidad de muestra, no ha sido posible aplicar a dicho compuesto más técnicas de caracterización.

2.a.7. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**5**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido *m*-metoxibenzoico (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 77% utilizando etanol como disolvente y una temperatura de reacción de 100 °C. Por el método *b* se obtiene un rendimiento del 47% utilizando una rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 100 °C, una isoterma durante 24 horas y una rampa de enfriamiento de 16 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Por el método *c* se obtiene un rendimiento del 76%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (**5**·H₂O) %C 44,68; %H 3,52. Experimental %C 44,52; %H 3,32. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$ (**5**·3H₂O) %C 42,89; %H 3,82. Experimental %C 41,96; %H 3,38. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_{12,5}$ (**5**·0,5H₂O) %C 45,16; %H 3,43. Experimental %C 45,13; %H 3,34.

Espectro IR: 3018d, 2941d, 1736d, 1587d, 1490d, 1460m, 1446m, 1398f, 1286m, 1247m, 1114d, 1043f, 787m, 755f, 678m cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 328, 490, 1169.

Espectro de masas: $m/z = 808$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,14 μ_B

2.a.8. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**6**)⁽⁵⁵⁾

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido *p*-metoxibenzoico (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 48% utilizando etanol como disolvente y una temperatura de reacción de 100 °C, por el método *b*, del 79% utilizando como disolvente etanol y a una temperatura de 90 °C, y por el método *c*, del 61%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (**6**·H₂O) %C 44,68; %H 3,52. Experimental %C 44,28; %H 3,39. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ (**6**·2H₂O) %C 43,77; %H 3,67. Experimental %C 42,98; %H 3,31. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (**6**·H₂O) %C 44,68; %H 3,52. Experimental %C 44,32; %H 3,33.

Espectro IR: 3078d, 2935d, 2837d, 1603f, 1584d, 1517d, 1443d, 1388f, 1314m, 1255f, 1168f, 1107d, 1019m, 847m, 784d, 771f, 699m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 352, 474, 1162.

Espectro de masas: $m/z = 808$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,07 μ_B

2.a.9. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**7**)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante tres métodos diferentes. Éstos son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido 3,5-dimetoxibenzoico (0,27 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 83% utilizando metanol como disolvente y por el método *c* del 82%. El disolvente utilizado para lavar el sólido final es metanol en ambos casos.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_{18}$ (**7**·2H₂O) %C 43,31; %H 4,04. Experimental %C 43,34; %H 3,69. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClCl}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_{18}$ (**7**·2H₂O) %C 43,31; %H 4,04. Experimental %C 43,07; %H 3,70.

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,27 g) de ácido 3,5-dimetoxibenzoico en 8 mL de metanol, en un recipiente de teflón. Se homogeneiza la muestra con ayuda de un

agitador magnético, se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 85°C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 72 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón cristalino que se filtra y se lava con metanol (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 90%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{19}$ ($7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) %C 42,55; %H 4,17. Experimental %C 42,33; %H 3,64.

Cuando las condiciones en las que se lleva a cabo la síntesis solvotermal varían, se obtiene un producto de estequiometría diferente, que resulta ser un compuesto reducido de Ru(II)-Ru(II) (ver compuesto **20**).

Espectro IR: 3094d, 3003d, 2957d, 2937d, 2840d, 1593m, 1520d, 1481m, 1448m, 1433m, 1381f, 1312d, 1296d, 1251d, 1201m, 1157m, 1107d, 1058m, 1045m, 991d, 943m, 926d, 873d, 853d, 827d, 773m, 759f, 696d, 675d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 321, 482, 1153.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,04 μ_{B}

2.a.10. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OMe)}_3)_4]_n$ (8**)**

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante tres métodos diferentes. Éstos son similares a los empleados para obtener el compuesto **1**, utilizando en este caso el ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico (0,32 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 71% utilizando etanol como disolvente, por el método *b* del 81% utilizando etanol como disolvente y por el método *c* del 89%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{22}$ ($8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) %C 42,96; %H 4,33. Experimental %C 42,11; %H 4,38. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{20}$ (**8**) %C 44,39; %H 4,10. Experimental %C 45,82; %H 4,76. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{22}$ ($8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) %C 42,96; %H 4,33. Experimental %C 42,94; %H 4,14.

Espectro IR: 3610d, 3188d, 3078d, 2982d, 2942d, 1620d, 1592m, 1508d, 1464m, 1438m, 1386f, 1325m, 1231f, 1186d, 1123f, 1032d, 1000m, 959m, 918d, 865m, 795d, 765f, 739f, 700d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 351, 475, 706h.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,49 μ_B

2.a.11. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{9-atc})_4]_n$ (9)

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,33 g) de ácido 9-antracencarboxílico en 8 mL de etanol, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta alcanzar 100 °C, (ii) isoterma durante 16 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución con un sólido de color verde amarillento en suspensión. Se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol frío. El sólido se vuelve a hacer reaccionar en un nuevo ciclo para asegurarnos que se produce la tetrasustitución de los ligandos acetato por los ligandos carboxilato. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 56%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{60}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$ (9·2H₂O) %C 62,20; %H 3,48. Experimental %C 62,03; %H 3,47.

Síntesis convencional. Se hacen reaccionar $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ (0,12 g; 0,25 mmol) y 1,50 mmol (0,33 g) de ácido 9-antracencarboxílico en 24 mL de MeOH/H₂O (1:1). La mezcla se mantiene a reflujo durante 4 horas, observándose la aparición de un precipitado marrón verdoso. La disolución se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol absoluto. El sólido se vuelve a hacer reaccionar en un nuevo ciclo de 4 horas. De esta manera nos aseguramos de que se produzca la tetrasustitución. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 70%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{60}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$ (9·2H₂O) %C 62,20; %H 3,48. Experimental %C 62,16; %H 3,45.

Espectro IR: 3054d, 2765d, 1625d, 1558d, 1524d, 1487d, 1452d, 1417f, 1383f, 1317f, 1305f, 1275f, 1231d, 1188d, 1171d, 1156d, 1145d, 1108d, 1009m, 961d, 948d, 933d, 911d, 896d, 868d, 843d, 797d, 770m, 750d, 728f, 700d, 670m cm^{-1}

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 389, 440, 572h, 1124h.

Espectro de masas: m/z (intensidad relativa) = 1088 $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,57 μ_B

Síntesis solvotermal. Esta síntesis no ha dado lugar al producto deseado, ya que dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo, se obtiene un producto distinto. Pero en ninguno de los casos ha sido posible aislar el producto **9** puro.

A continuación se describe uno de los ensayos realizados. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,33 g) de ácido 9-antracencarboxílico en 8 mL de etanol, en un recipiente de teflón. Se homogeneiza la muestra con ayuda de un agitador magnético, se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 100 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 48 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón verdoso que se filtra y se lava con etanol (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Dicho sólido es una mezcla del compuesto tetrasustituido $[\text{Ru}_2\text{Cl}(9\text{-atc})_4]$ y del compuesto trisustituido $[\text{Ru}_2\text{Cl}(9\text{-atc})_3(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]$.

Espectro de masas: m/z (intensidad relativa) = 1088 (100) $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4]^+$, 925 (36) $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_3(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]^+$.

2.a.12. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (10**)**

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo por tres métodos:

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,13 g) de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 8 mL de agua, en un vaso de teflón de 85 mL con un imán. Se cierra herméticamente con una tapa con sonda térmica y de presión y se introduce en el microondas con el siguiente programa: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta 130 °C, (ii) isoterma 16 h y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta temperatura ambiente. Se

obtiene un sólido marrón. Se filtra con placa filtrante y se lava con etanol. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 44%.

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,13 g) de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 8 mL de metanol, en un recipiente de teflón de 25 mL, donde antes de cerrarlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 h hasta 130 °C, (ii) isoterma 24 h y (iii) rampa de enfriamiento de 24 h hasta temperatura ambiente. Se obtienen cristales marrones alargados. Se filtra con placa filtrante y se lava con etanol. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 68%.

Síntesis convencional. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,13 g) de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ con 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 30 mL de una mezcla metanol/agua (1:1). La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se obtiene un sólido marrón. Se filtra en placa filtrante y se lava con etanol. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 70%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**10**) %C 46,72; %H 3,43. Experimental %C 46,51; %H 3,41. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_{9,5}$ (**10**·1,5H₂O) %C 45,24; %H 3,68. Experimental %C 45,14; %H 3,32. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (**10**·H₂O) %C 45,72; %H 3,60. Experimental %C 45,82; %H 3,37.

Espectro IR: 3068d, 2972d, 2927d, 1603d, 1570d, 1497d, 1462m, 1441m, 1386f, 1290m, 1194d, 1153m, 1104m, 1052d, 1032d, 948d, 856m, 788m, 750m, 740f, 670f cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 344, 479, 1128.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,39 μ_B

2.a.13. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**11**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **10**, utilizando en este caso el ácido *m*-toluico (0,20 g; 1,50 mmol). Sus rendimientos son: método *a* 80%, método *b* 59% y método *c* 51%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**11**) %C 46,72; %H 3,43. Experimental %C 46,56; %H 3,43. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ (**11**·2H₂O) %C 44,76; %H 3,76. Experimental %C 44,73; %H 3,32. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**11**) %C 46,72; %H 3,43. Experimental %C 47,02; %H 3,42.

Espectro IR: 3054d, 2947d, 2917d, 1591d, 1466m, 1413m, 1386f, 1289m, 1225m, 1168d, 1118d, 1089m, 1040d, 1006d, 935d, 912d, 898d, 815d, 791m, 749f, 679f cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 349, 486, 1153.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,50 μ_B

2.a.14. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**12**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **10**, utilizando en este caso el ácido *p*-toluico (0,20 g; 1,50 mmol). Sus rendimientos son: método *a* 51%, método *b* 65% y método *c* 89%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**12**) %C 46,72; %H 3,43. Experimental %C 46,63; %H 3,44. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_{8,5}$ (**12**·0,5H₂O) %C 46,22; %H 3,51. Experimental %C 46,13; %H 3,38. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_{8,5}$ (**12**·0,5H₂O) %C 46,22; %H 3,51. Experimental %C 46,02; %H 3,37.

Espectro IR: 3013d, 2916d, 1608m, 1514d, 1448m, 1398f, 1296m, 1212d, 1179m, 1146m, 1116d, 1121d, 854d, 843d, 782m, 753f, 693m cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 350, 492, 1168.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,20 μ_B

2.a.15. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**13**)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante los tres métodos empleados para obtener el compuesto **10**, utilizando en este caso el ácido 3,5-dimetoxibenzoico (0,27 g; 1,50 mmol). El rendimiento del método *a* es del 84% utilizando metanol como disolvente. El método *b* da un rendimiento del 76% utilizando las siguientes etapas: rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 85 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 72 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, el método *c* tiene un 80% de rendimiento. El sólido final se lava en todos los casos con metanol frío (2 x 10 mL).

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{16}$ (**13**) %C 42,95; %H 3,60. Experimental %C 42,19; %H 3,54. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{16}$ (**13**) %C 42,95; %H 3,60. Experimental %C 43,30; %H 3,69. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{36}\text{H}_{39}\text{O}_{17,5}$ (**13**·1,5H₂O) %C 41,83; %H 3,80. Experimental %C 41,49; %H 3,49.

Espectro IR: 3003d, 2957d, 2935d, 2840d, 1593m, 1481d, 1449m, 1434d, 1383f, 1312d, 1296d, 1249d, 1202m, 1158m, 1107m, 1059d, 1046d, 991d, 943m, 926d, 873d, 853m, 828d, 773d, 760m, 697d, 675d cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 322, 494, 1137.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,48 μ_B

2.a.16. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**14**)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante tres métodos diferentes:

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,14 g) de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 8 mL de agua, en un vaso de teflón de 85 mL con un imán. Se cierra herméticamente con una tapa con sonda térmica y de presión, y se introduce en el microondas con el siguiente programa: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta 130 °C, (ii) isoterma 16 h y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón oscuro. Se filtra con placa filtrante y se lava con etanol (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 67%.

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,14 g) de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 8 mL de agua, en un recipiente de teflón de 25 mL, donde antes de cerrarlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 h hasta 130 °C, (ii) isoterma 24 h y (iii) rampa de enfriamiento de 24 h hasta temperatura ambiente. Se obtienen cristales marrones oscuros alargados. Se filtra con placa filtrante y se lava con etanol (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 79%.

Síntesis convencional. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,14 g) de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y 1,50 mmol (0,20 g) de ácido *o*-toluico en 30 mL de una mezcla metanol/agua (1:1). La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se obtiene un sólido marrón oscuro. Se filtra en placa filtrante y se lava con etanol (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 68%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (**14**) %C 44,20; %H 3,25. Experimental %C 44,32; %H 3,22. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{35}\text{O}_{11,5}$ (**14**·3,5H₂O) %C 41,21; %H 3,78. Experimental %C 41,05; %H 3,07. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_{8,5}$ (**14**·0,5H₂O) %C 43,75; %H 3,33. Experimental %C 43,60; %H 3,19.

Espectro IR: 3058d, 2967d, 2929d, 1601d, 1575d, 1512d, 1492d, 1449m, 1416m, 1391f, 1302m, 1287m, 1199d, 1152m, 1103m, 1049d, 1029d, 953d, 872d, 855m, 804d, 788m, 737f, 703d, 670f cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 346, 412, 514, 1147.

Espectro de masas: $m/z = 744$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 5,03 μ_B

2.a.17. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**15**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **14**, utilizando en este caso el ácido *m*-toluico (0,20 g; 1,50 mmol), y en la síntesis solvotermal utilizando metanol en lugar de agua. Por el método *a* el rendimiento que se obtiene es del 58%, por el método *b* del 81%, y por el método *c* del 82%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para Ru₂IC₃₂H₂₈O₈ (**15**) %C 44,20; %H 3,25. Experimental %C 45,10; %H 3,34. Método *b*. Calculado para Ru₂IC₃₂H₂₈O₈ (**15**) %C 44,20; %H 3,25. Experimental %C 45,01; %H 3,27. Método *c*. Calculado para Ru₂IC₃₂H₂₉O_{8,5} (**15**·0,5H₂O) %C 43,75; %H 3,33. Experimental %C 43,60; %H 3,22.

Espectro IR: 3058d, 3028d, 2918d, 1591d, 1529d, 1466m, 1414f, 1387f, 1290m, 1226m, 1168d, 1118d, 1043d, 1006d, 932d, 910d, 895d, 813d, 791m, 747f, 678f cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 343, 436, 544, 1196.

Espectro de masas: $m/z = 744$ [Ru₂(μ -O₂CC₆H₄-*m*-Me)₄]⁺

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,56 μ_B

2.a.18. Síntesis de [Ru₂I(μ -O₂CC₆H₄-*p*-Me)₄]_n (**16**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **14**, utilizando en este caso el ácido *p*-toluico (0,20 g; 1,50 mmol). Los rendimientos obtenidos por los métodos *a*, *b* y *c* son 31%, 76% y 6% respectivamente.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para Ru₂IC₃₂H₃₃O_{10,5} (**16**·2,5H₂O) %C 42,02; %H 3,64. Experimental %C 41,31; %H 2,96. Método *b*. Calculado para Ru₂IC₃₂H₂₈O₈ (**16**) %C 44,20; %H 3,25. Experimental %C 43,97; %H 3,20. Método *c*. Calculado para Ru₂IC₃₂H₂₈O₈ (**16**) %C 44,20; %H 3,25. Experimental %C 43,77; %H 3,41.

Espectro IR: 3013d, 2911d, 1608m, 1514d, 1446m, 1393f, 1295m, 1211d, 1179m, 1143m, 1115d, 1021d, 852d, 842d, 781m, 752f, 692m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 344, 427, 544, 1192.

Espectro de masas: $m/z = 744$ [Ru₂(μ -O₂CC₆H₄-*p*-Me)₄]⁺

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,41 μ_B

2.a.19. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**17**)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante los tres métodos empleados para obtener el compuesto **14**, utilizando en este caso el de ácido 3,5-dimetoxibenzoico (0,27 g; 1,50 mmol). El rendimiento para el método *a*, es del 71%, utilizando metanol como disolvente. El método *b*, utilizando metanol como disolvente y las siguientes etapas: rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 85 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 72 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente, dio lugar a un rendimiento del 59%. Para el método *c* se obtuvo un rendimiento del 43%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{36}\text{H}_{41}\text{O}_{18,5}$ ($\text{17}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) %C 39,35; %H 3,76. Experimental %C 38,74; %H 3,64. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{16}$ (**17**) %C 41,04; %H 3,44. Experimental %C 40,93; %H 3,59. Método *c*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_{17}$ ($\text{17}\cdot\text{H}_2\text{O}$) %C 40,35; %H 3,57. Experimental %C 39,01; %H 3,58.

Espectro IR: 3003d, 2938d, 2839d, 1596m, 1519d, 1481d, 1449m, 1380f, 1310d, 1290d, 1252d, 1204m, 1155f, 1110d, 1062m, 1048m, 1017m, 1002m, 945d, 925d, 873d, 845d, 827d, 792d, 760m, 698m, 673d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 346, 500, 1100.

Espectro de masas: $m/z = 928$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,68 μ_B

2.b. Síntesis de carboxilatos de Ru(II)-Ru(II)

2.b.1. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4(\text{EtOH})_2]$ (**18**)

Síntesis solvotermal. Al llevar a cabo la obtención del compuesto **16**, pero con etanol como disolvente y con una rampa de enfriamiento de 48 h, se observó la aparición de cristales marrones alargados correspondientes a un compuesto que no correspondía con la estequiometría esperada. La caracterización del mismo permitió determinar que se trataba de la especie reducida $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4(\text{EtOH})_2]$. Rendimiento 15%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$ ($18 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %C 50,70; %H 4,96. Experimental %C 50,62; %H 4,67.

Espectro IR: 3038d, 2972d, 2916d, 2345d, 1608d, 1585m, 1533f, 1449d, 1391f, 1292m, 1209d, 1178f, 1143d, 1113d, 1070m, 1039f, 1019m, 876d, 852m, 837m, 782m, 753f, 692m, 668d cm^{-1} .

2.b.2. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (19)

Síntesis solvotermal. En la obtención del compuesto **4a** se observó la aparición de cristales correspondientes a un compuesto que no correspondía con la estequiometría esperada. La caracterización del mismo permitió determinar que se trataba de la especie reducida $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$. La síntesis de este compuesto se lleva a cabo utilizando los mismos reactivos que los empleados para obtener el compuesto **4a**, pero utilizando metanol como disolvente. Las etapas de la reacción son las siguientes: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 100 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 16 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón rojizo cristalino que se filtra y se lava varias veces con (2 x 10 mL) de etanol frío. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 42%.

Espectro IR: 3097d, 2937d, 2836d, 1601m, 1582m, 1540m, 1517d, 1490m, 1471m, 1435m, 1383f, 1292d, 1275m, 1246f, 1182m, 1166m, 1150m, 1101m, 1049m, 1020m, 986m, 953d, 852m, 788d, 751f, 698d, 669f cm^{-1} .

Espectro de masas: $m/z = 808$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,00 μ_B

2.b.3. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4(\text{EtOH})_2]$ (20)

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 1,50 mmol (0,24 g) de ácido 3,5-dimetoxibenzoico y 8 mL de etanol absoluto, en un recipiente de teflón. La muestra se homogeneiza con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta

alcanzar 130 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 42 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón cristalino que se filtra y se lava con metanol (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 80%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{O}_{19}$ ($20 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %C 46,33; %H 4,86. Experimental %C 46,30; %H 4,57.

Espectro IR: 3450d, 3097d, 3058d, 2846d, 2942d, 1607m, 1542m, 1477d, 1462d, 1425d, 1381f, 1331m, 1305d, 1250d, 1196m, 1152f, 1057m, 1039m, 990d, 948d, 915d, 875d, 865d, 855m, 804d, 766f, 630d, 677d cm^{-1} .

Momento magnético a temperatura ambiente: 2,83 μ_{B}

2.b.4. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mathbf{9}\text{-atc})_4(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (21)

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 1,50 mmol (0,33 g) de ácido 9-antracencarboxílico y 8 mL de etanol absoluto, en un recipiente de teflón. Se homogeneiza la muestra con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 30 minutos hasta alcanzar 120 °C, (ii) isoterma durante 8 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 8 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución marrón rojiza con un precipitado que contiene una mezcla de cristales marrones rojizos y un polvo grisáceo. Se filtra, y el sólido se lava con etanol frío (2 x 10 mL).

Una selección manual de los cristales permitió separar cristales adecuados para resolver la estructura cristalina de este compuesto.

Espectro IR: 3569d, 3050d, 2967d, 1623d, 1573d, 1541f, 1538d, 1485m, 1442d, 1428f, 1390f, 1317f, 1276f, 1226d, 1178d, 1156d, 1145d, 1105d, 1084d, 1040m, 1013m, 974d, 958d, 894m, 868m, 847m, 795m, 772f, 750d, 729f, 668m cm^{-1} .

Momento magnético a temperatura ambiente: 2,80 μ_{B}

3. Síntesis de amidato complejos

3.a. Síntesis de amidatos de Ru₂⁵⁺

3.a.1. Síntesis de [Ru₂Cl(μ-NHOCC₆H₄-*o*-Me)₄]_n (**22**)

La síntesis de este compuesto se ha realizado por dos métodos distintos:

Método a. Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de [Ru₂Cl(μ-O₂CMe)₄]_n, 1,50 mmol (0,20 g) de *o*-toluamida, 2,00 mmol (0,08 g) de cloruro de litio y 0,25 mL de trietilamina en 8 mL de etanol absoluto, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta alcanzar 130 °C, (ii) isoterma durante 16 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución con un sólido de color marrón en suspensión. La disolución se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol frío. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 55%.

Análisis elemental: Calculado para Ru₂ClC₃₂H₃₈N₄O₇ (**22**·3H₂O) %C 46,40; %H 4,62; %N 6,76. Experimental %C 46,48; %H 4,02; %N 6,71.

Método b. Síntesis solvotermal. Los reactivos y las cantidades son los mismos que para el método *a*. Se adicionan todos los reactivos a un recipiente de teflón, donde antes de taponarlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza la mezcla con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 130 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón microcristalino que se filtra y se lava con etanol frío (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 60%.

Análisis experimental: Calculado para Ru₂ClC₃₂H₃₂N₄O₄ (**22**) %C 49,64; %H 4,17; %N 7,24. Experimental %C 49,19; %H 4,17; %N 7,01.

Espectro IR: 3375d, 3063d, 1916d, 1603d, 1511f, 1479m, 1454f, 1434f, 1218m, 1194m, 1134m, 1098m, 1041m, 941d, 867d, 848d, 788d, 772m, 743d, 724f, 668f cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ, nm] 343, 480, 560h, 954.

Espectro de masas: *m/z* = 740 [Ru₂(μ-NHOCC₆H₄-*o*-Me)₄]⁺

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,89 μ_B

3.a.2. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**23**)

Este compuesto se ha sintetizado de forma análoga al compuesto **22**, utilizando en este caso la *m*-toluamida (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 55%, mientras que por el método *b*, del 65%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$ (**23**·2H₂O) %C 47,44; %H 4,48; %N 6,91. Experimental %C 47,43; %H 4,01; %N 6,98. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$ (**23**·0,5EtOH·1,5H₂O) %C 48,09; %H 4,65; %N 6,08. Experimental %C 47,45; %H 4,35; %N 6,67.

Espectro IR: 3306d, 2935d, 2916d, 1591d, 1508f, 1456f, 1429f, 1396f, 1328d, 1282d, 1248m, 1187m, 1111m, 1069m, 1047m, 918d, 879m, 784f, 724f, 691f, 677f cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 347, 465, 986.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,98 μ_B

3.a.3. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**24**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **22**, utilizando en este caso la *p*-toluamida (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 50% y por el *b* del 55%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5$ (**24**·H₂O) %C 48,51; %H 4,33; %N 7,07. Experimental %C 48,13; %H 4,04; %N 6,98. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5$ (**24**·H₂O) %C 48,51; %H 4,33; %N 7,07. Experimental %C 48,48; %H 4,04; %N 7,05.

Espectro IR: 3356d, 1979d, 1611m, 1581d, 1525m, 1490f, 1437f, 1287d, 1221d, 1202m, 1185m, 1111m, 1018d, 850d, 827m, 779m, 734f, 664d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 344, 474, 1004.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,19 μ_B

3.a.4. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (25)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante dos métodos diferentes. Éstos son similares a los empleados para obtener el compuesto **22**, utilizando en este caso la *o*-metoxibenzamida, (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 44% y por el *b* del 58%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{11}$ ($25 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) %C 43,08; %H 4,29; %N 6,28. Experimental %C 42,34; %H 3,65; %N 5,99. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{11}$ ($25 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) %C 43,08; %H 4,29; %N 6,28. Experimental %C 42,85; %H 3,81; %N 5,96.

Espectro IR: 3339m, 3068d, 2950d, 2942d, 2837d, 1601m, 1584m, 1490f, 1414f, 1347m, 1294m, 1278m, 1244f, 1224f, 1183f, 1164m, 1133m, 1096f, 1050m, 1018f, 846m, 756f, 687m, 656d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 337, 375h, 473, 1000.

Espectro de masas: $m/z = 804$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,46 μ_B

3.a.5. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (26)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **22**, utilizando en este caso la *m*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 34% y por el *b*, del 33%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_{10,5}$ ($26 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) %C 43,52; %H 4,22; %N 6,34. Experimental %C 43,11; %H 3,69; %N 6,22. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{10}$ ($26 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) %C 43,96; %H 4,15; %N 6,41. Experimental %C 43,72; %H 3,75; %N 6,20.

Espectro IR: 3304d, 3073d, 2934d, 2833d, 1586m, 1508f, 1494f, 1459f, 1425f, 1316d, 1286m, 1253f, 1196m, 1176m, 1103m, 1039f, 994d, 900d, 847d, 782f, 731f, 686m cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 347, 472, 993.

Espectro de masas: $m/z = 804$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,06 μ_B

3.a.6. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**27**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **22**, utilizando en este caso la *p*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 51% y por el *b*, del 70%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$ (**27**) %C 45,85; %H 3,85; %N 6,68. Experimental %C 45,21; %H 4,15; %N 6,33. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_9$ (**27**·H₂O) %C 44,89; %H 4,00; %N 6,54. Experimental %C 44,60; %H 4,13; %N 6,22.

Espectro IR: 3295d, 2935d, 2836d, 2038d, 1607f, 1585m, 1528d, 1488f, 1432f, 1304m, 1257f, 1172f, 1119m, 1022f, 882d, 840f, 781d, 752m, 680d cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 325, 366h, 473, 1015.

Espectro de masas: $m/z = 804$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,00 μ_B

3.a.7. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**28**)

La síntesis de este compuesto se ha realizado por dos métodos distintos. Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **22**, utilizando en este caso la 3,5-dimetoxibenzamida (0,27 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 52% y por el *b*, del 62%, utilizando metanol como disolvente.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_{13,5}$ (**28**·1,5H₂O) %C 43,88; %H 4,40; %N 5,69. Experimental %C 43,57; %H 4,09; %N 5,61. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{ClC}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{15}$ (**28**·3H₂O) %C 42,75; %H 4,58; %N 5,53. Experimental %C 42,52; %H 4,14; %N 5,48.

Espectro IR: 3325d, 3017d, 2937d, 2833d, 1595m, 1509m, 1483d, 1452m, 1420m, 1343d, 1315m, 1300m, 1202m, 1180f, 1102d, 1046f, 942d, 921d, 851d, 919m, 756d, 744f, 686m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 338, 379, 473, 995.

Espectro de masas: $m/z = 924$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(MeO)}_2)_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,03 μ_B

3.a.8. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**29**)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo por dos métodos:

Método a. Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,13 g) de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 1,50 mmol (0,20 g) de *o*-toluamida, 2,00 mmol (0,24 g) de bromuro potásico y 0,25 mL de trietilamina en 8 mL de etanol absoluto, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta alcanzar 120 °C, (ii) isoterma durante 16 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución con un sólido de color marrón en suspensión. La disolución se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol frío y otras dos con 10 mL de agua. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 10%.

Análisis elemental: *Método a.* Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**29**) %C 46,95; %H 3,94; %N 6,84. Experimental %C 46,55; %H 3,85; %N 6,84.

Método b. Síntesis solvotermal. Los reactivos y las cantidades utilizados son los mismos que para el método *a*. Se adicionan todos los reactivos a un recipiente de teflón, donde antes de taponarlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza la mezcla con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 100 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón microcristalino que se filtra y se lava dos veces con 10 mL de etanol frío y otras dos con 10 mL de agua. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 26%.

Análisis elemental: *Método b.* Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**29**) %C 46,95; %H 3,94; %N 6,84. Experimental %C 45,75; %H 3,93; %N 6,61.

Espectro IR: 3373m, 3068d, 2972d, 1605d, 1512f, 1482m, 1454f, 1436f, 1219m, 1195m, 1136m, 1099m, 1042d, 941d, 869d, 850d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 289, 401, 481, 555h, 921.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,84 μ_B

3.a.9. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (30)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **29**, utilizando en este caso la *m*-toluamida (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 54% y por el *b* del 46%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$ ($30 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) %C 44,97; %H 4,25; %N 6,56. Experimental %C 44,43; %H 3,70; %N 6,48. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**30**) %C 46,95; %H 3,94; %N 6,84. Experimental %C 44,77; %H 3,91; %N 6,39.

Espectro IR: 3349d, 3033d, 2918d, 1592d, 1508f, 1481d, 1457d, 1434f, 1402d, 1285d, 1247d, 1184m, 1112m, 1040d, 997d, 917d, 785m, 727m, 692m, 677m cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 302, 365h, 475, 985.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,99 μ_B

3.a.10. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (31)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **29**, utilizando en este caso la *p*-toluamida (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 31% y por el *b* del 56%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5$ ($31 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %C 45,94; %H 4,10; %N 6,70. Experimental %C 45,90; %H 3,92; %N 6,62. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**31**) %C 46,95; %H 3,94; %N 6,84. Experimental %C 46,14; %H 3,87; %N 6,70.

Espectro IR: 3348d, 3018d, 2911d, 1612d, 1524m, 1489m, 1438f, 1399d, 1288d, 1222d, 1202m, 1186m, 1111m, 1018d, 850d, 827m, 779m, 735m, 663d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 303, 377, 471, 997.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,00 μ_B

3.a.11. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (32)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante dos métodos diferentes. Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **29**, utilizando en este caso la *o*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 48% utilizando una temperatura de reacción de 100 °C, y por el *b*, del 40%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{11}$ ($32 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) %C 41,03; %H 4,09; %N 5,98. Experimental %C 39,35; %H 3,49; %N 5,39. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{11}$ ($32 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) %C 41,03; %H 4,09; %N 5,98. Experimental %C 39,38; %H 3,60; %N 5,30.

Espectro IR: 3338m, 3073d, 2972d, 2942d, 2837d, 1601m, 1584m, 1490f, 1446f, 1431f, 1416f, 1348m, 1295m, 1279m, 1245f, 1218f, 1184m, 1165m, 1135m, 1097f, 1050m, 1019f, 958d, 847m, 753f, 689m, 659d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 331, 361h, 485, 1001.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,25 μ_B

3.a.12. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (33)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **29**, utilizando en este caso la *m*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 35% utilizando una temperatura de reacción de 100 °C y por el *b* del 36%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_{9,5}$ ($33 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) %C 42,25; %H 3,88; %N 6,16. Experimental %C 42,12; %H 3,61; %N 6,04. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_{9,5}$ ($33 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) %C 42,25; %H 3,88; %N 6,16. Experimental %C 41,68; %H 3,61; %N 5,89.

Espectro IR: 3329d, 3073d, 2997d, 2936d, 2834d, 1598m, 1589m, 1509f, 1495f, 1461f, 1432f, 1530m, 1319m, 1287m, 1257f, 1199f, 1178f, 1107m, 1040f, 995d, 920d, 902d, 876d, 782f, 734f, 689m, 657d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 336, 481, 995.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,29 μ_B

3.a.13. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**34**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **29**, utilizando en este caso la *p*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 36%, utilizando una temperatura de reacción de 100 °C, y por el *b*, del 33%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (**34**·2H₂O) %C 41,84; %H 3,95; %N 6,10. Experimental %C 41,58; %H 3,64; %N 5,78. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (**34**·2H₂O) %C 41,84; %H 3,95; %N 6,10. Experimental %C 41,50; %H 3,80; %N 5,85.

Espectro IR: 3307d, 3078d, 2937d, 2837d, 2036d, 1719d, 1607f, 1585m, 1527d, 1486m, 1432f, 1407m, 1305m, 1255f, 1173f, 1120m, 1072d, 1024f, 839m, 781d, 752m, 695d cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 330, 479, 1026.

Espectro de masas: $m/z = 804$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,30 μ_B

3.a.14. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**35**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **29**, utilizando en este caso la 3,5-dimetoxibenzamida (0,27 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 2% y por el *b* del 40%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. No se han conseguido buenos análisis para esta especie por este método. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{BrC}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{12}$ (**35**·2H₂O) %C 41,62; %H 4,27; %N 5,39. Experimental %C 40,37; %H 3,59; %N 5,61.

Espectro IR: 3321d, 3003d, 2930d, 2832d, 1596f, 1509f, 1483m, 1451f, 1420f, 1342m, 1316f, 1300f, 1285d, 1202f, 1172m, 1152f, 1101m, 1052f, 1047f, 944m, 922d, 862d, 851m, 819d, 755m, 744f, 686m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 343, 364, 467, 999.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,25 μ_B

3.a.15. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**)

La síntesis de este compuesto se ha realizado por dos métodos:

Método a. Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,14 g) de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 1,50 mmol (0,20 g) de *o*-toluamida, 2,00 mmol (0,34 g) de ioduro potásico y 0,25 mL de trietilamina en 8 mL de etanol absoluto, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 15 minutos hasta alcanzar 120 °C, (ii) isoterma durante 16 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 20 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución con un sólido de color marrón en suspensión. La disolución se filtra y el sólido se lava dos veces con 10 mL de etanol frío y otras dos con 10 mL de agua. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 20%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5$ (**36**·H₂O) %C 43,49; %H 3,88; %N 6,34. Experimental %C 43,66; %H 3,68; %N 6,27.

Método b. Síntesis solvotermal. Los reactivos y las cantidades empleados son los mismos que para el método *a*. Se adicionan todos los reactivos a un recipiente de teflón, donde antes de taponarlo y colocarlo dentro del reactor, se homogeneiza la mezcla con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 100 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón microcristalino que se filtra y se lava dos veces con 10 mL de etanol frío y otras dos con 10 mL de agua. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 48%.

Análisis elemental: Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**36**) %C 44,40; %H 3,73; %N 6,47. Experimental %C 43,74; %H 3,65; %N 6,41.

Espectro IR: 3290d, 3018d, 2952d, 1603d, 1577d, 1508m, 1450f, 1290d, 1215m, 1196m, 1160d, 1138m, 1099m, 1045d, 944d, 851m, 780m, 728f, 665f cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 331, 388, 492, 550h, 972.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,38 μ_B

3.a.16. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**37**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **36**, utilizando en este caso la *m*-toluamida (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 66% y por el *b*, del 38%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_{4,5}$ (**37**·0,5H₂O) %C 43,94; %H 3,80; %N 6,41. Experimental %C 43,91; %H 3,64; %N 6,47. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**37**) %C 44,40; %H 3,73; %N 6,47. Experimental %C 43,94; %H 3,70; %N 6,49.

Espectro IR: 3380d, 3336d, 3023d, 2921d, 1592d, 1506f, 1480d, 1454d, 1433f, 1401d, 1315d, 1285d, 1246m, 1183m, 1171m, 1112m, 1038d, 998d, 916d, 886d, 799m, 783f, 726f, 689m, 676m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 339, 379, 492, 991.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,38 μ_B

3.a.17. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**38**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **36**, utilizando en este caso la *p*-toluamida (0,20 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 39% y por el *b*, del 56%.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5$ (**38**·H₂O) %C 43,49; %H 3,88; %N 6,34. Experimental %C 43,65; %H 3,71; %N 6,37. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (**38**) %C 44,40; %H 3,73; %N 6,47. Experimental %C 43,95; %H 3,82; %N 6,31.

Espectro IR: 3321d, 3028d, 2916d, 1611m, 1523m, 1489m, 1439f, 1396m, 1223m, 1204m, 1183m, 1120m, 1019d, 849d, 828m, 779m, 735m cm⁻¹.

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 342, 375, 486, 1007.

Espectro de masas: $m/z = 740$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,28 μ_B

3.a.18. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (39)

La síntesis de este compuesto se ha llevado a cabo mediante dos métodos diferentes. Éstos son similares a los empleados para obtener el compuesto **36**, utilizando en este caso la *o*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 46%, utilizando una temperatura de reacción de 100 °C, y por el *b*, del 52%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ($39 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) %C 38,37; %H 4,02; %N 5,59. Experimental %C 37,84; %H 3,32; %N 5,16. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ($39 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) %C 38,37; %H 4,02; %N 5,59. Experimental %C 38,04; %H 3,33; %N 5,29.

Espectro IR: 3339m, 3068d, 2970d, 2924d, 2838d, 1601m, 1583m, 1490f, 1448f, 1431f, 1414f, 1347d, 1294m, 1279m, 1244f, 1219f, 1183m, 1165m, 1135m, 1097f, 1050m, 1018f, 958d, 864m, 752f, 687m, 657d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 332, 503, 1008.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,47 μ_B

3.a.19. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (40)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **36**, utilizando en este caso la *m*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 50%, utilizando una temperatura de reacción de 100 °C, y por el *b*, del 34%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_9$ ($40 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %C 40,56; %H 3,62; %N 5,91. Experimental %C 40,39; %H 3,42; %N 5,85. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_{8,5}$ ($40 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) %C 40,95; %H 3,54; %N 5,97. Experimental %C 40,60; %H 3,47; %N 5,94.

Espectro IR: 3374d, 3326d, 3068d, 2997d, 2934d, 2832d, 2170d, 1602m, 1589m, 1509f, 1495f, 1460f, 1449f, 1432f, 1322m, 1286m, 1256f, 1197f, 1173m, 1108m, 1044f, 996d, 920d, 900d, 876d, 852d, 781f, 732f, 686m cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): $[\lambda, \text{nm}]$ 334, 496, 998.

Momento magnético a temperatura ambiente: 5,18 μ_B

3.a.20. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**41**)

Los métodos de síntesis son similares a los empleados para obtener el compuesto **36**, utilizando en este caso la *p*-metoxibenzamida (0,23 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 39%, utilizando una temperatura de reacción de 100 °C, y por el *b*, del 30%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (**41**·2H₂O) %C 39,80; %H 3,76; %N 5,80. Experimental %C 39,59; %H 3,60; %N 5,65. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_{11,5}$ (**41**·3,5H₂O) %C 38,72; %H 3,96; %N 5,64. Experimental %C 38,35; %H 3,52; %N 5,49.

Espectro IR: 3334d, 3073d, 2935d, 2836d, 1606f, 1585m, 1526d, 1585m, 1446f, 1430f, 1406f, 1305m, 1254f, 1219f, 1173f, 1120m, 1023f, 838f, 780d, 751m, 673d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 347, 394h, 490, 1027.

Espectro de masas: $m/z = 804$ $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,20 μ_B

3.a.21. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**42**)

La síntesis de este compuesto se ha realizado por dos métodos. Éstos son similares a los empleados para obtener el compuesto **36**, utilizando en este caso la 3,5-dimetoxibenzamida (0,27 g; 1,50 mmol). Por el método *a* se obtiene un rendimiento del 48%, utilizando una temperatura de reacción de 100 °C, y por el *b*, del 35%, aumentando 24 h más la rampa de enfriamiento.

Análisis elemental: Método *a*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{13}$ (**42**·H₂O) %C 40,49; %H 3,96; %N 5,25. Experimental %C 39,60; %H 3,81; %N 5,05. Método *b*. Calculado para $\text{Ru}_2\text{IC}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{14}$ (**42**·2H₂O) %C 39,82; %H 4,08; %N 5,16. Experimental %C 39,65; %H 3,94; %N 5,20.

Espectro IR: 3299d, 2997d, 2935d, 2835d, 1707d, 1595f, 1508f, 1482m, 1454f, 1421f, 1343m, 1315m, 1297m, 1257d, 1202f, 1155f, 1112m, 1062f, 1049f, 992d, 940d, 923d, 841m, 756f, 743f, 689d cm^{-1} .

UV-Vis-NIR (reflectancia difusa): [λ , nm] 324, 1002.

Momento magnético a temperatura ambiente: 4,38 μ_B

3.a.22. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ (43)

A una suspensión de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**) (0,15 mmol; 0,11 g), en 40 mL de THF se le añade AgBF_4 (0,15 mmol; 0,03 g). La mezcla de reacción se agita durante 24 horas, asilada de la luz, dando lugar a 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 mediante vacío. El IR del compuesto coincide con el esperado para $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$.

Espectro IR: 3620d, 3334d, 3063d, 2959d, 2876d, 1605d, 1578d, 1563d, 1511m, 1460f, 1431f, 1293d, 1257d, 1230m, 1201d, 1139m, 1098f, 1037f, 918d, 868m, 852m, 784f, 732f, 667f cm^{-1} .

El producto se disuelve en 8 mL de THF y la disolución resultante se adiciona a un recipiente de teflón, donde además se añade $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,30 mmol; 0,10 g) y un par de gotas de tolueno. La mezcla se homogeneiza con ayuda de un agitador magnético, se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 80 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtienen cristales marrones del compuesto **43** mezclados con el compuesto de europio. Algunos cristales se seleccionan manualmente para su resolución por difracción de rayos X de monocristal.

3.a.23. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (44)

Para la obtención de este compuesto es necesario llevar a cabo una reacción en dos pasos. En el primero de ellos se lleva a cabo una síntesis convencional para obtener $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$. Para ello, a una suspensión de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (0,15 mmol; 0,11 g) en 40 mL de THF se le añade AgBF_4 (0,15 mmol; 0,03 g). La mezcla de reacción se deja agitando 24 horas, asilada de la luz, dando lugar a 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 mediante vacío.

Para llevar a cabo el siguiente paso, se disuelve el sólido obtenido en la etapa anterior en 5 mL de MeOH y se adiciona a un recipiente de teflón, junto a 0,90 g (3,00 mmol) de $\text{Bu}_4\text{N}(\text{SCN})$ y 3 mL más de MeOH. La mezcla se homogeneiza con ayuda de un agitador magnético, se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 70 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido marrón oscuro cristalino que se filtra y se lava dos veces con 10 mL de metanol frío, con 2 mL de éter etílico y con otros 2 mL de n-hexano. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 22%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$ (**44**· H_2O) %C 48,64; %H 4,21; %N 8,59; %S 3,93. Experimental %C 48,23; %H 3,92; %N 8,60; %S 3,95.

Espectro IR: 3372d, 3322d, 3058d, 2967d, 2923d, 2077f, 1980d, 1937d, 1603d, 1578d, 1509f, 1458f, 1381m, 1283d, 1217m, 1198m, 1160d, 1139f, 1100f, 1043m, 946d, 903d, 851m, 782f, 729f, 665f cm^{-1} .

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,94 μ_B

3.b. Síntesis de monómeros de Ru(II)

3.b.1. Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$ (45**)**

Al llevar a cabo la síntesis del $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ con el ligando isonicotinamida, se observó que el producto obtenido no correspondía con la estequiometría esperada $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_5\text{H}_4\text{N})_4]_n$. La obtención de cristales por método solvotermal permitió dilucidar su estructura, la cual se corresponde con $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$.

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,25 mmol (0,12 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 1,50 mmol (0,18 g) de isonicotinamida, 2,00 mmol (0,08 g) de cloruro de litio, 0,25 mL de trietilamina y 8 mL de etanol absoluto, en un recipiente de teflón. La muestra se homogeneiza con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 2 horas hasta alcanzar 130 °C, (ii) isoterma durante 24 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 22 horas hasta alcanzar la temperatura

ambiente. Se obtiene una disolución marrón rojiza con un precipitado que contiene una mezcla de cristales rojos y un polvo marrón rojizo. El sólido se filtra y se lava con etanol frío (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío. Rendimiento 47%.

La separación manual de los cristales permite resolver la estructura cristalina del compuesto $[\text{RuCl}_2(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$.

Análisis elemental: Calculado para $\text{RuCl}_2\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_8$ (**45**·H₂O) %C 43,10; %H 4,45; %N 15,46. Experimental %C 42,75; %H 4,58; %N 14,79.

Espectro IR: 3322m, 3172m, 1919m, 1664f, 1611f, 1541f, 1390f, 1227m, 1133d, 1051d, 1013m, 849m, 768m, 690m cm^{-1} .

Espectro de masas: $m/z = 660$ $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]^+$

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7,62 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 7,76 (s, 1H), 8,25 (s, 1H), 8,46 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H) ppm.

3.b.2. Síntesis de $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$ (**46**)

Al igual que para el compuesto **45**, al llevar a cabo la síntesis del $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ con el ligando isonicotinamida, se observó que el producto obtenido no corresponde con la estequiometría esperada $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_5\text{H}_4\text{N})_4]_n$. La obtención de cristales por método solvotermal permitió dilucidar su estructura, la cual se correspondía con $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$.

Síntesis solvotermal. Este compuesto se ha sintetizado de forma análoga al compuesto **45**, utilizando en este caso 0,25 mmol (0,13 g) de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 2,00 mmol (0,24 g) de bromuro potásico y una rampa de enfriamiento de 48 horas. Rendimiento 65%.

La separación manual de los cristales permite determinar la estructura del compuesto $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$.

Análisis elemental: Calculado para $\text{RuBr}_2\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_8$ (**46**·H₂O) %C 38,39; %H 3,97; %N 13,77. Experimental %C 38,38; %H 4,25; %N 13,57.

Espectro IR: 3363m, 3180m, 2967d, 1659f, 1612f, 1541f, 1389f, 1226m, 1110d, 1085d, 1050m, 1012m, 862d, 850m, 767m, 689d cm^{-1} .

Espectro de masas: $m/z = 750$ $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7,63 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 7,79 (s, 1H), 8,27 (s, 1H), 8,60 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H) ppm.

3.b.3. Síntesis de $[\text{RuI}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$ (47)

Al igual que para el compuesto **45**, al llevar a cabo la síntesis del $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ con el ligando isonicotinamida, se observó que el producto obtenido no correspondía con la estequiometría esperada $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_5\text{H}_4\text{N})_4]_n$.

Síntesis solvotermal. Este compuesto se ha sintetizado de forma análoga al compuesto **45**, utilizando en este caso 0,25 mmol (0,14 g) de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 2,00 mmol (0,34 g) de ioduro potásico y una rampa de enfriamiento de 48 horas. Rendimiento 19%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{RuI}_2\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_8$ (**47** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) %C 33,10; %H 3,85; %N 11,88. Experimental %C 29,70; %H 3,29; %N 9,72.

Espectro IR: 3296m, 3174m, 1908m, 1666f, 1603f, 1563f, 1542f, 1388f, 1223m, 1153d, 1118d, 1054d, 1009m, 849m, 765m, 688m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7,62 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 7,81 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 8,89 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H) ppm.

4. Síntesis de compuestos con Hhpp

4.a. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\text{hpp})_4]$ (48)

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,50 mmol (0,26 g) de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 6,00 mmol (0,84 g) de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y 3,50 mmol (0,42 g) de bromuro potásico en 8 mL de etanol, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL con un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programa una isoterma de 15 min a 130 °C. Se obtiene una disolución con un sólido microcristalino de color verde oscuro en suspensión. La disolución se filtra y el sólido se lava con 5 mL de agua, 5 mL de

etanol frío, y finalmente, con 5 mL de éter etílico. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 47%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{Br}_2\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_{12}$ (**48**) %C 36,77; %H 5,29; %N 18,37. Experimental %C 38,49; %H 5,30; %N 18,94.

Espectro IR: 2945d, 2923d, 2827m, 1620d, 1526f, 1482m, 1464f, 1431f, 1382f, 1334m, 1322m, 1306f, 1274f, 1226d, 1207f, 1133f, 1113m, 1095m, 1066m, 1027f, 951d, 923d, 901m, 751f, 725m, 709m cm^{-1} .

UV-Vis en H_2O : [$\lambda_{\text{máx}}$, nm; (ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] 404 (46493), 591(44537), 719(66056).

Espectro de masas: $m/z = 756$ [$\text{Ru}_2(\text{hpp})_4+\text{H}$] $^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,51 μ_{B}

4.b. Síntesis de $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\text{hpp})_4]$ (**49**)

La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de la misma forma que para obtener el compuesto **48**. En este caso se utiliza $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, (0,28 g; 6,00 mmol) y yoduro potásico (3,50 mmol; 0,58 g). Rendimiento 7%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{I}_2\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_{12}$ (**49**) %C 33,34; %H 4,80; %N 16,66. Experimental %C 34,45; %H 4,81; %N 16,86.

Espectro IR: 2945d, 2923d, 2827m, 1620d, 1526f, 1482m, 1464f, 1431f, 1382f, 1334m, 1322m, 1306f, 1274f, 1226d, 1207f, 1133f, 1113m, 1095m, 1066m, 1027f, 951d, 923d, 901m, 751f, 725m, 709m cm^{-1} .

UV-Vis en H_2O : [$\lambda_{\text{máx}}$, nm; (ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] 401(5932), 594(6419), 723(10749).

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,04 μ_{B}

4.c. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{N}_3)_2(\text{hpp})_4]$ (**50**)

Síntesis solvotermal asistida por microondas. Se hacen reaccionar 0,5 mmol (0,25 g) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, 6,00 mmol (0,84 g) de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y

3,5 mmol (0,23 g) de azida sódica en 8 mL de etanol, en un recipiente de teflón TFM de 85 mL, en el que se introduce un agitador magnético. Dicho recipiente se sella herméticamente con una tapa equipada con un sensor de temperatura y presión, y se coloca en el horno de microondas, donde se programa una isoterma de 15 min a 130 °C. Se obtiene una disolución con un sólido cristalino de color verde oscuro en suspensión. Se filtra, y el sólido se lava con 5 mL agua, 5 mL de etanol frío, y finalmente, con 5 mL éter etílico. Se seca en línea de vacío. Rendimiento 53%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_{18}$ (**50**) %C 40,09; %H 5,77; %N 30,05. Experimental %C 39,78; %H 5,62; %N 28,80 (%N > L.D.).

Espectro IR: 3343d, 2987d, 2942m, 2924m, 2828m, 2022f, 1527f, 1482m, 1464f, 1431f, 1377f, 1332m, 1317f, 1306f, 1276f, 1224d, 1201f, 1133f, 1113m, 1095m, 1066m, 1026f, 952d, 923d, 900m, 880d, 750f, 725m, 709m cm^{-1} .

UV-Vis en H_2O : [$\lambda_{\text{máx}}$, nm; (ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] 401(41346), 594(54825), 721(89364).

Espectro de masas: $m/z = 756$ [$\text{Ru}_2(\text{hpp})_4 + \text{H}$] $^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,20 μ_{B}

4.d. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{CN})_2(\text{hpp})_4]$ (51**)**

La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de la misma forma que para obtener el compuesto **50**. En este caso se utiliza cianuro sódico (0,17 g; 3,50 mmol) en vez de azida sódica. Rendimiento 84%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$ (**51**) %C 44,65; %H 6,00; %N 24,30. Experimental %C 40,39; %H 5,72; %N 20,00.(%N > L.D.).

Espectro IR: 3005d, 2954d, 2928d, 2827m, 1641d, 1525f, 1481m, 1464f, 1437f, 1384f, 1335m, 1325m, 1306f, 1274f, 1230m, 1207f, 1134f, 1097m, 1066m, 1027f, 951d, 924d, 901d, 880d, 750f, 726m, 708m cm^{-1} .

UV-Vis en H_2O : [$\lambda_{\text{máx}}$, nm; (ϵ , $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] 404(5016), 598(5803), 722(8935).

Espectro de masas: $m/z = 755$ [$\text{Ru}_2(\text{hpp})_4$] $^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,23 μ_{B}

4.e. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{OCN})_2(\text{hpp})_4]$ (52)

La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de la misma forma que para obtener el compuesto **50**. En este caso se utiliza NaOCN (0,23 g; 3,50 mmol) en vez de azida sódica. Rendimiento 64%.

Análisis elemental: Calculado para $\text{Ru}_2\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{N}_{14}$ (**52**) %C 42,95; %H 5,77; %N 23,37. Experimental %C 41,39; %H 5,64; %N 21,60.

Espectro IR: 3476d, 2997d, 2989d, 2944m, 2925m, 2830m, 2182f, 1636d, 1529f, 1484m, 1465f, 1431f, 1381f, 1335m, 1324m, 1306f, 1278f, 1228m, 1205f, 1134f, 1113m, 1097m, 1066f, 1027f, 951d, 923d, 890m, 880d, 751f, 726m, 708m cm^{-1} .

Espectro de masas: $m/z = 755$ $[\text{Ru}_2(\text{hpp})_4]^+$

Momento magnético a temperatura ambiente: 3,12 μ_B

4.f. Síntesis de $[\text{Ru}_2(\text{SCN})_2(\text{hpp})_4]$ (53)

La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de la misma forma que para obtener el compuesto **50**. En este caso se utiliza KSCN (0,34 g; 3,50 mmol) en vez de azida sódica. Rendimiento 70%.

Análisis elemental: No se han conseguido buenos análisis para esta especie.

Espectro IR: 3274d, 2924m, 2835m, 2829m, 2036f, 1628m, 1522f, 1465f, 1430f, 1378f, 1320m, 1307f, 1279f, 1197f, 1133f, 1066m, 1025f, 951d, 890m, 791d, 752m, 707d cm^{-1} .

Espectro de masas: $m/z = 755$ $[\text{Ru}_2(\text{hpp})_4]^+$

5. Síntesis de compuestos de dirrutenio con gadolinio

5.a. Síntesis de $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (54)

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,22 mmol (0,14 g) de $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,15 mmol (0,15 g) de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 8 mL de agua, en un recipiente de teflón. Se homogeneiza la muestra con ayuda de un agitador

magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 1 hora hasta alcanzar 70 °C, (ii) isoterma durante 8 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 12 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución ligeramente amarilla con un precipitado cristalino formado mayoritariamente por cristales rojos con forma cúbica y, en menor proporción, por cristales amarillos de forma romboédrica. La disolución se filtra y se lava con metanol frío (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío.

La selección manual de cristales amarillos romboédricos permitió determinar su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

5.b. Síntesis de $\text{H}_3[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}(\text{CO}_3)_4]_3$ (55)

Síntesis solvotermal. Se hacen reaccionar 0,15 mmol (0,09 g) de $\text{K}_3[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,15 mmol (0,15 g) de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 8 mL de agua, en un recipiente de teflón. Se homogeneiza la muestra con ayuda de un agitador magnético. Se cierra el reactor y se introduce en la estufa, donde se programan las siguientes etapas: (i) rampa de calentamiento de 1 hora hasta alcanzar 70 °C, (ii) isoterma durante 8 horas y (iii) rampa de enfriamiento de 12 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se obtiene una disolución ligeramente amarilla con un precipitado cristalino formado por cristales rojos con forma cúbica y por cristales amarillos de forma romboédrica. La disolución se filtra y se lava con metanol frío (2 x 10 mL). Se seca en línea de vacío.

La selección manual de cristales rojos cúbicos permitió su elucidación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.

D. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA AFM

El modo de preparación de la muestra se basa en realizar una disolución de 1 mg/mL de la especie y disolvente deseados. Posteriormente se somete a un tratamiento con ultrasonidos mediante sonda durante 1 h, con una frecuencia de 1 pulso/s (potencia = 500 w, frecuencia 20 khz, amplitud 50%). Tras dicha sonicación, 1 mL de la suspensión se centrifuga durante 10 min a 10000 rpm. A partir de esta fracción se realizan sucesivas diluciones hasta alcanzar la concentración requerida en cada caso. Por último se depositan 80 μ L de la suspensión sobre la superficie de HOPG recién exfoliada con cinta adhesiva, y se deja evaporar el disolvente.

E. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono monocapa, más conocidos por el nombre en inglés, single-walled nanotubes (SWNTs),⁽¹⁶³⁻¹⁶⁶⁾ son un tipo de nanotubos que se caracterizan por un comportamiento eléctrico que va de semiconductor a metálico.

Antes de la funcionalización de los mismos, es necesario llevar a cabo un tratamiento de purificación. Algunos de los métodos utilizados son el uso de ácidos oxidantes fuertes, de ultrasonidos o de métodos magnéticos.⁽¹⁶³⁻¹⁶⁶⁾

Para la síntesis descrita en este trabajo, se utilizaron nanotubos puros.

Los pasos llevados a cabo para funcionalizar los nanotubos SWNTs son los siguientes:

1. Una fracción de 1 mg de nanotubos de carbono se dispersa en 2 mL de agua destilada mediante un tratamiento con ultrasonidos, en períodos de 5 min con intervalos de 1 min. Esta operación se lleva a cabo hasta que la disolución adquiere un color grisáceo.
2. Una disolución de 1 mg/mL del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$ (**45**) es adicionada a la disolución de nanotubos previamente preparada. La disolución resultante se mantiene en agitación durante 24 h.
3. Esta última disolución se mezcla con una dispersión de 0,5 mg/mL de $\text{C}_{70}/\text{H}_2\text{O}$. Se lleva a cabo un tratamiento suave con ultrasonidos en baño de agua durante 5 min.
4. La mezcla de reacción resultante se deja agitando durante 3 días.
5. El compuesto de rutenio que ha quedado sin reaccionar se elimina filtrando a través de una membrana hidrofílica y se lava con agua. El sólido atrapado en la membrana se dispersa en etanol con ayuda de un tratamiento de ultrasonidos durante unos segundos. El compuesto C_{70} se elimina filtrando a través de una membrana hidrofóbica y lavando con tolueno. El sólido atrapado en la membrana se dispersa en etanol con ayuda de un tratamiento de ultrasonidos, durante unos segundos, y se seca en el liofilizador.

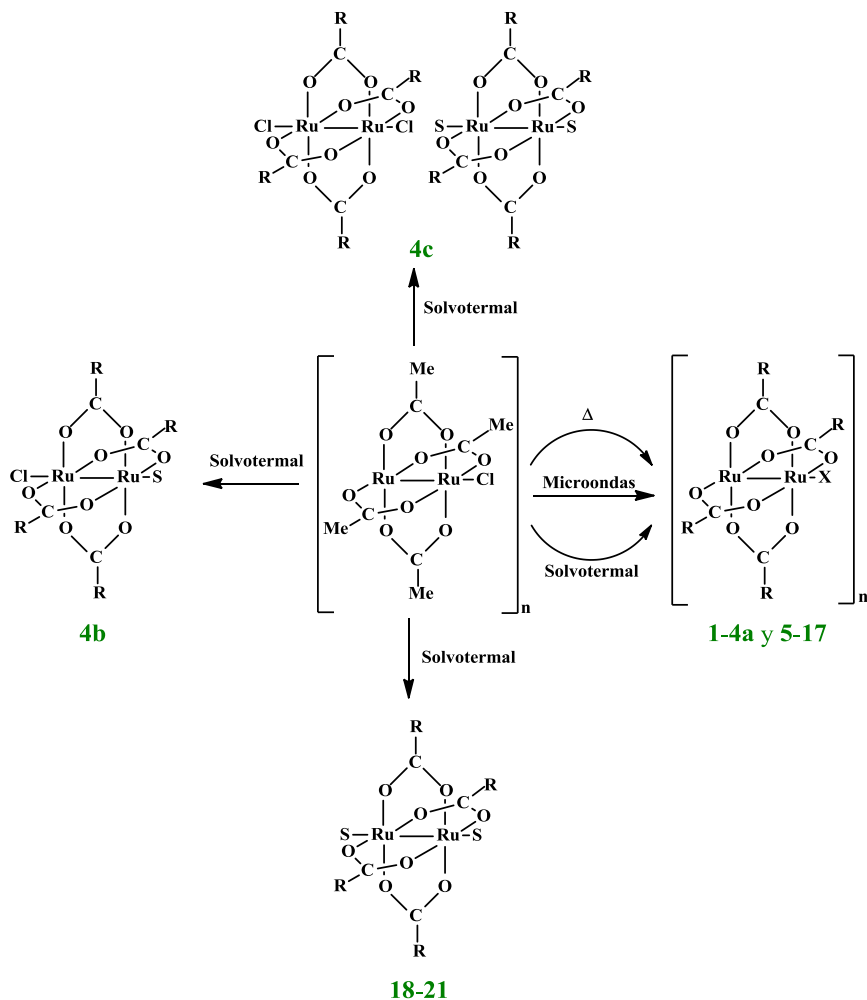
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. CARBOXILATO COMPLEJOS

1. Aspectos sintéticos

Los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$, $[\text{R} = o\text{-Me (1), } m\text{-Me (2), } p\text{-Me (3), } o\text{-OMe (4a, 4b, 4c), } m\text{-OMe (5), } p\text{-OMe (6)}]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (7), $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OMe)}_3)_4]_n$ (8); $[\text{Ru}_2\text{Cl}(9\text{-atc})_4]$ (9); $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$ $[\text{R} = o\text{-Me (10), } m\text{-Me (11), } p\text{-Me (12)}]$, $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (13); $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$ $[\text{R} = o\text{-Me (14), } m\text{-Me (15), } p\text{-Me (16)}]$, $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (17), se han obtenido por síntesis asistida por microondas, síntesis solvotermal y síntesis convencional a reflujo. En cambio, la obtención de los compuestos carboxilato reducidos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4(\text{EtOH})_2]$ (18); $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (19), $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4(\text{EtOH})_2]$ (20) y $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4(\text{EtOH})_2]$ (21) se ha llevado a cabo únicamente en condiciones solvotermales (Esquema 5.1).

Independientemente del método sintético, en las reacciones se ha utilizado el compuesto de partida $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, siendo X = Cl, Br, I, y el ácido correspondiente en cada caso, usando como disolvente EtOH, MeOH o H₂O. Para favorecer la sustitución completa de los ligandos acetato, en todos los procesos de síntesis se ha utilizado un exceso del 50% del ligando carboxilato. Los disolventes usados difieren según el método. En la síntesis convencional se ha usado una mezcla 1:1 de metanol/agua que da los mejores resultados en este tipo de compuestos, mientras que en las síntesis asistida por microondas y en la síntesis solvotermal se ha tratado de utilizar disolventes ambientalmente más benignos que el metanol, por ello los disolventes más empleados han sido el etanol y el agua.



Esquema 5.1. Síntesis de los carboxilato compuestos.

La síntesis asistida por microondas se ha utilizado como una alternativa para la obtención de los carboxilato compuestos de Ru_2^{5+} . Estas reacciones se han llevado a cabo en tres etapas, una rampa de calentamiento de 15 min hasta alcanzar la temperatura deseada, mantenimiento de la temperatura durante 16 h y una rampa de enfriamiento hasta temperatura ambiente de 20 min. La gran ventaja de este método es que se obtiene el producto deseado como una única fase.

La síntesis solvotermal es el otro método de síntesis alternativo que ha servido para la obtención de los carboxilato compuestos de Ru_2^{5+} y, también, para la obtención de las especies reducidas de Ru(II)-Ru(II) . En este proceso también se han utilizado tres etapas, una rampa de calentamiento de 2 h, una isoterma de 24 h a la

temperatura deseada y una rampa de enfriamiento controlado hasta temperatura ambiente que puede oscilar entre 20 y 72 h. Este método ha permitido obtener directamente monocristales con un buen rendimiento, aunque no siempre se obtiene una única fase. En algunos casos se ha tenido que llevar a cabo una separación manual de dichos cristales para tener una caracterización adecuada del compuesto. Aunque en esta memoria se describen los experimentos que han dado lugar al mayor rendimiento, se han ensayado diferentes rampas de enfriamiento para poder cristalizar el producto deseado.

La síntesis convencional a reflujo, es el método más habitual descrito en la bibliografía en la síntesis de los carboxilato compuestos de Ru_2^{5+} .^(34, 35, 49, 167, 168) La reacción se mantiene durante 4 h. En todos los casos descritos, salvo para la síntesis del compuesto **9**, un solo ciclo es suficiente para que se produzca la tetrasustitución. El compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-atc})_4]_n$ (**9**) requiere de un segundo ciclo para que ésta se produzca.

En todos los casos se ha obtenido el compuesto deseado, excepto en el caso del compuesto **4**. En este caso, la síntesis convencional y por microondas da lugar al compuesto polímero **4a**. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo por el método solvotermal, se obtienen dos especies no polímeras de Ru_2^{5+} distintas, dependiente del disolvente. Así, la especie molecular **4b** se obtiene en MeOH, mientras que en EtOH se obtiene el compuesto **4c** en muy bajo rendimiento.

Cabe destacar la importancia de la obtención de cristales de manera directa de los complejos de Ru_2^{5+} , ya que son compuestos muy insolubles. La obtención de monocristales es muy importante para la determinación estructural de estas especies, ya que al tratarse de compuestos paramagnéticos e insolubles, la utilidad de la resonancia magnética nuclear (RMN) es muy limitada.

En la Tabla 5.1 se recogen las condiciones de reacción de los diferentes métodos de síntesis para la obtención de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$ (**1-9**).

Compuesto	Método	T / °C	t _{reacción+enfriamiento}	Disolvente	Rto / %
1	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	100
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Metanol	93
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	72
2	Microondas	100	16 h+20 min	Agua	60
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Metanol	84
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	76
3	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	77
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Metanol	93
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	74
4a	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	63
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	53
4b	Solvothermal	100	24 h+40 h	Etanol	71
4c	Solvothermal	100	24 h+16 h	Metanol	<5
5	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	77
	Solvothermal	100	24 h+16 h	Metanol	47
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	76
6	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	48
	Solvothermal	100	24 h+16 h	Metanol/Agua	44
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	61
7	Microondas	130	16 h+20 min	Metanol	83
	Solvothermal	85	24 h+72 h	Metanol	90
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	82
8	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	71
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Etanol	81
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	89
9	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	56
	Convencional	Reflujo	2x4 h (2 ciclos)	Metanol/Agua	70

Tabla 5.1. Condiciones de reacción de los métodos de síntesis para la obtención de los compuestos **1-9**.

En algunos casos, como por ejemplo en el compuesto **2**, la síntesis por microondas a 130 °C en presencia de MeOH o EtOH, produce la reducción de la unidad Ru₂⁵⁺ hasta formar rutenio metálico. Por ello, para obtener este compuesto, hubo que disminuir la temperatura de 130 a 100 °C y utilizar agua como disolvente.

Las dos síntesis alternativas presentan, en muchos casos, rendimientos superiores a los conseguidos en el proceso convencional, como puede verse en los datos recogidos en la Tabla 5.1.

Las Tablas 5.2 y 5.3 muestran las condiciones de reacción para la obtención de los compuestos del tipo [Ru₂Br(μ-O₂CR)₄]_n (**10-13**) y [Ru₂I(μ-O₂CR)₄]_n (**14-17**), respectivamente. Los rendimientos obtenidos son superiores al 50% en la mayoría

de los casos. Dichos valores, de forma general, son algo menores, comparados con los cloroderivados (1-9).

Compuesto	Método	T / °C	t _{reacción+enfriamiento}	Disolvente	Rto / %
10	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	44
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Agua	68
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	70
11	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	80
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Agua	59
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	51
12	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	51
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Agua	65
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	89
13	Microondas	130	16 h+20 min	Metanol	84
	Solvothermal	130	24 h+72 h	Metanol	76
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	80

Tabla 5.2. Condiciones de reacción de los métodos de síntesis para la obtención de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$.

Compuesto	Método	T / °C	t _{reacción+enfriamiento}	Disolvente	Rto / %
14	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	77
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Agua	64
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	68
15	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	58
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Agua	81
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	82
16	Microondas	130	16 h+20 min	Agua	31
	Solvothermal	130	24 h+24 h	Agua	76
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	6
17	Microondas	130	16 h+20 min	Metanol	71
	Solvothermal	130	24 h+72 h	Metanol	59
	Convencional	Reflujo	4 h (1 ciclo)	Metanol/Agua	43

Tabla 5.3. Condiciones de reacción de los métodos de síntesis para la obtención de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$.

Si se comparan los tres métodos de síntesis, se observa que en las dos vías alternativas se utilizan mayoritariamente H_2O y EtOH como disolventes menos tóxicos que el metanol, utilizado en todas las reacciones convencionales.

Cuando las reacciones por síntesis asistida por microondas se llevan a cabo sin agitación, y durante tiempos y temperaturas iguales a la de la síntesis solvothermal, se obtiene un sólido cristalino. Sin embargo, en la mayoría de los casos, el tamaño y la

calidad de estos cristales no permite su elucidación estructural por difracción de rayos X de monocristal.

Si se compara el tiempo de reacción, se observa que la síntesis solvotermal asistida por microondas requiere un tiempo de consumo menor que la síntesis solvotermal. Además los procesos de purificación requeridos son menores porque el producto se obtiene directamente en una única fase.

En contraste con lo descrito en la síntesis por microondas para la formación de los compuestos **1-17**, utilizando el método solvotermal ha sido posible obtener las especies reducidas **18-21** cambiando ligeramente las condiciones experimentales.

En la Tabla 5.4 se recoge la comparación de las condiciones de reacción de cada una de las especies reducidas con las de su compuesto análogo de Ru₂⁵⁺.

Compuesto	Especie	Disolvente	T / °C	t _{reacción} / h	t _{enfriamiento} / h
18	Ru ₂ ⁴⁺	Etanol	130	24	48
16	Ru ₂ ⁵⁺	Agua	130	24	24
19	Ru ₂ ⁴⁺	Metanol	100	24	16
4b	Ru ₂ ⁵⁺	Etanol	100	24	40
4c	Ru ₂ ⁵⁺	Metanol	100	24	16
20	Ru ₂ ⁴⁺	Etanol	130	24	42
7	Ru ₂ ⁵⁺	Metanol	85	24	72
21	Ru ₂ ⁴⁺	Etanol	120	8	8
9	Ru ₂ ⁵⁺	Etanol	100	24	48

Tabla 5.4. Comparación de las condiciones de reacción para la obtención de los compuestos de Ru₂⁵⁺ y Ru₂⁴⁺.

El disolvente juega un papel fundamental en estas reacciones ya que se producen siempre en disolventes reductores como MeOH y EtOH, no habiéndose encontrado ningún proceso de reducción en agua.

En el caso de los compuestos reducidos **20** y **21** el factor determinante parece ser la temperatura, ya que se obtienen en etanol a 130 y 120 °C respectivamente, mientras que a 85 y 100 °C se obtienen los correspondientes compuestos de Ru₂⁵⁺, **7** y **9**.

Sin embargo, los compuestos **18** y **19** se han obtenido utilizando las mismas condiciones que los correspondientes Ru₂⁵⁺, los compuestos **16**, **4b** y **4c**. Este hecho pone de manifiesto uno de los problemas que a veces presenta la síntesis solvotermal: En algunos casos pequeñísimas variaciones en la concentración de los

reactivos, cantidad de disolvente o la utilización de diferentes recipientes de reacción puede conducir a productos distintos.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de los compuestos **1-17**, está en concordancia con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos. Los valores calculados y encontrados se recogen en la parte experimental.

En cuanto a los carboxilato compuestos reducidos, sólo ha sido posible llevar a cabo el análisis elemental para **18** y **20**. En ambos, los resultados están en concordancia con la estequiometría propuesta. En cambio, para los compuestos **19** y **21** no ha sido posible obtener buenos análisis. Probablemente, la inestabilidad al aire que presentan estas especies lo ha impedido. Sin embargo, la elucidación de la estructura cristalina de **18**, **19**, **20** y **21** sí ha permitido conocer su estructura.

El estudio termogravimétrico realizado para los carboxilato compuestos de Ru_2^{5+} indica una elevada estabilidad térmica. Las curvas termogravimétricas no presentan pérdida de peso antes de 250 °C. Tan sólo por encima de esa temperatura empiezan a descomponer, dando lugar al correspondiente óxido de rutenio a temperaturas superiores a 350 °C. En ningún caso se observa pérdida secuencial de los ligandos carboxilato ecuatoriales, sino una pérdida brusca de todos los ligandos.

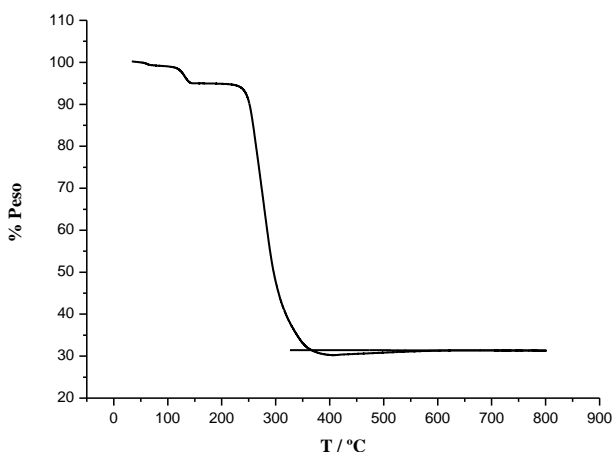


Figura 5.1 Termograma del compuesto **4b**.

El compuesto **4b**, no polímero, que posee unidades discretas, presenta la pérdida de una molécula de etanol por encima de 100 °C. A partir de 250 °C, el compuesto

comienza a descomponer para dar lugar al óxido de rutenio. En la Figura 5.1 se muestra el termograma del compuesto **4b**.

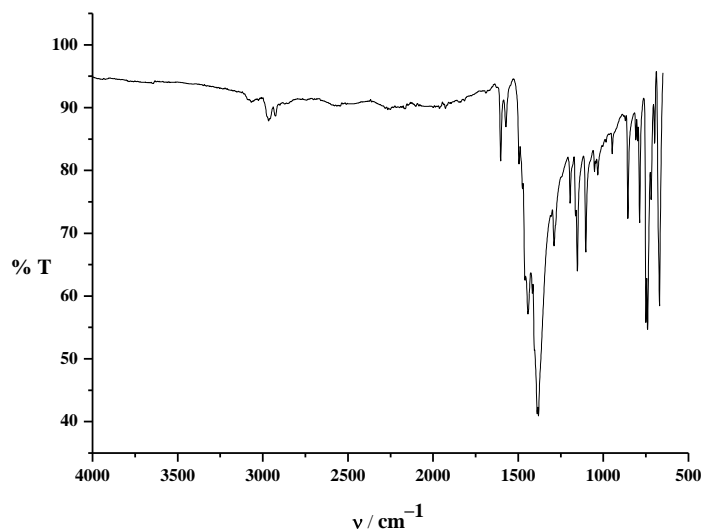
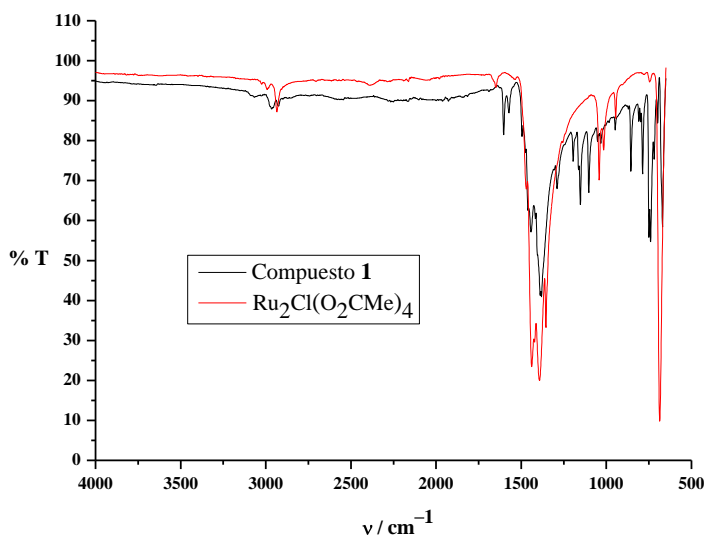
2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopia IR

La espectroscopia IR es una herramienta muy útil para establecer dos aspectos de crucial importancia en la síntesis y caracterización de estos compuestos. El primero de ellos, es corroborar que los compuestos formados siguen manteniendo la estructura de los compuestos de partida. Y el segundo, confirmar que el ligando utilizado ha entrado en la esfera de coordinación de la unidad dimetálica.

Los espectros IR de los compuestos **1-21** muestran un aspecto similar, aunque presentan diferentes bandas en función del ligando carboxilato. De ellas, las más características son las de tensión COO simétrica y antisimétrica, que aparecen en la zona de 1380-1399 y 1414-1570 cm^{-1} respectivamente. Además, se observan las bandas de tensión CH de los grupos aromáticos, por encima de 3000 cm^{-1} , mientras que por debajo de dicho valor, aparecen las bandas de tensión CH de los grupos alifáticos. También se observan las bandas de tensión CC que aparecen en el rango de 1587-1625 cm^{-1} , así como el resto de bandas correspondientes a los anillos fenílicos y sus sustituyentes. La vibración del enlace Ru-X, siendo X = Cl, Br, I, aparece fuera del rango de medida del equipo utilizado.

En la Figura 5.2 se muestra como ejemplo el espectro IR del compuesto **1** de Ru_2^{5+} , en la Figura 5.3 una comparativa de su espectro con el de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ y en la Figura 5.4 el del compuesto **19** de Ru_2^{4+} .

Figura 5.2. Espectro IR del compuesto **1**.Figura 5.3. Espectro IR del compuesto **1** (negro) y de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ (rojo).

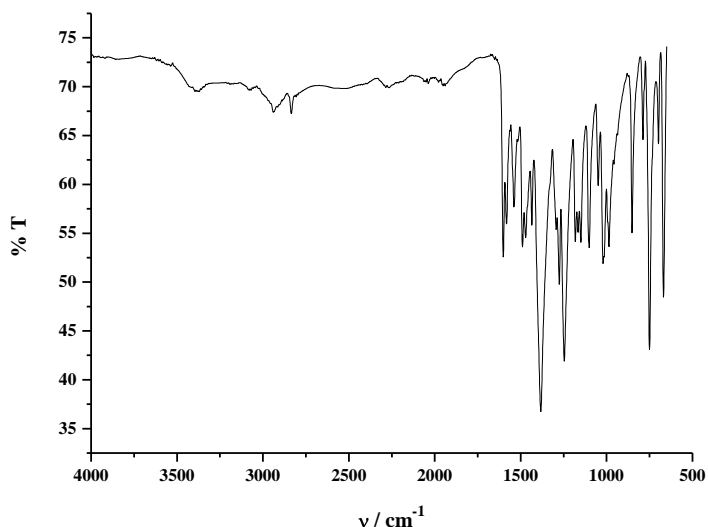


Figura 5.4. Espectro IR del compuesto **19**.

Los espectros IR de los compuestos con unidades Ru_2^{5+} y Ru_2^{4+} son muy similares. La diferencia más significativa es que en el caso de los compuestos reducidos las bandas simétrica y antisimétrica están más definidas que en el caso de los compuestos de Ru_2^{5+} , lo que permite una fácil identificación del estado de oxidación de estas especies.

En resumen, la forma y la intensidad de las bandas son muy similares en todos los compuestos, variando poco en función de la naturaleza del ligando ecuatorial, lo que indica que se mantiene la unidad básica de los dos átomos de rutenio, soportados por cuatro ligandos carboxilato puente.

Además, para cada espectro se pueden observar las bandas características debidas a los sustituyentes, lo que confirma que ha tenido lugar la sustitución de los ligandos del compuesto de partida.

Cabe destacar que la banda de tensión COO antisimétrica se encuentra desdoblada en muchos casos. La asignación se ha realizado a la banda más intensa de las dos.

Las bandas más características de los compuestos **1-21** se muestran en la Tabla 5.5.

Compuesto	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$
1	3063	2965	1603	1443	1381
2	3058	2919	1590	1414	1388
3	3008	2918	1608	1450	1397
4a	3021	2942	1587	1446	1391
4b	3117	2978	1600	1437	1387
5	3018	2941	1587	1446	1391
6	3078	2935	1604	1443	1388
7	3003	2957	1593	1448	1381
8	3078	2972	1603	1464	1386
9	3054	2937	1625	1487	1383
10	3068	2972	1603	1441	1386
11	3054	2947	1590	1466	1388
12	3013	2915	1608	1448	1399
13	3002	2957	1593	1449	1383
14	3058	2967	1601	1449	1391
15	3028	2918	1591	1466	1386
16	3013	2911	1608	1446	1393
17	3003	2938	1596	1449	1380
18	3038	2977	1608	1449	1391
19	3097	2936	1601	1435	1383
20	3058	2942	1607	1425	1381
21	3050	2967	1623	1435	1383

Tabla 5.5. Principales bandas de absorción en el espectro IR y su asignación en los compuestos **1-21**.

Espectroscopia electrónica

Se han registrado los espectros electrónicos de **1-17** en estado sólido por reflectancia difusa. Dichos datos han sido tratados con la corrección Kubelka-Munt. El rango de medida ha sido entre 300 y 1200 nm.

Los espectros electrónicos de reflectancia difusa de estos compuestos se caracterizan por tener 3 o 4 bandas de absorción (Tabla 5.6). Las observadas en el rango 321-389 nm pueden ser asignadas a una transición debida a la transferencia de carga ligando metal (LMCT) $\sigma(\text{ligando axial}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$ en concordancia con lo descrito⁽¹⁶⁹⁻¹⁷¹⁾ para la banda de absorción a 307 nm observada en el anión $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$.

La banda que aparece entre 412-500 nm se debe principalmente a la transición $\pi(\text{RuO}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$,^(168, 172, 173) aunque podría tener cierta influencia de $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

El hombro observado entre 514 y 572 nm en los complejos **14-16** y **9** respectivamente, puede ser asignado a una transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$.^(16, 168-171) El hombro cercano a 706 nm que aparece en el compuesto **8**, es

debido a una transición mixta debida a $\pi \rightarrow \pi^*$ (52%), $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (33%) y $\delta \rightarrow \delta^*$ (11%).⁽¹⁷⁴⁾

Por último, la banda que se observa en la región NIR y aparece en el rango 1088-1196 nm, corresponde a una transición $\delta(\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Ru}_2)$.⁽¹⁶⁹⁻¹⁷¹⁾

L_{axial}	R		$\sigma(\text{ligando axial})$ $\rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$	$\pi(\text{RuO}, \text{Ru}_2)$ $\rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$	$\sigma(\text{Ru}-L_{\text{axial}})$ $\rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$		$\delta(\text{Ru}_2)$ $\rightarrow \delta^*(\text{Ru}_2)$
Cl	<i>o</i> -Me	1	347	474	-	-	1123
	<i>m</i> -Me	2	352	477	-	-	1149
	<i>p</i> -Me	3	351	475	-	-	1102
Br	<i>o</i> -Me	10	344	479	-	-	1128
	<i>m</i> -Me	11	349	486	-	-	1153
	<i>p</i> -Me	12	350	492	-	-	1168
I	<i>o</i> -Me	14	346	412	514	-	1147
	<i>m</i> -Me	15	343	436	544	-	1196
	<i>p</i> -Me	16	344	427	544	-	1192
Cl	<i>o</i> -OMe	4a	332	450	-	-	1088
	<i>m</i> -OMe	5	328	490	-	-	1169
	<i>p</i> -OMe	6	352	474	-	-	1162
Cl	3,5-(OMe) ₂	7	321	482	-	-	1153
Br	3,5-(OMe) ₂	13	322	494	-	-	1137
I	3,5-(OMe) ₂	17	346	500	-	-	1100
Cl	3,4,5-(OMe) ₃	8	351	475	-	706h	-
Cl	9-atc	9	389	440	572h	-	1124

Tabla 5.6. Valores de las bandas observadas en los espectros electrónicos de los compuestos $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$ y su asignación.

Como ejemplo, en las Figuras 5.5 y 5.6 pueden observarse los espectros electrónicos correspondientes a los compuestos **10-12**, donde se mantiene el ligando axial, Br, y se varía el ligando ecuatorial, *o*-, *m*-, *p*-toluico, y **2**, **11** y **15**, donde se mantiene el ligando ecuatorial, ácido *m*-toluico, y se varía el ligando axial, Cl, Br, I.

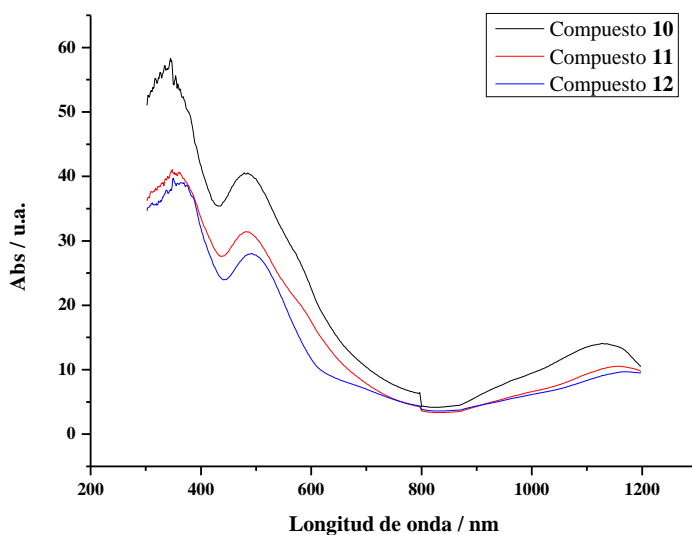


Figura 5.5. Espectros electrónicos de los compuestos **10-12** medidos en reflectancia difusa. Los datos de reflectancia han sido tratados por la corrección de Kubelka-Munt. La absorción está dada en unidades arbitrarias.

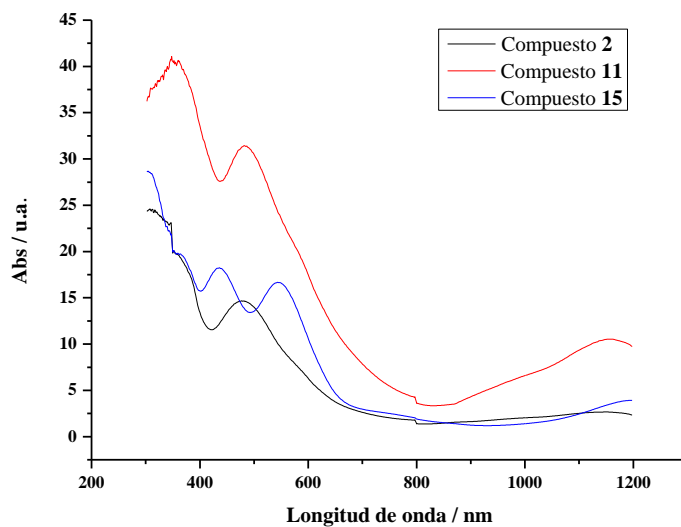


Figura 5.6. Espectros electrónicos de los compuestos **2, 11 y 15** medidos en reflectancia difusa. Los datos de reflectancia han sido tratados por la corrección de Kubelka-Munt. La absorción está dada en unidades arbitrarias.

En las Figuras 5.5 y 5.6 se puede observar cómo la mayor influencia en las transiciones electrónicas de estos compuestos viene dada por la variación del ligando en la posición axial, ya que se ven más afectadas las transiciones con carácter L_{axial} -Metal, mientras que los cambios de ligando ecuatorial no producen una diferencia tan significativa.

Espectrometría de masas

La espectrometría de masas aplicada a los carboxilato compuestos de Ru_2^{5+} , permite determinar si la sustitución de los ligandos acetato ha sido completa.⁽¹⁵⁷⁾

Para los compuestos que forman cadenas no se observa en ningún caso el pico correspondiente a $[Ru_2X(\mu-O_2CR)_4]_n$. En todos los espectros se observa el pico correspondiente al ion $[Ru_2(\mu-O_2CR)_4]^+$. Este ion se forma por ruptura de los enlaces Ru-X que forman la cadena.

En ningún caso se observan picos debidos a productos parcialmente sustituidos como $[Ru_2(\mu-O_2CR)_3(\mu-O_2CMe)]^+$ o $[Ru_2(\mu-O_2CR)_2(\mu-O_2CMe)_2]^+$.

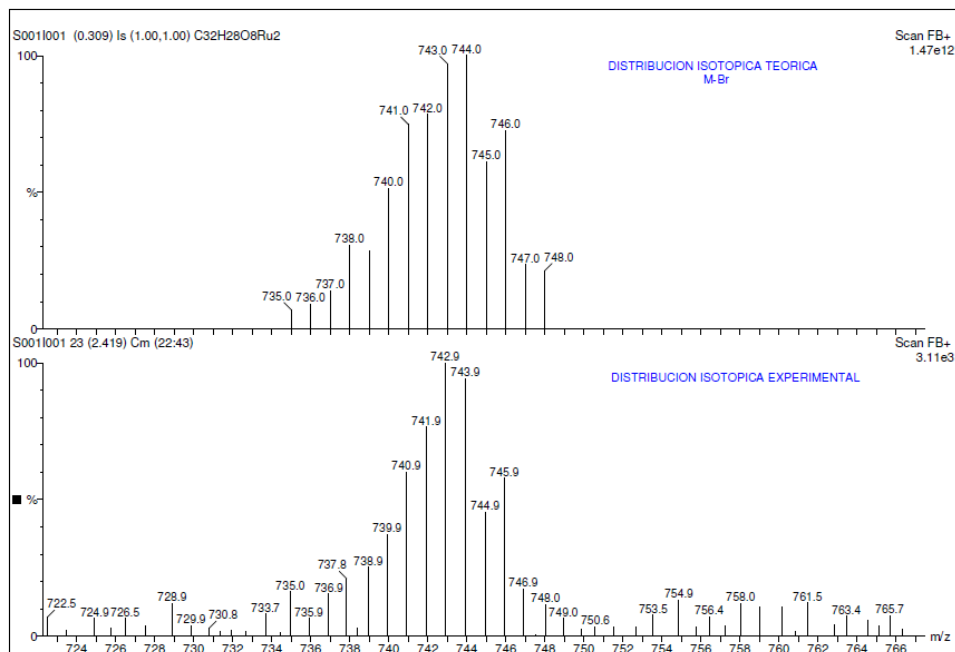


Figura 5.7. Distribución isotópica del pico $[Ru_2(\mu-O_2CC_6H_4-m-Me)_4]^+$ del espectro de masas del compuesto **11**, arriba teórico y abajo experimental.

En la Figura 5.7 se muestra, a modo de ejemplo, la distribución isotópica teórica y experimental correspondiente al fragmento $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]^+$ del compuesto **11**, en el que se observa la excelente correlación entre ambos.

3. Propiedades magnéticas

3.a. Compuestos de Ru_2^{5+}

Los compuestos **1-17** presentan un momento magnético a temperatura ambiente (Tabla 5.7) correspondiente a la presencia de tres electrones desapareados por unidad dimérica de Ru_2^{5+} .

Estos momentos magnéticos están de acuerdo con la configuración electrónica del estado fundamental $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ propuesta por Norman y col.⁽⁵¹⁾ que indican que la energía de los orbitales δ^* y π^* es prácticamente degenerada.

X = Cl		X = Br		X = I	
Compuesto	$\mu_{\text{ef}} / \mu_{\text{B}}$	Compuesto	$\mu_{\text{ef}} / \mu_{\text{B}}$	Compuesto	$\mu_{\text{ef}} / \mu_{\text{B}}$
1	4,09	10	4,39	14	5,03
2	3,99	11	4,50	15	4,56
3	4,34	12	4,20	16	4,41
4a	3,86	13	4,48	17	4,68
4b	4,21				
5	4,14				
6	4,07				
7	4,04				
8	4,49				
9	4,56				

Tabla 5.7. Momentos magnéticos a temperatura ambiente para los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$.

En todos los complejos, a excepción del **4a**, la susceptibilidad magnética molar aumenta a medida que disminuye la temperatura (300-2 K). Además, se observa en todos los casos que el momento magnético decrece al disminuir la temperatura, en especial cuando ésta es muy baja. Este comportamiento se ha atribuido a un fuerte desdoblamiento a campo cero (ZFS) y a un cierto grado de acoplamiento antiferromagnético entre las unidades de dirrutenio. Si no se consideran ambos efectos, el comportamiento magnético no puede ajustarse a los datos experimentales.

Para realizar este ajuste se ha utilizado el modelo de Cukiernik⁽¹⁰⁵⁾ y O'Connor⁽¹⁰⁶⁾ descrito en la introducción de esta memoria (Ecuaciones 2.1-2.6) y que se ha utilizado con éxito para ajustar los datos magnéticos de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$. Este modelo considera, además del desdoblamiento a campo cero y el acoplamiento antiferromagnético, la posible presencia de una impureza paramagnética, correspondiente a un compuesto mononuclear de Ru(III) ($S = 1/2$), y el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) que normalmente presentan estos compuestos.

El compuesto **4a** presenta una diferencia con respecto a los demás, y es que en la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura aparece un máximo seguido de un nuevo aumento a bajas temperaturas. El punto de inflexión se ha observado anteriormente^(37, 38, 107) en complejos de Ru_2^{5+} que forman cadenas lineales monodimensionales (ángulo Ru-Cl-Ru 180°). En estos casos hay un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre las unidades de Ru_2^{5+} unidas a través de átomos de Cl, dando lugar a una inversión de la curva de susceptibilidad magnética.

El modelo de Cukiernik⁽¹⁰⁵⁾ no prevé la existencia de un máximo en la variación de χ_M frente a T, que aparece en los compuestos de este tipo que presentan cadenas lineales, por lo que no puede utilizarse en el ajuste de los datos del compuesto **4a**.

Para el ajuste de este tipo de cadenas monodimensionales, nuestro grupo de investigación⁽¹⁰⁸⁾ desarrolló un modelo que considera que cada unidad dimetálica de espín $3/2$ tiene desdoblamiento a campo cero y un fuerte acoplamiento con las unidades vecinas, como se ha explicado en la introducción de este trabajo (Ecuaciones 2.7-2.13).

Los ajustes de los datos magnéticos de este compuesto se han realizado teniendo en cuenta dos tipos de impureza paramagnética. El primero (ajuste *a*) tiene en cuenta la presencia de un compuesto mononuclear de Ru(III), como se hace habitualmente en estos ajustes, y el segundo (ajuste *b*), la presencia del compuesto **4b**, es decir, un compuesto de Ru_2^{5+} que forma dímeros discretos.

A modo de ejemplo, en las Figuras 5.8-5.10 se muestran las curvas experimentales y calculadas de la susceptibilidad molar y el momento magnético frente a la temperatura para los compuestos **1** y **4a**. Las curvas experimentales y calculadas de la susceptibilidad molar y el momento magnético frente a la temperatura del resto de

los compuestos de Ru_2^{5+} se encuentran en el Anexo de Datos Magnéticos: Figuras 8.42-8.59).

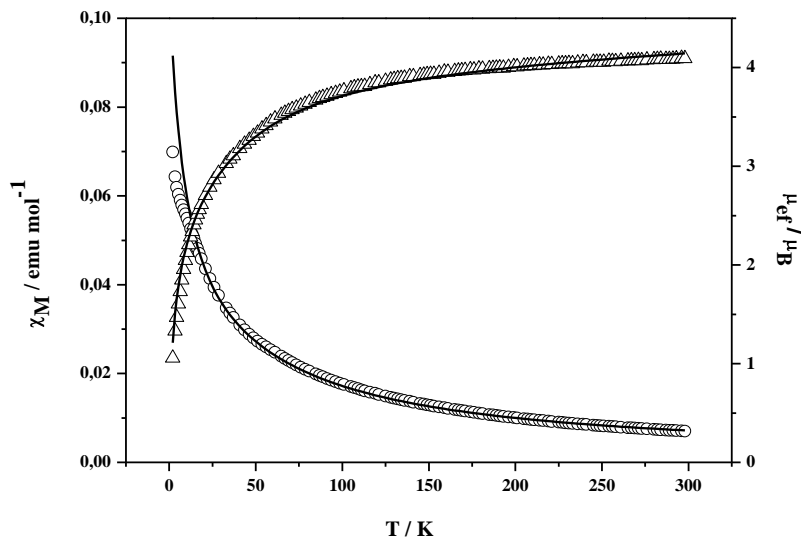


Figura 5.8. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**1**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

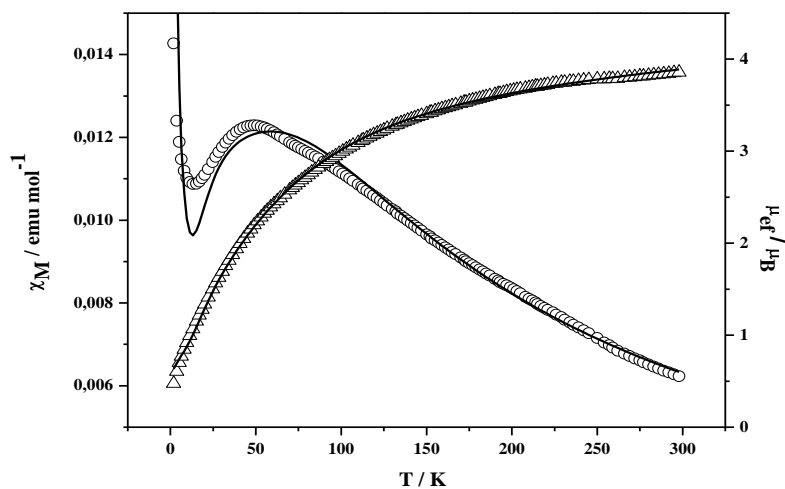


Figura 5.9. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**4a**). La línea continua corresponde al ajuste *a* de los datos experimentales considerando un compuesto mononuclear de Ru(III) como impureza.

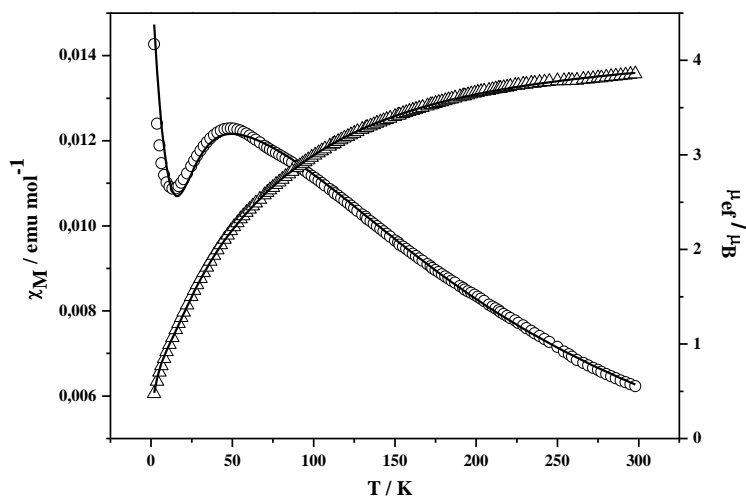


Figura 5.10. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**4a**). La línea continua corresponde al ajuste *b* de los datos experimentales considerando el compuesto **4b** como impureza.

Los ajustes del momento magnético en función de la temperatura para estos compuestos, a excepción del **4a**, muestran un alto valor de desdoblamiento a campo cero y un débil acoplamiento antiferromagnético, análogos a los descritos para compuestos similares con otros ligandos carboxilato⁽¹⁶⁷⁾ que forman cadenas monodimensionales en zigzag. El valor del TIP es análogo al encontrado en la bibliografía en especies análogas, y el de la impureza paramagnética *P* es en la mayor parte de los casos despreciable.

En la Tabla 5.8 se pueden observar los valores de los parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos **1-13** y **15-17**, donde σ^2 indica la calidad del ajuste. Las medidas magnéticas del compuesto **14** no se han podido ajustar con unos parámetros razonables.

En el compuesto **4a**, considerando el mejor ajuste (*b*), el acoplamiento antiferromagnético es mucho mayor ($-14,11 \text{ cm}^{-1}$) indicando que la interacción entre las unidades dimetálicas es más efectiva a través de una cadena lineal. En este caso también es mayor la impureza paramagnética (12,54%). Sin embargo, puesto que la pureza de la muestra se ha comprobado con otras técnicas, la impureza paramagnética es probablemente una fracción del mismo compuesto que presenta

dímeros discretos (**4b**, **4c**), o incluso, cadenas en zigzag. La existencia de cadenas en zigzag en compuestos que forman mayoritariamente cadenas lineales ya se ha comprobado con anterioridad.⁽⁴⁹⁾

X	g	D/cm ⁻¹	zJ/cm ⁻¹	TIP/mL mol ⁻¹	P/%	σ^2	
Cl	1	2,10	46,81	-5,41	7,64 x 10 ⁻⁴	8,68 x 10 ⁻⁷	2,05 x 10 ⁻⁴
	2	2,10	49,58	-1,23	1,33 x 10 ⁻⁷	5,12 x 10 ⁻³	9,04 x 10 ⁻⁵
	3	2,11	49,59	-1,56	1,16 x 10 ⁻³	3,54 x 10 ⁻⁴	3,14 x 10 ⁻⁵
	4a	2,00 ^a	59,25	-11,57	9,83 x 10 ⁻⁴	2,60	8,32 x 10 ⁻⁵
		2,21 ^b	82,23	-14,11	3,40 x 10 ⁻⁵	12,54	1,30 x 10 ⁻⁵
	4b	2,22	67,47	-0,16	2,76 x 10 ⁻⁷	2,80	1,07 x 10 ⁻⁴
	5	2,12	59,66	-0,09	2,24 x 10 ⁻⁴	2,67 x 10 ⁻⁷	3,24 x 10 ⁻⁵
	6	2,02	60,31	-0,32	5,80 x 10 ⁻³	0,47	4,46 x 10 ⁻⁵
	7	2,11	49,47	-1,74	1,34 x 10 ⁻⁴	4,08 x 10 ⁻⁵	3,98 x 10 ⁻⁵
8	2,23	74,01	-0,66	7,38 x 10 ⁻⁴	1,10 x 10 ⁻⁵	1,56 x 10 ⁻⁵	
9	2,13	49,70	-0,15	1,69 x 10 ⁻³	1,63 x 10 ⁻³	3,29 x 10 ⁻⁵	
Br	10	2,12	49,22	-2,60	1,42 x 10 ⁻³	0,01	1,45 x 10 ⁻⁵
	11	2,09	51,77	-0,73	1,81 x 10 ⁻³	1,02 x 10 ⁻⁴	1,99 x 10 ⁻⁵
	12	2,13	51,09	-2,76	3,68 x 10 ⁻⁴	0,64	3,33 x 10 ⁻⁵
	13	2,25	58,84	-2,29	7,40 x 10 ⁻⁴	0,03	4,76 x 10 ⁻⁵
I	15	2,11	62,57	-0,30	1,94 x 10 ⁻³	5,41	1,44 x 10 ⁻⁵
	16	2,10	64,88	-0,03	1,32 x 10 ⁻³	2,06	1,73 x 10 ⁻⁵
	17	2,34	58,87	-1,79	7,73 x 10 ⁻⁴	0,01	2,58 x 10 ⁻⁵

^a Ajuste considerando como impureza un monómero de Ru(III)

^b Ajuste considerando como impureza **4b**.

Tabla 5.8. Parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos del tipo [Ru₂X(μ-O₂CR)₄]_n.

3.b. Compuestos de Ru₂⁴⁺

A diferencia de los derivados de Ru₂⁵⁺ que poseen todos la misma configuración electrónica, los compuestos de Ru₂⁴⁺ presentan tres posibles configuraciones electrónicas, dependiendo del orden relativo de los niveles energéticos δ* y π*: σ²π⁴δ²δ*²π*², σ²π⁴δ²π*³δ*¹ y σ²π⁴δ²π*⁴ (Figura 5.11). Como consecuencia de esta diversidad de probables estados energéticos, las propiedades magnéticas de estos compuestos han sido ampliamente estudiadas.

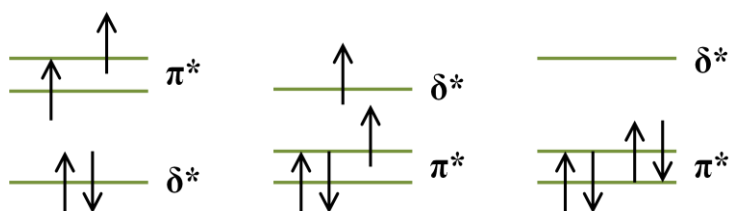


Figura 5.11. Posibles configuraciones electrónicas de los compuestos de Ru₂⁴⁺.

Así, los compuestos del tipo Ru₂(μ-L)₄ (L = carboxilato, amidato, hidroxipiridinato)^(73, 112, 175-177) son paramagnéticos, con un momento magnético correspondiente a dos electrones desapareados y, aunque inicialmente se les asignó una configuración electrónica $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*3}\delta^{*1}$, estudios posteriores han demostrado que sus propiedades encajan mejor⁽⁸³⁾ con una configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$. Sin embargo, la configuración electrónica $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*4}$, con un comportamiento diamagnético y una larga distancia Ru-Ru, sólo se ha observado en compuestos con ligandos triazenuro⁽¹⁷⁸⁾ y formamidinato.⁽⁷⁷⁾

Las medidas magnéticas de los compuestos **19-21** permiten calcular un momento magnético a temperatura ambiente de 2,80 a 3,00 μ_B (Tabla 5.9) correspondiente a la presencia de dos electrones desapareados por unidad dimérica de Ru₂⁴⁺. Esto indica que los momentos magnéticos están de acuerdo con la configuración electrónica del estado fundamental $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$ y un estado fundamental triplete S = 1.^(67, 71)

Compuesto	μ _{ef} / μ _B
19	3,00
20	2,83
21	2,80

Tabla 5.9. Momentos magnéticos a temperatura ambiente para los compuestos del tipo [Ru₂(μ-O₂CR)₄S₂].

En las Figuras 5.12-5.14 se muestran las curvas experimentales y calculadas de la susceptibilidad molar y el momento magnético frente a la temperatura para los compuestos **19-21**.

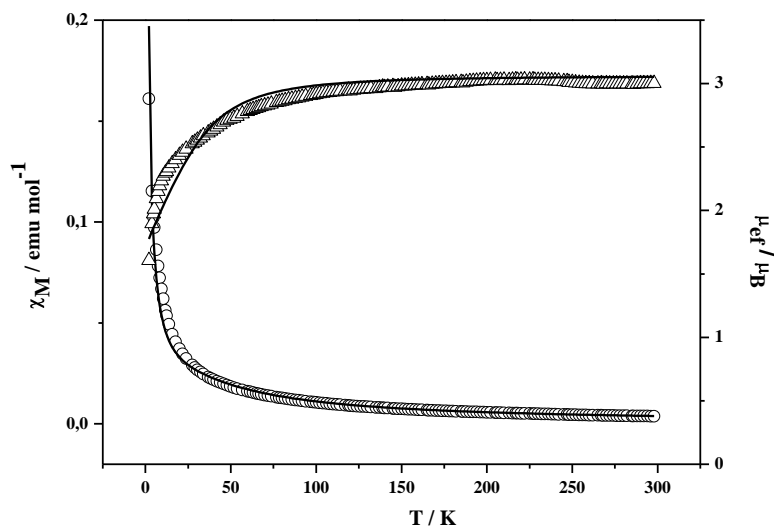


Figura 5.12. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (**19**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

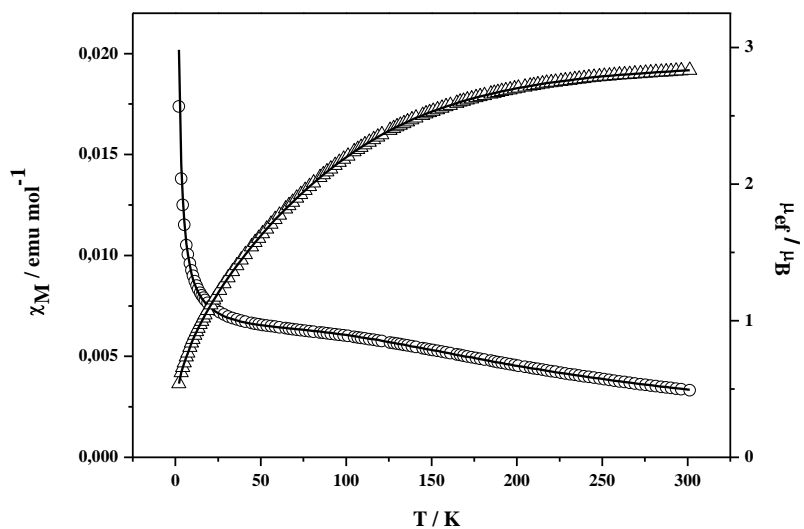


Figura 5.13. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4(\text{EtOH})_2]$ (**20**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

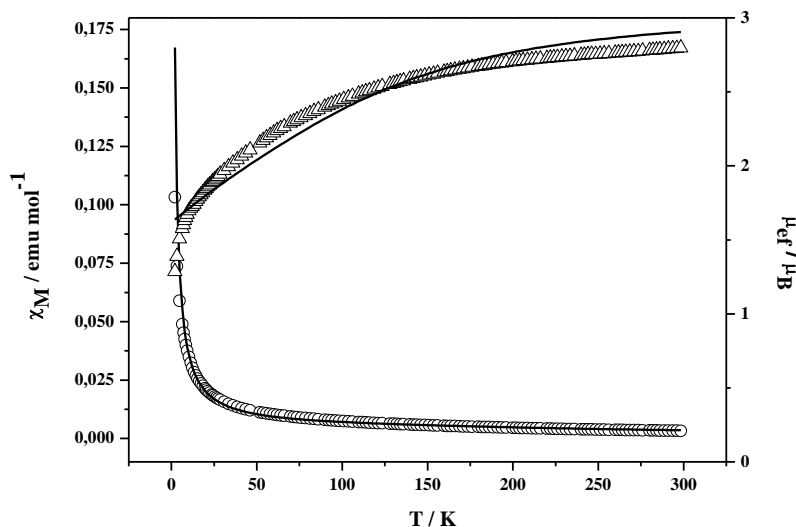


Figura 5.14. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4(\text{EtOH})_2]$ (**21**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

Para realizar el ajuste de los compuestos reducidos de Ru_2^{4+} (**19-21**) se ha utilizado un modelo similar al de Cukiernik⁽¹⁰⁵⁾ descrito en la introducción de esta memoria, con la diferencia de utilizar un sistema $S = 1$ con las ecuaciones desarrolladas por O'Connor.⁽¹⁰⁶⁾ En este caso sólo se ha tenido en cuenta el desdoblamiento a campo cero y una impureza (P) correspondiente a un compuesto de Ru_2^{5+} cuya g_{imp} se considera con un valor de 2,00.

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{2e^{-\frac{D}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \right)$$

Ecuación 5.1.

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left[\frac{\frac{2kT}{D} \left(1 - e^{-\frac{D}{kT}} \right)}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \right]$$

Ecuación 5.2.

por tanto

$$\chi_M = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left[\frac{e^{-\frac{D}{kT}} + \frac{2kT}{D} \left(1 - e^{-\frac{D}{kT}}\right)}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \right]$$

Ecuación 5.3.

Finalmente, considerando la impureza paramagnética (P), se llega a la siguiente expresión:

$$\chi = [(1 - P)\chi_M] + P \left(\frac{5Ng_{imp}^2\beta^2}{4kT} \right)$$

Ecuación 5.4.

En la Tabla 5.10 se pueden observar los valores de los parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos **19-21**.

	g	D/cm^{-1}	$P/\%$	σ^2
19	2,00	752,40	19,44	$7,16 \times 10^{-4}$
20	2,08	247,55	1,59	$8,43 \times 10^{-6}$
21	2,00	295,80	17,44	$1,19 \times 10^{-3}$

Tabla 5.10. Parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{S}_2]$.

Los valores del desdoblamiento a campo cero (D) encontrados en estos compuestos de Ru(II)-Ru(II) presentan unos valores más altos que en los correspondientes complejos de Ru_2^{5+} , como ya se ha observado en la bibliografía.^(110, 179, 180) Normalmente, este parámetro suele tener valores comprendidos entre 250 y 300 cm^{-1} . En este sentido, llama la atención el elevado valor de D que presenta el compuesto **19** ($752,40 \text{ cm}^{-1}$).

Los valores correspondientes a la impureza magnética, son más elevados que en los compuestos de Ru_2^{5+} . Tanto **19** como **21**, presentan un valor de P superior al 15%, mientras que el compuesto **20** presenta una impureza del 1,59%.

La dificultad del proceso de síntesis, especialmente de los compuestos **19** y **21**, de los que se han conseguido sólo unos pocos monocristales, hace que las medidas se hayan llevado a cabo con muestras que probablemente contienen impurezas de Ru_2^{5+} u otras especies paramagnéticas. Por ello, los parámetros obtenidos en los ajustes pueden no ser muy buenos. De hecho, la calidad del mejor ajuste que se ha conseguido para el compuesto **21** es demasiado pobre, y el valor de D para el compuesto **19** parece poco razonable.

Todo esto indica que será necesario seguir investigando sobre estos procesos de reducción antes de obtener conclusiones definitivas.

4. Estudio estructural por Difracción de Rayos X

4.a. Compuestos de Ru_2^{5+}

Estudios por Difracción de Rayos X de Monocristal

La estructura cristalina de los cloroderivados **1-3**, **4b**, **4c**, **7** y **8**, bromoderivados **10-13** y del iododerivado **14** se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal. En todos los casos, los monocristales se obtuvieron a partir de la síntesis solvotermal.

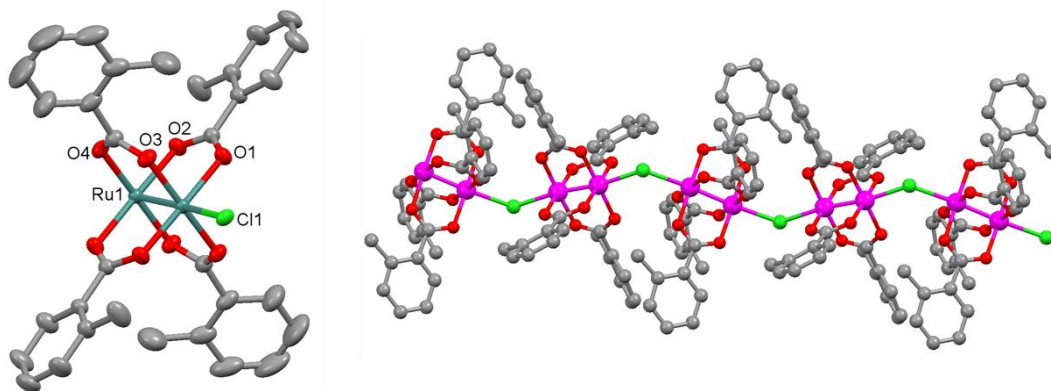


Figura 5.15. Izquierda: estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**1**) representada con elipsoides (probabilidad 50%). Derecha: cadena zigzag del compuesto **1**.

La estructura de estas especies (Figura 5.15) se puede describir como una unidad dimetálica que tiene dos átomos de rutenio enlazados por cuatro ligandos carboxilato puente y un átomo de halógeno (cloro, bromo o iodo) en la posición

axial que actúa de puente entre unidades dimetálicas contiguas formando cadenas monodimensionales, excepto para los compuestos **4b** y **4c**, cuya estructura se describe más adelante.

Las distancias Ru-Ru [2,2830(7)-2,296(1) Å] son similares a las de otros compuestos de este tipo^(16, 31, 181) (Tabla 5.11).

El intervalo de valores del ángulo Ru-X-Ru que presentan las cadenas en zigzag, son para X = Cl, 117,26(8)-124,89(8) °; para X = Br, 116,36(2)-123,5(1) ° y para X = I, 110,99(3) °. Estos datos muestran una disminución del ángulo Ru-X-Ru según aumenta el tamaño del halógeno. Este hecho se explica debido a que el mayor tamaño del halógeno aumenta la distancia Ru...Ru entre las unidades dimetálicas, lo que permite que el ángulo Ru-X-Ru disminuya y se produzca un mejor empaquetamiento de las cadenas.

X	Compuesto	d(Ru-Ru) / Å	d(Ru-X) / Å	Ru-X-Ru / °
Cl	1	2,2874(3)	2,5590(4)	121,45(3)
	2	2,286(1)	2,562(4)	118,8(2)
		2,289(2)	2,588(4)	
	3	2,2906(4)	2,5400(6)	118,88(4)
	4b	2,2830(7)	2,512(2)	-
	4c	2,2949(5)	2,550(1)	-
	6 ^a	2,296(1)	2,583(2)	117,26(8)
	7	2,2847(8)	2,563(1)	124,89(8)
8		2,293(1)	2,563(3)	119,1(1)
			2,552(3)	
		2,292(1)	2,572(3)	119,0(1)
Br	10	2,2938(4)	2,6910(4)	116,36(2)
	11	2,2886(6)	2,6815(7)	116,56(2)
		2,2894(6)	2,7030(7)	
	12	2,2897(5)	2,6630(5)	116,51(3)
	13	2,290(1)	2,602(2)	123,5(1)
I	14	2,295(1)	2,893(1)	110,99(3)
		2,286(1)	2,895(1)	110,99(3)

^a Estructura determinada por Chakravarty en el año 1985.⁽⁵⁵⁾

Tabla 5.11. Valores de distancia Ru-Ru y Ru-X y del ángulo que forman las cadenas en zigzag de las especies $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$.

Dependiendo del halógeno que forma parte de cada una de las especies, se pueden establecer algunas diferencias. En los cloro derivados, el rango de la distancia Ru-X varía entre 2,512(2) y 2,588(4) Å, en los bromo derivados entre 2,602(2) y 2,7030(7) Å y en los yodo derivados entre 2,893(1) y 2,895(1) Å. Estos valores muestran que la

distancia Ru-X aumenta en el siguiente orden Cl<Br<I. Como era de esperar, cuanto más grande es el tamaño del halógeno, mayor es la distancia.

Las distancias Ru-O_{ecuatorial}, en todos estos compuestos, se encuentran en el rango 1,984-2,032 Å que es análogo al encontrado en la bibliografía para compuestos similares.^(44, 49, 167, 168, 182) Se ha establecido previamente⁽²⁷⁾ que esta distancia puede utilizarse para diagnosticar el estado de oxidación de la unidad dimérica. Así, distancias Ru-O_{ecuatorial} en el intervalo 2,02-2,03 Å indican que los compuestos poseen unidades Ru₂⁵⁺. Los datos encontrados en los compuestos de Ru₂⁵⁺ descritos en este apartado, indican que este intervalo puede ampliarse al rango 1,98-2,03 Å.

Los compuestos **4b** y **4c** no forman cadenas en zigzag, sino dímeros discretos. En la especie **4b** las posiciones axiales están ocupadas por un átomo de cloro y por una molécula de etanol (Figura 5.16). En este compuesto se establecen diversos enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares (Figura 5.17) Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se establecen entre el átomo de cloro de una unidad dimetálica y el átomo de oxígeno de la molécula de etanol de la unidad contigua. De esta manera, se forman cadenas de unidades dimetálicas de rutenio a través de dichos enlaces de hidrógeno.

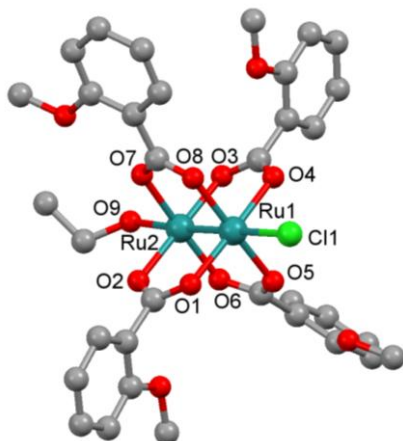


Figura 5.16. Estructura cristalina de [Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-*o*-OMe)₄(EtOH)] (**4b**).

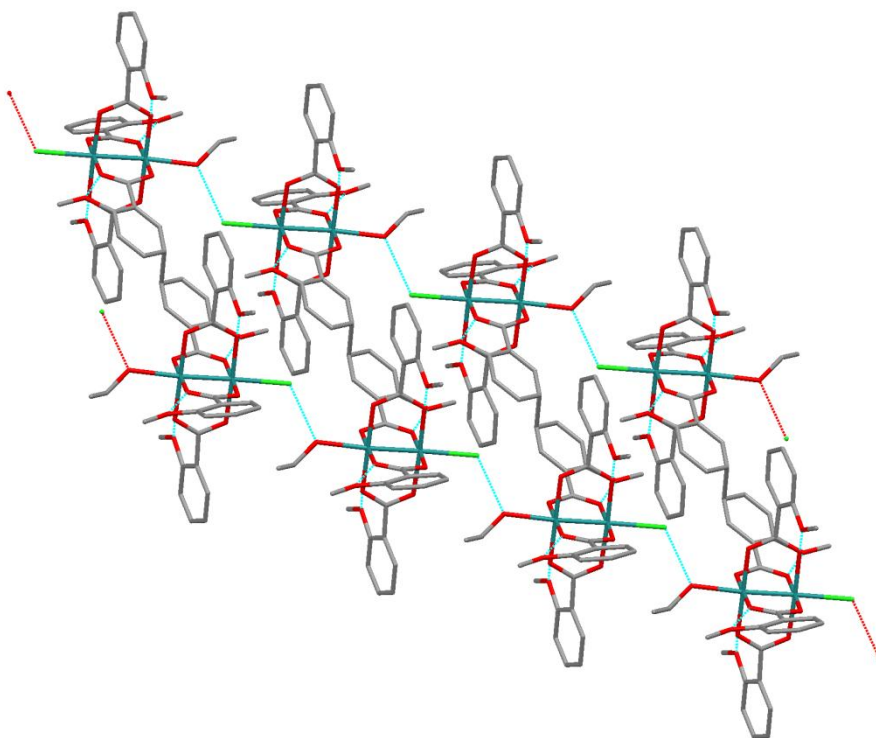


Figura 5.17. Ordenamiento en estado sólido del compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{EtOH})]$ (**4b**).

El compuesto **4c** (Figura 5.18) es una especie catión-anión de unidades dimetálicas con estructura *paddlewheel*, donde la especie catiónica presenta dos moléculas de disolvente en las posiciones axiales, mientras que la especie aniónica tiene dos átomos de cloro en dichas posiciones.

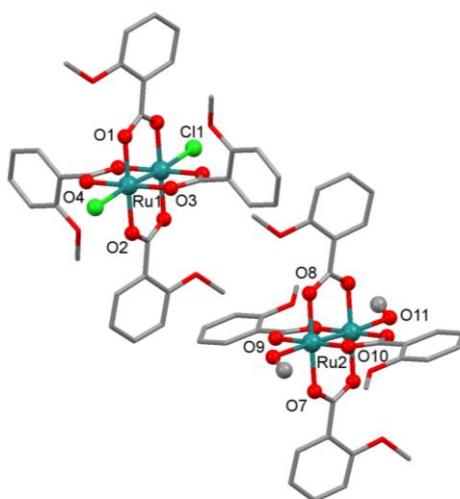


Figura 5.18. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]$ (**4c**).

En la estructura de **4c** también se establecen diversos enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares (Figura 5.19) de manera análoga a **4b**. En este caso los enlaces intermoleculares se establecen entre los dos átomos de cloro de una unidad dimetálica aniónica y los átomos de oxígeno de dos moléculas de metanol de las unidades catiónicas contiguas. De esta manera, se forma una cadena en escalera formada por unidades aniónicas y catiónicas alternas, unidas a través de enlaces de hidrógeno.

Este tipo de ordenamientos catión-anión es muy poco habitual en compuestos de dirrutenio, aunque ya se han encontrado previamente algunos ejemplos.^(49, 50, 57)

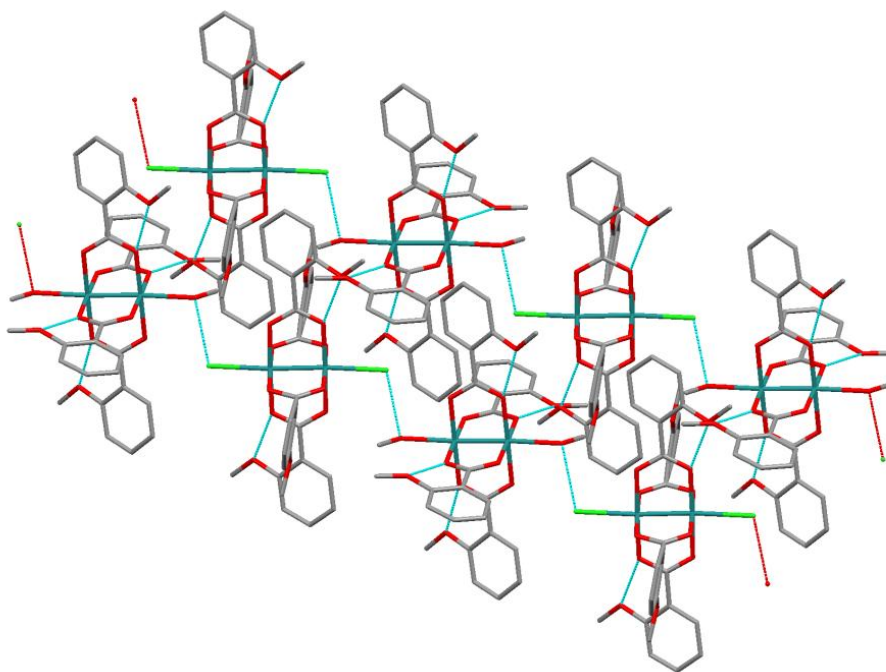


Figura 5.19. Ordenamiento en estado sólido del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]$ (**4c**).

A continuación, en las Figuras 5.20 y 5.21 se muestran las estructuras cristalinas de los compuestos **10** y **14**. Todas las estructuras de bromoderivados y iododerivados presentan cadenas en zigzag.

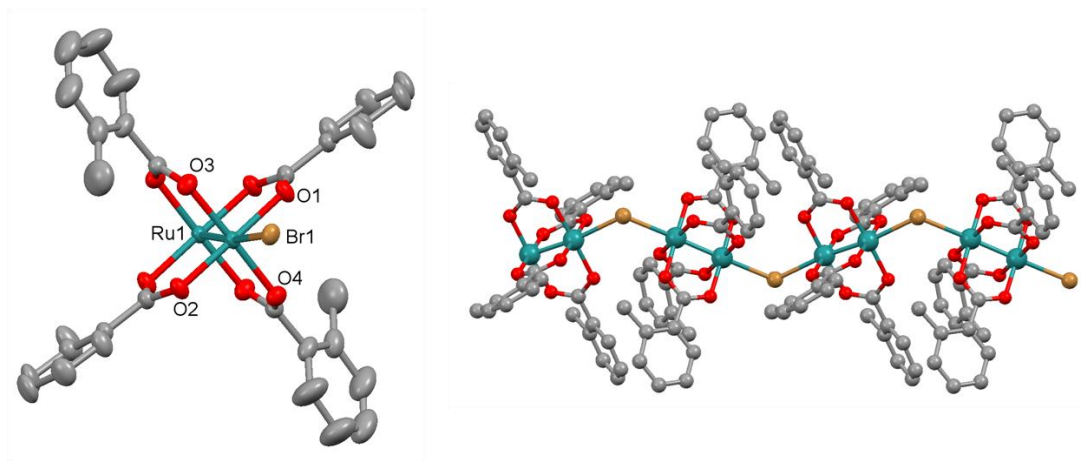


Figura 5.20. Izquierda: estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_n]$ (**10**) representada con elipsoides (probabilidad 50%). Derecha: cadena zigzag del compuesto **10**.

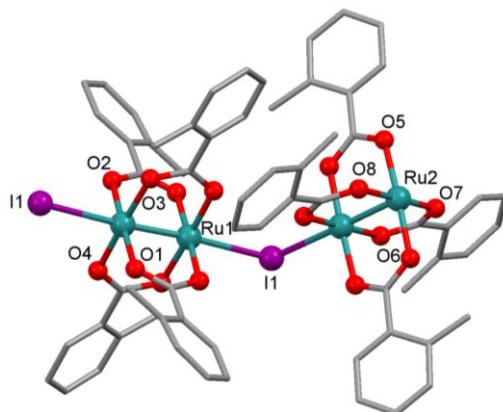


Figura 5.21. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**14**).

La elucidación estructural de estos carboxilato compuestos ha permitido determinar qué influencia presenta la posición del sustituyente en el anillo aromático así como la influencia del halógeno.

Respecto a la posición del sustituyente, se observa como no hay influencia alguna ni en el ángulo Ru-X-Ru ni en el ángulo de torsión de la unidad dimetálica, que resulta ser eclipsado en todos los casos con valores entre 0,08 y 1,46 ° (Figura 5.22). Tampoco hay variaciones significativas en la posición de una unidad dimetálica respecto a la contigua de la misma cadena (valores entre 31,89 y 46,92 °) (Figura 5.23).

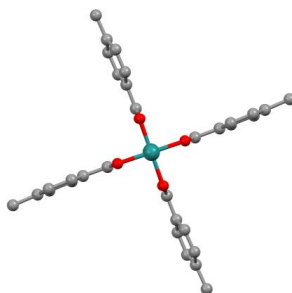


Figura 5.22. Vista eclipsada a lo largo del eje Ru-Ru de una unidad dimetálica del compuesto **3**.

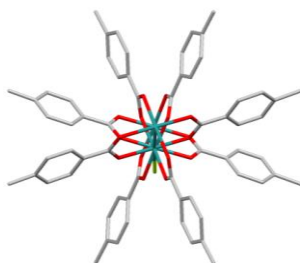


Figura 5.23. Disposición de unidades de dirrutenio contiguas a lo largo de una cadena en el compuesto **3**.

Donde sí se observa una influencia clara es en el ángulo que forman el plano del anillo con el del carboxilato puente, apreciándose que cuando el sustituyente se posiciona en *meta* y *para*, el ángulo de inclinación es mayor (Figura 5.24). Además, la torsión que se produce en dos de los ligandos carboxilatos en *trans* entre dichos planos es mayor en *orto* que en *meta*, y en *meta* que en *para* ($o > m > p$) (Figura 5.25).

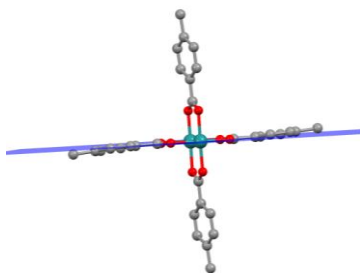


Figura 5.24. Inclinación del plano del anillo respecto del plano del grupo $Ru_2(\mu-O_2C)$ de una unidad dimetálica del compuesto **3**.

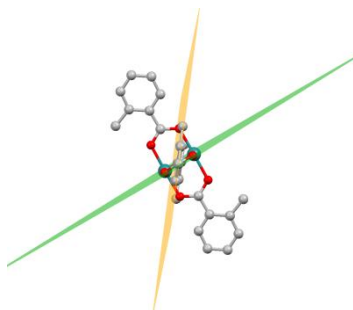


Figura 5.25. Ángulo de torsión del anillo fenólico respecto del plano del grupo $Ru_2(\mu-O_2C)$ de una unidad dimetálica del compuesto **1**.

Como ya se ha mencionado, el halógeno tiene una gran influencia en el ángulo Ru-X-Ru, pero también en el número de fenilos que se torsionan con respecto al plano del carboxilato puente, que aumenta según aumenta el tamaño del halógeno.

El empaquetamiento en estado sólido de estas especies puede describirse como cadenas, donde cada una se encuentra rodeada de otras seis, aunque no siempre a la misma distancia. En la Figura 5.26 se muestra el empaquetamiento de las cadenas en el compuesto **1**, en el que se observa que cuatro cadenas se encuentran más próximas que las otras dos de la cadena que ocupa el centro del hexágono. En cambio, en el compuesto **2** las seis cadenas son equidistantes de la que ocupa el centro del hexágono (Figura 5.27).

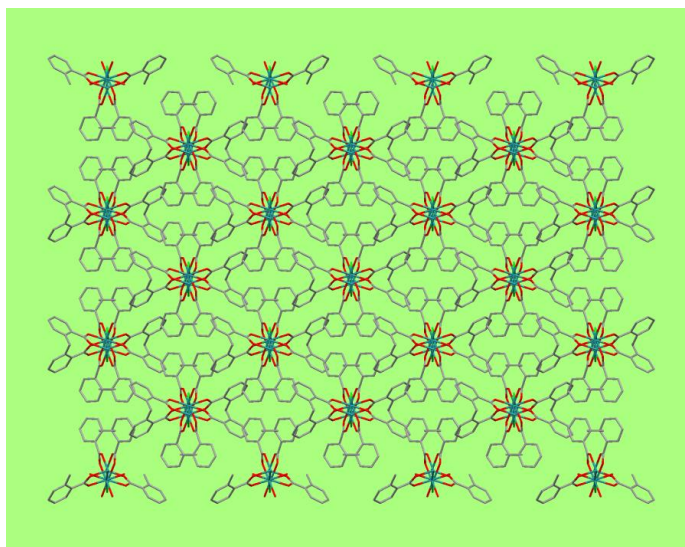


Figura 5.26. Empaquetamiento del compuesto **1** a lo largo del eje *c*.

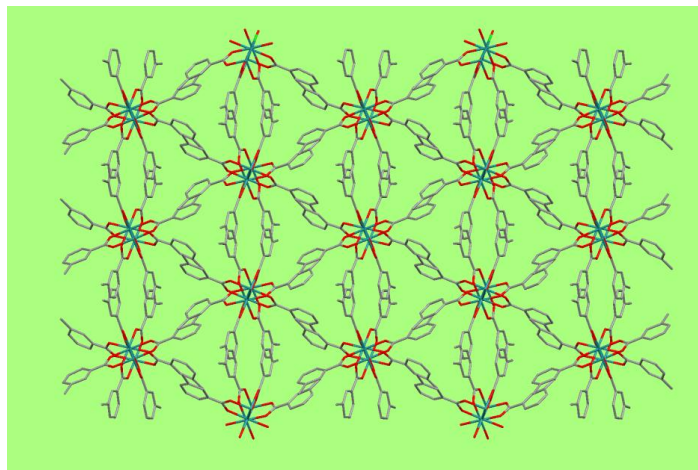


Figura 5.27. Empaquetamiento del compuesto **2** a lo largo del eje *a*.

En el Anexo A se muestran las tablas con los datos cristalográficos más importantes, así como un dibujo de la unidad dimetálica y las principales distancias de todos los carboxilato compuestos obtenidos en este trabajo (Anexo A: Figuras y Tablas 8.1-8.12).

Estudios por Difracción de Rayos X Polvo

Para comprobar que las muestras obtenidas se corresponden con la del cristal analizado por difracción de rayos X de monocristal, se han medido los difractogramas de rayos X de polvo de las mismas. Su comparación con el difractograma calculado a partir de los datos de difracción de rayos X de los monocristales analizados permite afirmar que en todos los casos se ha obtenido una fase pura. En algunos casos se ha llevado a cabo un refinamiento Rietveld.^(159, 160)

Como ejemplo se muestran los difractogramas de rayos X de polvo de los compuestos **3** y **10**, el segundo de ellos con refinamiento Rietveld (Figura 5.28 y 5.29). En ellos se observa la coincidencia entre los difractogramas experimental y calculado de cada compuesto.

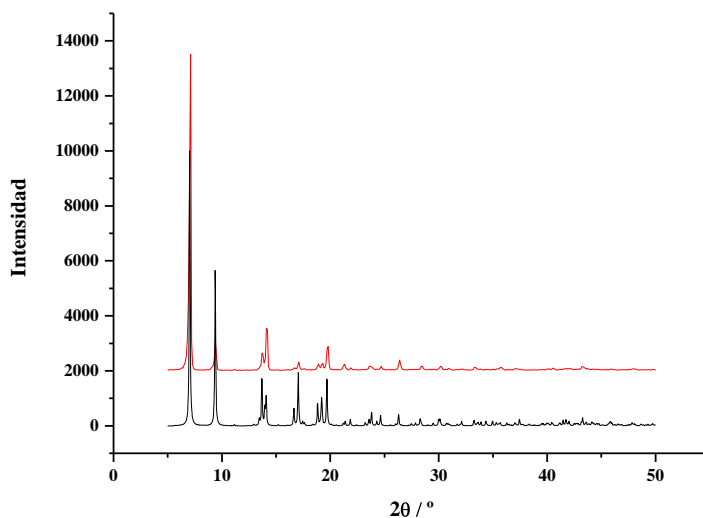


Figura 5.28. Difractograma de rayos X de polvo del compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**3**). En rojo, difractograma experimental. En negro, difractograma generado a partir de la estructura cristalina de dicho compuesto.

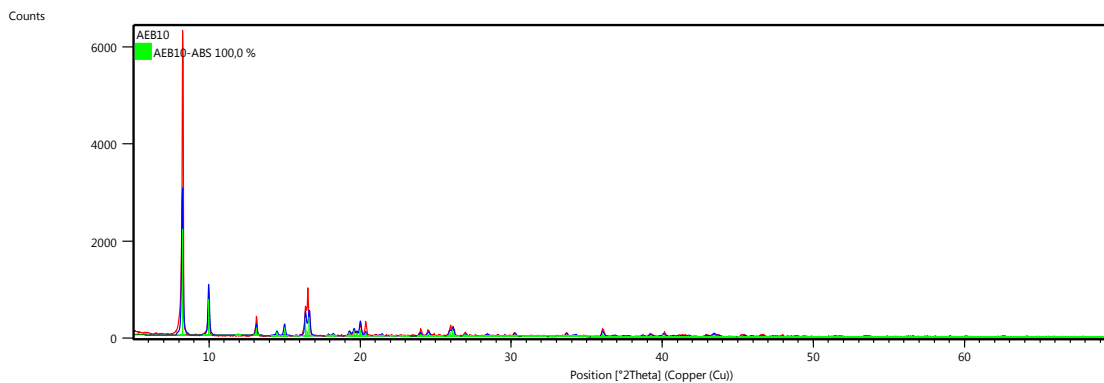


Figura 5.29. Difractograma de rayos X de polvo de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**10**) con refinamiento Rietveld. En rojo, difractograma experimental de rayos X de polvo para dicho compuesto. En azul, difractograma simulado a partir de la determinación de rayos X de monocristal.

4.b. Compuestos de Ru₂⁴⁺

Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal

Se han determinado las estructuras cristalinas de los compuestos **18-21**. Dichas estructuras son análogas a la de los derivados de Ru₂⁵⁺, donde los ligandos carboxilato ecuatoriales actúan de puente entre los átomos de rutenio. Sin embargo, en estos compuestos las posiciones axiales están ocupadas por dos moléculas de disolvente. Así, en los compuestos **18** (Figura 5.30), **20** (Figura 5.32) y **21** (Figura 5.33), las posiciones axiales están ocupadas por moléculas de etanol, mientras que en el compuesto **19** (Figura 5.31), por moléculas de metanol. En la Tabla 5.12 se recogen las distancias de enlace más importantes de estos compuestos.

Compuesto	18	19	20	21
d(Ru-Ru)/Å	2,2576(5)	2,2655(5)	2,2627(4)	2,2669(3)
d(Ru-O_{axial})/Å	2,313(3)	2,438(3)	2,305(3)	2,300(3)
d(Ru-O1)/Å	2,052(2)	2,068(3)	2,061(2)	2,060(2)
d(Ru-O2)/Å	2,065(3)	2,074(4)	2,059(2)	2,065(2)
d(Ru-O3)/Å	2,066(3)	2,058(4)	2,063(2)	2,064(2)
d(Ru-O4)/Å	2,059(3)	2,072(4)	2,055(2)	2,077(2)

Tabla 5.12. Distancias de enlace más características de los compuestos **18-21**.

En el caso de estos carboxilato complejos de Ru(II)-Ru(II), las distancias entre los átomos metálicos se encuentran en el rango 2,2556(5)-2,2669(3) Å, situándolas dentro de los valores descritos en la bibliografía.⁽⁶⁸⁾ La distancia Ru-Ru es parecida a la encontrada en los compuestos de Ru₂⁵⁺, 2,2830(7)-2,296(1) Å, lo que en principio podría considerarse sorprendente, ya que al poseer un electrón antienlazante más, el orden de enlace disminuye y la distancia de enlace debería aumentar. La similitud de las distancias metal-metal, independientemente del estado de oxidación de la unidad Ru₂ⁿ⁺, apoya que se trate de una configuración $\pi^*2\delta^*2$, ya que la variación en el número de electrones en los orbitales δ^* , al ser poco antienlazantes, tiene poca influencia sobre esta distancia, mientras que el aumento de electrones en los orbitales π^* modificaría más la distancia de enlace entre los átomos metálicos.

En la Tabla 5.13 se recogen las distancias Ru-Ru de los compuestos **18-20** junto a la de los compuestos **1**, **4b** y **13**, que poseen el mismo ligando ecuatorial, lo que permite eliminar la influencia de los ligandos ecuatoriales y evaluar sólo la de los orbitales que intervienen en el enlace. La estructura del compuesto **9** que posee el mismo carboxilato que el compuesto **21**, no se ha podido determinar.

Compuesto	d(Ru-Ru)/Å
18	2,2576(5)
1	2,2874(3)
19	2,2655(5)
4b	2,2830(7)
20	2,2627(4)
13	2,290(1)

Tabla 5.13. Comparación de las distancias Ru-Ru de los compuestos de Ru₂⁴⁺ y los análogos de Ru₂⁵⁺ con los mismos ligandos ecuatoriales.

Se observa que, efectivamente, la distancia Ru-Ru en los compuestos **18-20** es sólo ligeramente más corta que la de los correspondientes compuestos de Ru₂⁵⁺, lo que confirma la configuración $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*2$. Además, no se observa ninguna diferencia significativa con el cambio del ligando ecuatorial.

En las Figuras 5.30-5.33 aparecen las estructuras cristalinas de los compuestos de Ru(II)-Ru(II), **18-21**.

Longitudes de enlace (Å) de **18**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2576(5)
Ru(1)-O(5)	2,313(3)
Ru(1)-O(1)	2,052(2)
Ru(1)-O(2)	2,065(3)
Ru(1)-O(3)	2,066(3)
Ru(1)-O(4)	2,059(3)

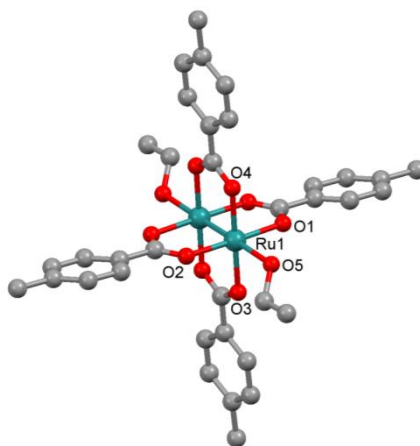


Figura 5.30. Estructura cristalina de [Ru₂(μ-O₂CC₆H₄-*p*-Me)₄(EtOH)₂] (**18**).

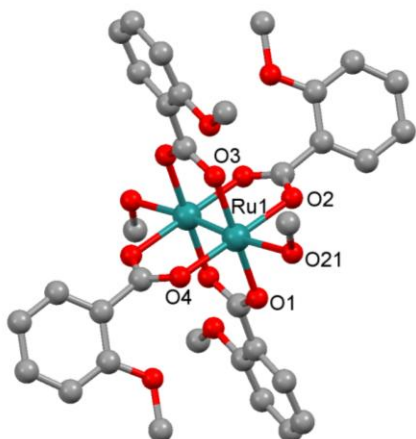


Figura 5.31. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (**19**).

Longitudes de enlace (Å) de **19**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2655(5)
Ru(1)-O(21)	2,438(3)
Ru(1)-O(1)	2,068(3)
Ru(1)-O(2)	2,074(4)
Ru(1)-O(3)	2,058(4)
Ru(1)-O(4)	2,072(4)

Longitudes de enlace (Å) de **20**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2627(4)
Ru(1)-O(5)	2,305(3)
Ru(1)-O(1)	2,061(2)
Ru(1)-O(2)	2,059(2)
Ru(1)-O(3)	2,063(2)
Ru(1)-O(4)	2,055(2)

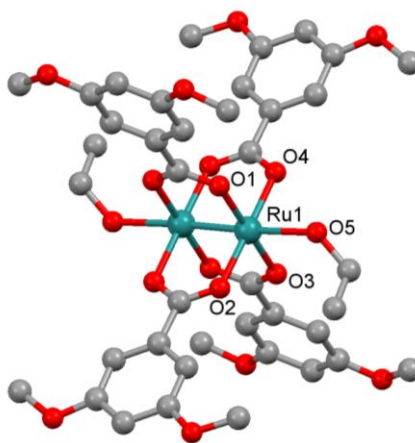
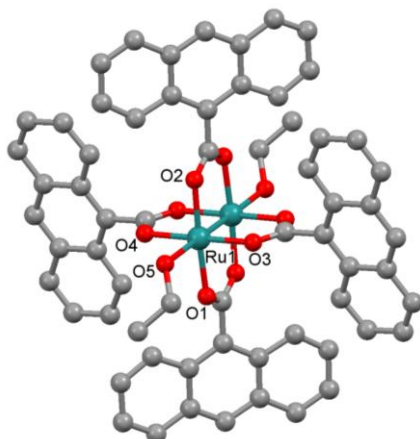


Figura 5.32. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4(\text{EtOH})_2]$ (**20**).

Longitudes de enlace (Å) de **21**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2669(3)
Ru(1)-O(5)	2,300(3)
Ru(1)-O(1)	2,060(2)
Ru(1)-O(2)	2,065(2)
Ru(1)-O(3)	2,064(2)
Ru(1)-O(4)	2,077(2)

Figura 5.33. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4(\text{EtOH})_2]$ (**21**). Se ha eliminado la molécula de etanol de cristalización para mejorar su visualización.

Las distancias $\text{Ru}-\text{O}_{\text{axial}}$ son, en todos los casos, considerablemente más largas que las distancias $\text{Ru}-\text{O}_{\text{ecuatorial}}$. Si se compara esta distancia en el compuesto **19** [2,438(3) Å] con la de su análogo de Ru_2^{5+} **4b** [2,287(8) Å], que es un compuesto molecular y que posee una molécula de EtOH en la posición axial, se observa que en la especie reducida **19**, esta distancia es claramente mayor que en el compuesto oxidado **4b**, como cabría esperar por la mayor densidad electrónica de la unidad dimérica en el compuesto reducido.

Como se ha indicado anteriormente, las distancias $\text{Ru}-\text{O}_{\text{ecuatorial}}$ pueden utilizarse para confirmar el estado de oxidación de la unidad dimetálica. Así, se ha establecido que las distancias entre 2,06 y 2,07 Å son típicas de unidades dimetálicas de Ru_2^{4+} .^(65, 67) En el caso de los compuestos **18-21** los valores se encuentran en el rango 2,052 y 2,077 Å, lo que sugiere que efectivamente contienen estas unidades.

Si se comparan estos valores con los encontrados en los compuestos con unidades Ru_2^{5+} (entre 1,984 y 2,032 Å) descritas en el apartado anterior de esta memoria, se observa que al disminuir el estado de oxidación de la unidad dimetálica aumenta la distancia $\text{Ru}-\text{O}_{\text{ecuatorial}}$, de manera análoga a lo que sucede con la distancia $\text{Ru}-\text{O}_{\text{axial}}$.

Estas variaciones son concordantes con la menor capacidad aceptora de la unidad al aumentar su densidad electrónica.

En el Anexo A se muestran las tablas con los datos cristalográficos más importantes de los compuesto **18-21** (Anexo A: Figuras y Tablas 8.13-8.16).

B. AMIDATO COMPLEJOS

1. Aspectos sintéticos

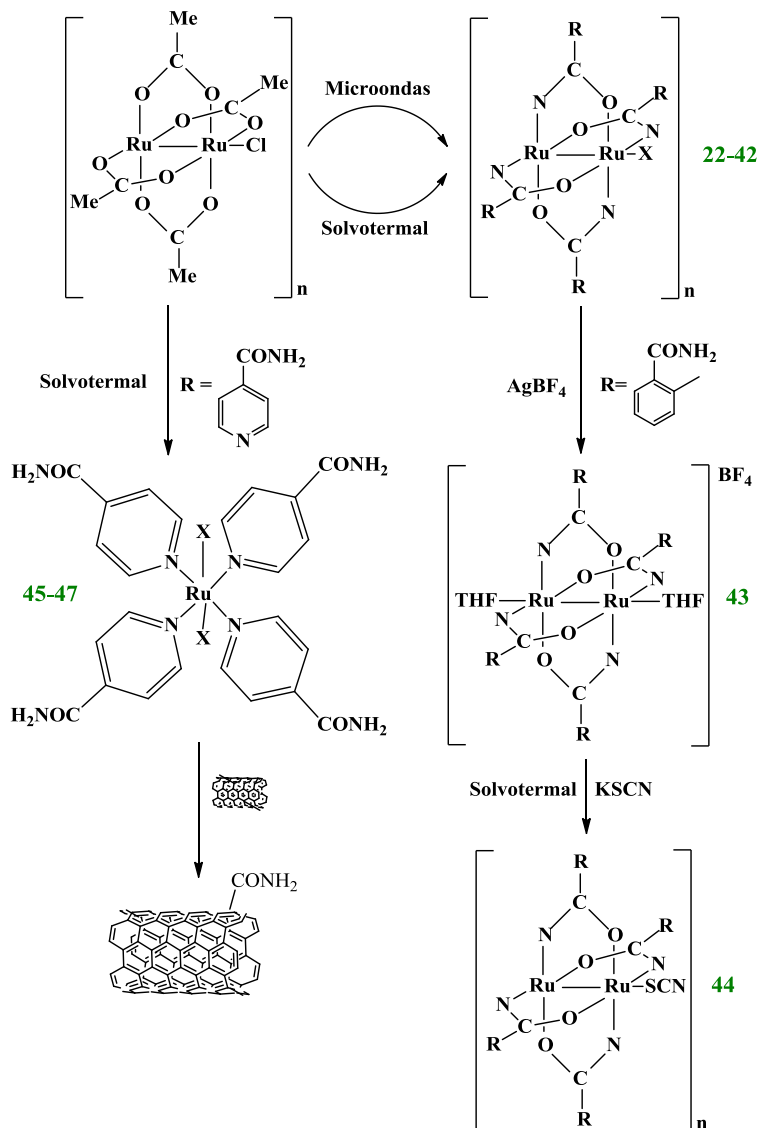
Utilizando ligandos amidato se han obtenido los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$, $[\text{R} = o\text{-Me (22), } m\text{-Me (23), } p\text{-Me (24), } o\text{-OMe (25), } m\text{-OMe (26), } p\text{-OMe (27)}]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (28); $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$ $[\text{R} = o\text{-Me (29), } m\text{-Me (30), } p\text{-Me (31), } o\text{-OMe (32), } m\text{-OMe (33), } p\text{-OMe (34)}]$, $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (35); $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-R})_4]_n$; $[\text{R} = o\text{-Me (36), } m\text{-Me (37), } p\text{-Me (38), } o\text{-OMe (39), } m\text{-OMe (40), } p\text{-OMe (41)}]$, $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (42); $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (44)] y el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ (43). Cuando el ligando es la isonicotinamida, los compuestos obtenidos han sido $[\text{RuX}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$, $\text{X} = \text{Cl (45), Br (46) y I (47)}$.

La síntesis convencional a reflujo no permite obtener estos amidato compuestos, como se ha descrito en la introducción, por lo que los pocos derivados de este tipo descritos se han preparado por procedimientos que no son generales. La obtención de los compuestos 22-42 ha sido posible gracias a la utilización de la síntesis solvotermal asistida por microondas y la síntesis solvotermal. El compuesto 44 se ha obtenido sólo por síntesis solvotermal, al igual que los tres compuestos con el ligando isonicotinamida, 45-47 (Esquema 5.2).

Las reacciones se han llevado a cabo por sustitución de los ligandos acetato del compuesto $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$, ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) por la amida correspondiente en presencia de Et_3N y la sal de haluro apropiada (LiCl, KBr y KI). La trietilamina aporta el medio básico necesario para desprotonar la amida, mientras que el cloruro de litio, el bromuro potásico o el yoduro potásico proporcionan una alta concentración de iones haluro para mantener el ligando axial. Se ha demostrado que en muchas reacciones de sustitución de compuestos de dirrutenio, la presencia de un exceso de iones haluro aumenta el rendimiento de las mismas.⁽⁵²⁾ Probablemente el exceso de iones haluro provoca la ocupación de las dos posiciones axiales de la unidad dimetálica evitando reacciones secundarias.

Al igual que ocurría con los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$, se emplea un exceso de ligando para garantizar la tetrasustitución.

Con el objetivo de hacer una química lo más sostenible posible, se ha tratado de prescindir de los reactivos que no forman parte del producto final. Sin embargo, la reacción de sustitución no se produce sin ellos.



Esquema 5.2. Síntesis de los amidato compuestos.

Con estos métodos se han podido sintetizar y cristalizar en un único paso este tipo de compuestos, difíciles de obtener cristalinos hasta ahora. Además, ambos métodos proporcionan una serie de ventajas respecto de los descritos en la bibliografía^(52, 55, 57, 58) y que son comunes a las que se han discutido en el apartado anterior de

polímeros monodimensionales del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$. Por un lado, la síntesis asistida por microondas da lugar al compuesto en una única fase y en un período total de tiempo inferior al empleado por la síntesis solvotermal. En cambio, ésta última presenta una ventaja muy importante, y es que permite obtener monocristales aptos para su elucidación estructural de manera directa. Este hecho es de suma importancia debido a la insolubilidad que caracteriza a estos compuestos $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$.

En las Tablas 5.14-5.16 se resumen las mejores condiciones encontradas para la síntesis de los compuesto **22-42**.

Compuesto	Método	T / °C	t _{reacción+enfriamiento}	Disolvente	Rto / %
22	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	55
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Etanol	60
23	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	55
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Etanol	65
24	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	50
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Etanol	55
25	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	44
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Etanol	58
26	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	34
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Etanol	33
27	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	59
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Etanol	70
28	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	52
	Solvotermal	130	24 h+24 h	Metanol	62

Tabla 5.14. Condiciones de reacción para la obtención de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$.

Los rendimientos de estas reacciones oscilan entre 2-70%, siendo los valores más comunes aquellos que se sitúan entre 40-60%.

El disolvente usado en la obtención de los compuestos **22-42** ha sido etanol absoluto, con la excepción del uso de metanol en la síntesis solvotermal del compuesto **28**. Se ha llevado a cabo un estudio con diferentes disolventes para determinar el más adecuado, siendo el etanol el que ha dado mejores resultados.

En contraste con lo que se ha descrito en el apartado anterior, en el caso de las reacciones con amidas no se ha encontrado ningún proceso de reducción, por lo que no se ha aislado ningún amidato compuesto de Ru(II)-Ru(II). De hecho, aunque se

conocen compuestos con unidades Ru_2^{4+} con otros ligandos O,N-dadores, no se conoce ninguno con amidatos.

Compuesto	Método	T / °C	$t_{\text{reacción+enfriamiento}}$	Disolvente	Rto / %
29	Microondas	120	16 h+20 min	Etanol	10
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	26
30	Microondas	120	16 h+20 min	Etanol	54
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	46
31	Microondas	120	16 h+20 min	Etanol	31
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	56
32	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	48
	Solvotermal	100	24 h+48 h	Etanol	40
33	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	35
	Solvotermal	100	24 h+48 h	Etanol	36
34	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	36
	Solvotermal	100	24 h+48 h	Etanol	33
35	Microondas	130	16 h+20 min	Etanol	2
	Solvotermal	100	24 h+48 h	Etanol	40

Tabla 5.15. Condiciones de reacción para la obtención de los compuestos del tipo $[Ru_2Br(\mu-NHOOCR)_4]_n$.

Compuesto	Método	T / °C	$t_{\text{reacción+enfriamiento}}$	Disolvente	Rto / %
36	Microondas	120	16 h+20 min	Etanol	20
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	48
37	Microondas	120	16 h+20 min	Etanol	66
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	38
38	Microondas	120	16 h+20 min	Etanol	39
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	56
39	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	46
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	52
40	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	50
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	34
41	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	39
	Solvotermal	100	24 h+24 h	Etanol	30
42	Microondas	100	16 h+20 min	Etanol	48
	Solvotermal	100	24 h+48 h	Etanol	35

Tabla 5.16. Condiciones de reacción para la obtención de los compuestos del tipo $[Ru_2I(\mu-NHOOCR)_4]_n$.

La especie $[Ru_2(\mu-NHOCC_6H_4-o-Me)_4(THF)_2]BF_4$ (**43**) se ha sintetizado a partir del compuesto **22**, por un procedimiento habitual para tetracarboxilatos similares.^(57, 65) Así, la reacción de $[Ru_2Cl(\mu-NHOCC_6H_4-o-Me)_4]_n$, **22**, con $AgBF_4$ en THF, da lugar al compuesto buscado en forma de sólido pulverulento. La obtención de monocristales de este compuesto se ha producido de manera inesperada en una

reacción que tenía otro objetivo. Así, al compuesto **43** disuelto en THF, se le añadió una sal de europio, $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y unas gotas de tolueno, con el objetivo de obtener una especie de rutenio con europio. Sin embargo, el único producto que se obtuvo fue el compuesto **43** en forma cristalina.

El resultado de esta reacción, aunque pueda parecer, en principio, sorprendente, no lo es del todo, ya que es conocido el uso de especies de sales de europio, como la utilizada en esta síntesis, para ayudar a cristalizar compuestos.⁽¹⁸³⁾

El interés en obtener compuestos mixtos de rutenio con tierras raras se detallará en el apartado E de este capítulo.

La síntesis del compuesto **44**, $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ consta de dos etapas claramente diferenciadas. La primera de ellas requiere la generación del aducto de THF (**43**). La segunda, una síntesis solvotermal de **43** con KSCN durante 24 h de reacción y 24 h de enfriamiento, utilizando MeOH como disolvente, que proporciona el producto buscado. Los intentos de síntesis mediante una reacción directa, en la que se intercambiaran los aniones cloruro por los tiocinatos, no dieron buenos resultados.

El objetivo inicial de las reacciones con el ligando isonicotinamida era la obtención de compuestos de Ru_2^{5+} con unidades similares estructuralmente a los compuestos **22-42**, pero con la posibilidad de formar redes bi- o tridimensionales. Esta amida es un compuesto heterocíclico formado por un nitrógeno piridínico y un grupo amida en la posición *para*. Estas dos diferentes posiciones proporcionan la formación de muchos tipos de enlace, resultando estructuras de alta dimensionalidad.⁽¹⁸⁴⁾ Por otra parte, este ligando también tiene tendencia a unirse a metales de transición por el nitrógeno piridínico, dejando libre el grupo amida para la formación de otros tipos de enlace, como enlaces de hidrógeno, o con otros compuestos. Este último punto presenta un gran interés como se verá más adelante.⁽¹⁸⁵⁾

En las reacciones de $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con la isonicotinamida, en condiciones solvotermales, se produce la ruptura del enlace Ru-Ru y la formación de las especies mononucleares de Ru(II) (**45-47**). La reducción observada en estas reacciones es, muy probablemente, debida al disolvente.

Así, los compuestos **45-47** son especies octaédricas de Ru(II) con 4 ligandos isonicotinidinato, unidos al metal a través del nitrógeno del anillo, y dos iones haluro en posiciones *trans*. La ruptura del enlace Ru-Ru por piridinas ha sido

observada previamente cuando se utiliza un exceso de piridina o piridina como disolvente. Sin embargo, en condiciones suaves, la piridina se coordina a las posiciones axiales dando $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{py})_2]\text{BF}_4$.⁽³³⁾

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los amidato compuestos **22-42** y **44-47** coincide con la estequiometría propuesta. Los valores calculados y encontrados se recogen en la parte experimental.

Los análisis termogravimétricos indican que estos complejos presentan una alta estabilidad térmica, ya que no se observa ninguna pérdida de peso antes de 250 °C, excepto la de los disolventes de cristalización. En todos los compuestos se produce la descomposición continua de las especies dando lugar al óxido de rutenio. Cabe destacar que no se observa, en ningún caso, pérdida secuencial de los ligandos ecuatoriales (amidatos) o de los axiales (cloruros, bromuros, ioduros o tiocianatos).

Como ejemplo, se muestran a continuación los termogramas correspondientes a las especies **23** y **25** (Figuras 5.34 y 5.35).

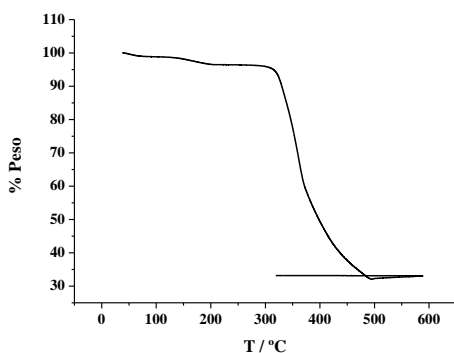


Figura 5.34. Termograma del compuesto **23**.

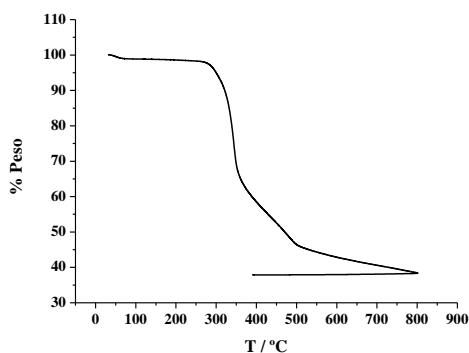


Figura 5.35. Termograma del compuesto **25**.

2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los amidato compuestos muestran las bandas características del grupo amida. En las especies **22-44** se observan las bandas de tensión N-H, de baja intensidad, en la zona de $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, las bandas correspondientes a la tensión C=O (asociada principalmente a la banda Amida I) y la vibración de flexión del

enlace N-H, relacionada en su mayoría con la banda Amida II, donde también participan, pero en menor proporción, la vibración de tensión de los enlace C-N y C-C.

En la Figura 5.36 se muestran las vibraciones características del grupo amida (se demominan habitualmente Amida I y Amida II), además de la tensión ν_{N-H} .

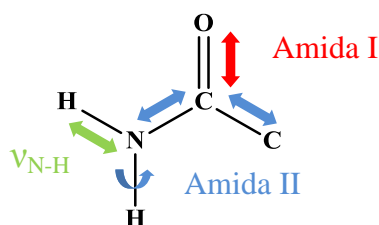


Figura 5.36. Vibraciones fundamentales del grupo amida.

Compuesto	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)_{ar}$	$\nu(C-H)$	$\nu(C-C)_{ar}$	Amida I / Amida II
22	3375	3063	-	1603	1479, 1454, 1434
23	3305	-	2962	1591	1456, 1429, 1396
24	3355	-	-	1611	1490, 1437
25	3338	3068	2950	1601	1490, 1432, 1412
26	3304	3073	2934	1586	1494, 1460, 1432
27	3295	-	2935	1607	1488, 1432
28	3325	3017	2937	1595	1483, 1452, 1420
29	3373	3068	2972	1604	1482, 1454, 1436
30	3349	3033	2918	1592	1481h, 1457h, 1434, 1402h
31	3348	3018	2911	1612	1489, 1438, 1399h
32	3334	3073	2972	1601	1490, 1446, 1429, 1413
33	3329	3073	2997	1592	1480, 1454, 1433, 1401
34	3307	3078	2937	1607	1486, 1432, 1407
35	3403	3003	2930	1596	1483, 1451, 1420
36	3290	3018	2952	1603	1450, 1421, 1378
37	3336	3023	2921	1591	1480, 1454h, 1433, 1401h
38	3321	3028	2916	1611	1489, 1439, 1396h
39	3339	3068	2970	1601	1490, 1448, 1431, 1414
40	3374	3068	2997	1602	1495, 1460, 1449, 1432
41	3334	3073	2935	1606	1485, 1446, 1430, 1406
42	3299	3083	2997	1595	1482, 1453, 1417
43	3334	3063	2959	1605	1460, 1431
44	3372	3058	2967	1603	1479h, 1458, 1381

Tabla 5.17. Principales bandas de absorción en el espectro IR y su asignación en los compuestos 22-44.

La asignación de las bandas Amida I y Amida II del espectro ha requerido un análisis detallado, comparando con mayor detenimiento los espectros de los compuestos aquí descritos con la correspondiente amida libre y con otros compuestos amidato similares de otros metales. Este estudio muestra que en nuestros compuestos las bandas Amida I y Amida II aparecen más juntas, solapadas en muchos casos, formando una banda ancha en la que pueden apreciarse otras más estrechas, incluso hombros (Tabla 5.17). Esto es debido a que cuando tiene lugar la coordinación del ligando para formar el compuesto, la banda Amida I se desplaza a longitudes de onda más bajas, mientras que la banda Amida II lo hace a más altas. Esto es así porque con dicha coordinación, el enlace π C=O se deslocaliza, debilitando el enlace C-O y fortaleciendo el correspondiente C-N.

Además de las bandas correspondientes al grupo amida, se observan por debajo de 3000 cm^{-1} las bandas características de la tensión CH de los grupos alifáticos, así como por encima, aquellas que representan los grupos aromáticos de los ligandos amidato. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 5.37 el espectro IR del compuesto **22**.

Por último, destacar la banda de tensión⁽¹⁸⁶⁾ CN correspondiente al grupo SCN^- , en el compuesto **44**, que se observa a 2077 cm^{-1} y la banda de tensión⁽¹⁸⁶⁾ BF, correspondiente al contraión BF_4^- del compuesto **43**, que aparece a 1037 cm^{-1} .

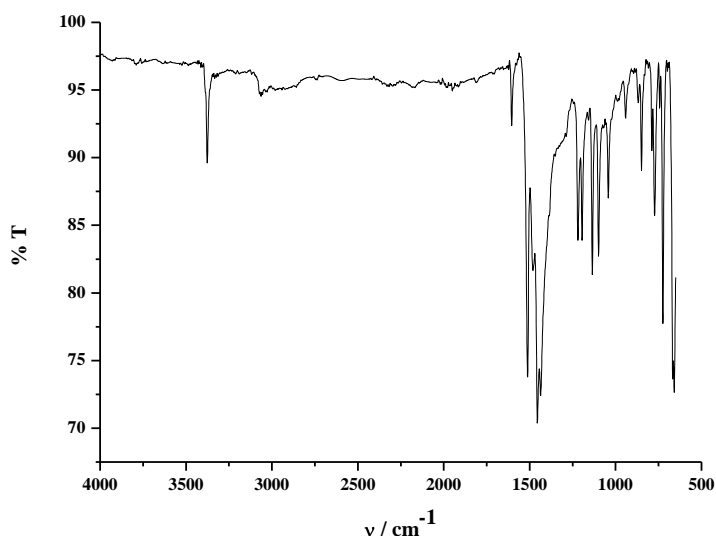


Figura 5.37. Espectro IR del compuesto **22**.

Tal y como ocurría con los compuestos carboxilato descritos anteriormente, al ser la forma e intensidad de las bandas muy parecidas en todos los compuestos, se puede establecer que se mantiene la unidad básica tipo *paddlewheel* en todas ellas.

Los espectros IR de los compuestos **45-47** muestran bandas diferentes con respecto a los amido compuestos anteriores. Estas tres especies se caracterizan por tener amidas primarias, mientras que los compuestos **22-44** tienen amidas secundarias, y por tanto, la banda de tensión N-H presenta dos bandas. Las bandas más importantes se destacan en la Tabla 5.18.

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$
45	3322 y 3172	1663	1541	1384
46	3363 y 3180	1659	1541	1389
47	3296 y 3174	1666	1542	1386

Tabla 5.18. Principales bandas de absorción en el espectro IR y su asignación en los compuestos **45-47**.

Como ejemplo, a continuación se representa el espectro IR del compuesto **46** (Figura 5.38).

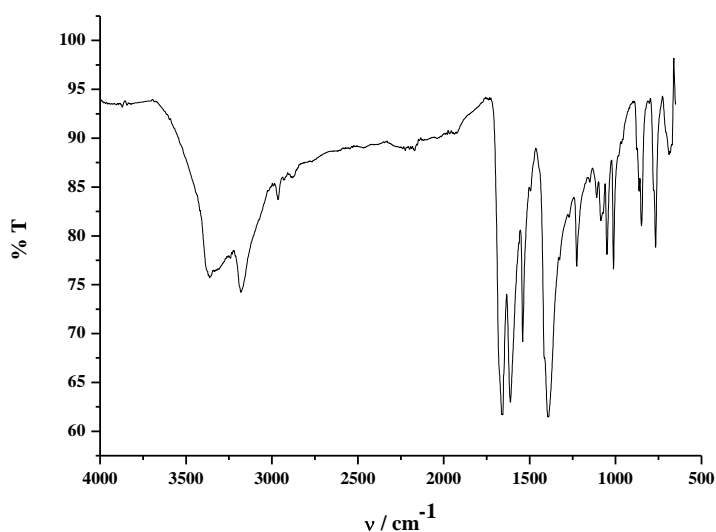


Figura 5.38. Espectro IR del compuesto **46**.

Espectroscopia electrónica

Se han registrado los espectros electrónicos de **22-42** en estado sólido por reflectancia difusa. Dichos datos han sido tratados con la corrección Kulbelka-Munt. El rango de medida está entre 300-1200 nm.

En la Tabla 5.19 se puede ver la asignación de las transiciones electrónicas observadas en los compuestos cloro, bromo y yodo derivados con los ligandos *o*-, *m*-, y *p*- toluamida, siendo éstos **22-24**, **29-31** y **36-38**, con los ligandos *o*-, *m*-, y *p*-metoxibenzamida, siendo éstos **25-27**, **32-34** y **39-41**, y con el ligando 3,5-dimetoxibenzamida, siendo éstos **28**, **35** y **42**, respectivamente.

L_{axial}	R		$\sigma(L_{axial})$ $\rightarrow\sigma^*(Ru_2)$	$\pi(O/N)$ $\rightarrow\pi^*(Ru_2)$	$\pi(RuO/N,Ru_2)$ $\rightarrow\pi^*(Ru_2)$	$\sigma(Ru-L_{axial})$ $\rightarrow\pi^*(Ru_2)$	$\delta(Ru_2)$ $\rightarrow\delta^*(Ru_2)$
Cl	<i>o</i> -Me	22	343	-	480	560h	954
	<i>m</i> -Me	23	347	-	465	-	986
	<i>p</i> -Me	24	344	-	474	-	1004
Br	<i>o</i> -Me	29	289	401	481	555h	921
	<i>m</i> -Me	30	302	365h	475	-	985
	<i>p</i> -Me	31	303	377	471	-	997
I	<i>o</i> -Me	36	331	388	492	550h	972
	<i>m</i> -Me	37	339	379	492	-	991
	<i>p</i> -Me	38	342	375	486	-	1007
Cl	<i>o</i> -OMe	25	337	375h	473	-	1000
	<i>m</i> -OMe	26	347	-	472	-	993
	<i>p</i> -OMe	27	325	366h	473	-	1015
Br	<i>o</i> -OMe	32	331	361h	485	-	1001
	<i>m</i> -OMe	33	336	-	481	-	995
	<i>p</i> -OMe	34	330	-	479	-	1026
I	<i>o</i> -OMe	39	332	-	503	-	1008
	<i>m</i> -OMe	40	334	-	496	-	998
	<i>p</i> -OMe	41	347	394h	490	-	1027
Cl	3,5-(OMe) ₂	28	338	379	473	-	995
Br	3,5-(OMe) ₂	35	343	364	467	-	999
I	3,5-(OMe) ₂	42	324	-	-	-	1002

Tabla 5.19. Asignación de las transiciones electrónicas observadas en los compuestos **22-42**.

En las Figuras 5.39 y 5.40 se muestran los espectros electrónicos de los compuestos **22-24** (donde se mantiene constante el ligando axial, Cl) y **23**, **30** y **37** (donde se mantiene constante el ligando ecuatorial, *m*-toluamida) respectivamente.

Al igual que ocurría anteriormente en los carboxilato compuestos, se observa una mayor variación en las transiciones electrónicas de **22-42** al cambiar el ligando axial que con el cambio del ligando ecuatorial.

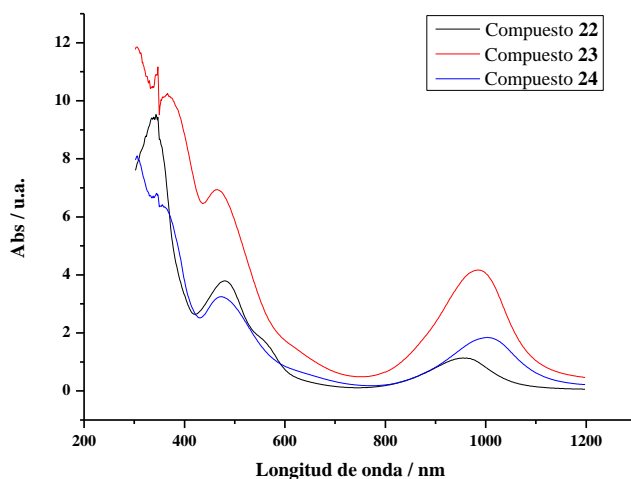


Figura 5.39. Espectros electrónicos de reflectancia difusa de los compuestos **22-24**. Los datos de reflectancia han sido tratados por la corrección de Kubelka-Munt. La absorción está dada en unidades arbitrarias

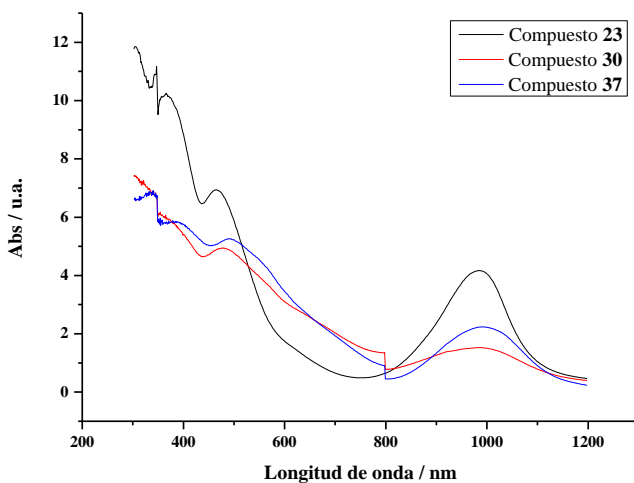


Figura 5.40. Espectros electrónicos de reflectancia difusa de los compuestos **23, 30 y 37**. Los datos de reflectancia han sido tratados por la corrección de Kubelka-Munt. La absorción está dada en unidades arbitrarias.

Los espectros electrónicos de estos compuestos se caracterizan por tener hasta cinco bandas de absorción. Las bandas más importantes y su asignación se recogen en la Tabla 5.19. La banda observada en el rango 289-347 nm puede ser asignada a una transición debida a la transferencia de carga ligando-metal (LMCT) $\sigma(\text{ligando axial}) \rightarrow \sigma^*(\text{Ru}_2)$, en concordancia con lo descrito⁽¹⁶⁹⁻¹⁷¹⁾ para la banda de absorción a 307 nm observada en el anión $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\mu\text{-O}_2\text{CPr})_4]^-$.

Las bandas observadas en el rango 361-401 nm corresponden a una transición debida a la transferencia de carga ligando-metal (LMCT) $\pi(\text{O/N}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. Dicha transición está de acuerdo con los cálculos TDDFT-PCM (Time-dependent Density Functional Theory-Polarizable Continuum Method) descrito por Cukiernik y col.⁽¹⁷⁴⁾

La banda que aparece entre 465 y 503 nm se debe a una transición de carácter mayoritario $\pi(\text{RuO/N,Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$,^(168, 172, 173) aunque podría tener cierta participación de $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

El hombro observado entre 550 y 560 nm en los complejos **22**, **29** y **36** respectivamente, puede ser asignado a una transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$.^(16, 168-171, 174)

Adicionalmente, todos los complejos muestran una banda en la region NIR, en el rango 921-1027 nm, la cual corresponde a una transición $\delta(\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Ru}_2)$.⁽¹⁶⁸⁻¹⁷³⁾

Espectrometría de masas

En todos los compuestos el pico más importante de los espectros de masas es el correspondiente al ion $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCR})_4]^+$. Este ion se forma por ruptura del enlace Ru-X, y la destrucción de la cadena polímera.

Con esta técnica se ha determinado el tiempo óptimo de reacción en el que transcurren las reacciones activadas por microondas. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio de masas con el producto formado en la reacción una vez transcurridas 2, 8, 12, 16 y 24 horas. Este estudio permite determinar el tiempo de reacción, con el que se consigue un producto puro, sin mezcla de especies parcialmente sustituidas. Así, para tiempos de reacción inferiores a 16 h, se observa la presencia de un pico de baja intensidad correspondiente a la especie trisustituida $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCR})_3(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]^+$. La intensidad de dicho pico va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de reacción, hasta desaparecer cuando transcurre en 16 horas. Por tanto, ese es el tiempo que se ha utilizado para llevar a cabo estas reacciones.

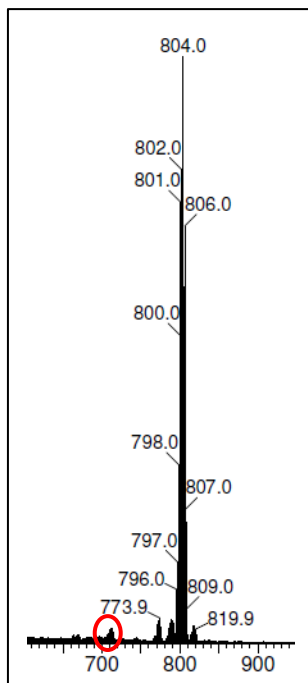


Figura 5.41. Detalle del espectro de masas FAB+ de un intento de síntesis del compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**27**) con tiempo de reacción inferior a 16 h. El círculo rojo indica el pico correspondiente al compuesto trisustituido $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_3(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]^+$.

En la Figura 5.41 se puede apreciar cómo el pico correspondiente al compuesto trisustituido $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_3(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ ($m/z = 713$), destacado en rojo, está presente junto con el pico que aparece a ($m/z = 804$), y que se corresponde con la especie tetrasustituida $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]^+$, cuando el tiempo de reacción es inferior de 16 h.

3. Propiedades magnéticas

Al igual que ocurre con los tetracarboxilatos análogos, los momentos magnéticos de los amidatos **22-44**, están en el rango 3,84-4,47 μ_B , si no se tiene en cuenta el valor de 5,18 μ_B para el compuesto **40** (Tabla 5.20), lo que está de acuerdo con la configuración electrónica del estado fundamental $\sigma^2\pi^4\delta^2(\pi^*\delta^*)^3$ prevista para estas especies.

X = Cl		X = Br		X = I	
Compuesto	$\mu_{\text{ef.}} / \mu_{\text{B}}$	Compuesto	$\mu_{\text{ef.}} / \mu_{\text{B}}$	Compuesto	$\mu_{\text{ef.}} / \mu_{\text{B}}$
22	3,89	29	3,84	36	4,38
23	3,98	30	3,99	37	4,38
24	4,19	31	4,00	38	4,28
25	4,46	32	4,25	39	4,47
26	4,07	33	4,29	40	5,18
27	3,99	34	4,30	41	4,20
28	4,37	35	4,25	42	4,38

X = SCN	
Compuesto	$\mu_{\text{ef.}} / \mu_{\text{B}}$
44	3,94

Tabla 5.20. Momentos magnéticos a temperatura ambiente para los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$.

Los compuestos amidato **23-42** y **44** muestran en la representación de la susceptibilidad frente a la temperatura la variación típica de las especies que forman cadenas en zigzag, por lo que su comportamiento ha sido ajustado con el modelo de Cukiernik^(105, 106) (Ecuaciones 2.1-2.6), de manera análoga a lo descrito en el apartado anterior de los carboxilato complejos.

El compuesto **22** presenta una diferencia con respecto a los demás, y es que en la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura aparece un máximo a 35 K seguido de un aumento a bajas temperaturas, al igual que le ocurría al compuesto **4a**. Como ya se ha mencionado, en estos casos hay un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre las unidades de Ru_2^{5+} unidas a través de átomos de Cl, dando lugar a una inversión de la curva de susceptibilidad magnética, como consecuencia de formar cadenas lineales.

Para el ajuste de este tipo de cadenas monodimensionales, se ha utilizado el modelo desarrollado por nuestro grupo de investigación⁽¹⁰⁸⁾ descrito mediante las Ecuaciones 2.7-2.13, y que se ha empleado anteriormente para el ajuste del carboxilato compuesto **4a**. Al igual que para este compuesto, los ajustes de los datos magnéticos del compuesto **22** se han realizado teniendo en cuenta dos tipos de impureza paramagnética. El primero (ajuste *a*) tiene en cuenta la presencia de un compuesto mononuclear de Ru(III), como se hace habitualmente en estos ajustes, y el segundo (ajuste *b*), la presencia de un compuesto de dirrutenio en forma de

cadena en zigzag (compuesto **23**), aplicable únicamente a compuestos que presentan máximo en la representación de su susceptibilidad.

Los valores de ambos ajustes son similares a los encontrados⁽¹⁰⁸⁾ en otras especies con cadenas lineales del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$.

Los ajustes del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos **23-42** y **44**, muestran un alto valor de desdoblamiento a campo cero y un débil acoplamiento antiferromagnético, típico de especies que forman cadenas monodimensionales en zigzag.^(34, 35, 49, 167) El TIP presenta valores similares a los encontrados en los compuestos carboxilato de Ru_2^{5+} estudiados anteriormente. Los valores de la impureza paramagnética, son en la mayoría de los casos, despreciables (Tabla 5.21).

En el caso del compuesto **22**, el ajuste que mejor se adecua a los datos experimentales es aquel que considera como impureza una cadena zigzag de un compuesto de Ru_2^{5+} ($S = 3/2$). En este caso, el valor de la impureza paramagnética es el más elevado de todos los que se muestran en la Tabla 5.21 (14,29%). Al igual que ocurría en el compuesto **4a**, y habiendo comprobado la pureza de la muestra por otras técnicas, lo más probable es que la impureza paramagnética se deba a una fracción que contiene cadenas en zigzag.

Es importante destacar que el compuesto **22** es el primer ejemplo de cadenas lineales en especies $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$.

A modo de ejemplo, en la Figuras 5.42-5.45 se muestran las curvas experimentales y calculadas de la susceptibilidad molar y el momento magnético frente a la temperatura para los compuestos **22**, **23** y **44**. (Las curvas experimentales y calculadas de la susceptibilidad molar y el momento magnético frente a la temperatura del resto de los compuestos de Ru_2^{5+} se encuentran en el Anexo B: Figuras 8.63-8.84).

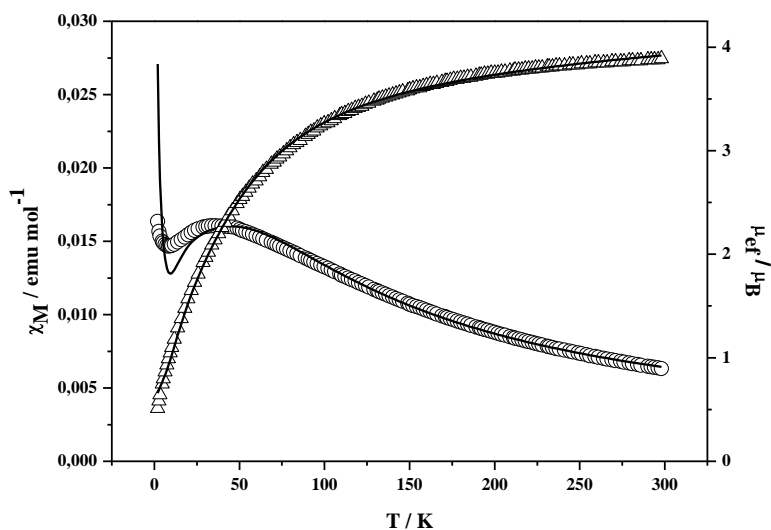


Figura 5.42. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**). La línea continua corresponde al ajuste *a* de los datos experimentales considerando un compuesto mononuclear de Ru(III) como impureza.

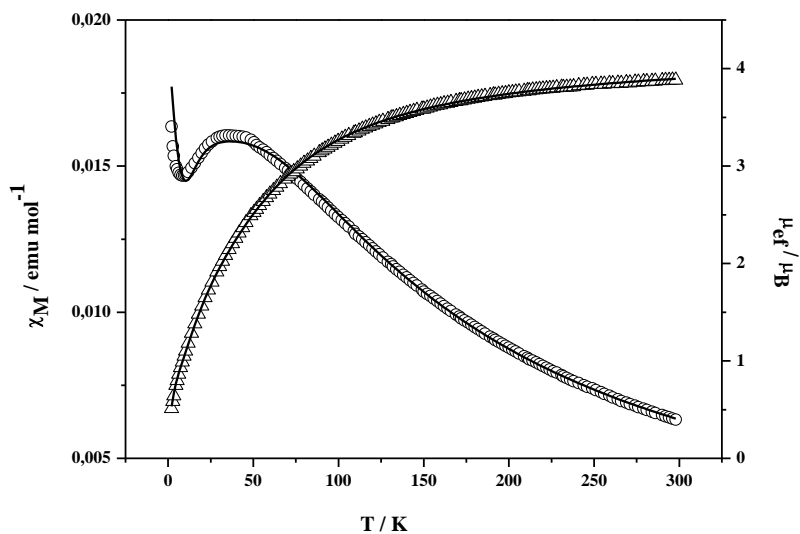


Figura 5.43. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**). La línea continua corresponde al ajuste *b* de los datos experimentales considerando el compuesto **23** como impureza.

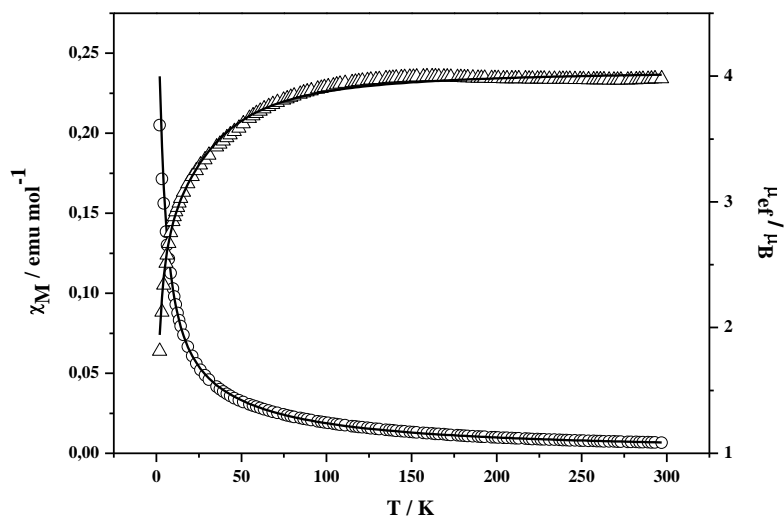


Figura 5.44. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**23**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

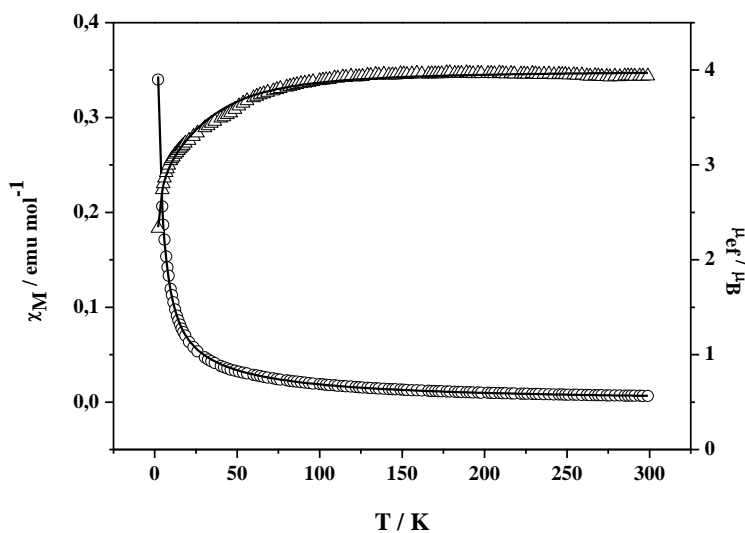


Figura 5.45. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**44**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

En la Tabla 5.21 se recogen los valores calculados del ajuste de los compuestos **22-42** y **44**.

X	g	D/cm ⁻¹	zJ/cm ⁻¹	TIP / mL mol ⁻¹	P/%	σ ²	
Cl	22	2,07 ^a	40,26	-8,72	7,28 x 10 ⁻⁴	2,65	8,00 x 10 ⁻⁵
		2,14 ^b	46,09	-10,46	1,04 x 10 ⁻⁴	14,29	9,27 x 10 ⁻⁶
	23	2,09	39,67	-1,52	1,50 x 10 ⁻⁷	4,92 x 10 ⁻⁴	8,07 x 10 ⁻⁵
	24	2,03	59,19	-5,75	1,81 x 10 ⁻³	0,04	4,96 x 10 ⁻⁶
	25	2,19	39,88	-3,75	1,27 x 10 ⁻³	5,57 x 10 ⁻⁴	2,09 x 10 ⁻⁵
	26	2,12	67,83	-2,50	1,24 x 10 ⁻⁴	0,02	7,30 x 10 ⁻⁶
	27	2,09	40,63	-2,10	5,12 x 10 ⁻⁷	8,39 x 10 ⁻⁵	1,76 x 10 ⁻⁴
	28	2,12	49,43	-2,05	1,30 x 10 ⁻³	0,02	1,12 x 10 ⁻⁵
Br	29	2,00	59,77	-4,13	5,34 x 10 ⁻⁴	0,09	7,85 x 10 ⁻⁴
	30	2,06	49,92	-1,82	2,06 x 10 ⁻⁴	0,21	1,68 x 10 ⁻⁵
	31	2,01	60,10	-3,92	1,14 x 10 ⁻³	3,54	7,14 x 10 ⁻⁵
	32	2,13	49,43	-1,20	7,32 x 10 ⁻⁴	9,29 x 10 ⁻⁵	9,48 x 10 ⁻⁵
	33	2,17	70,09	-0,87	2,65 x 10 ⁻⁴	1,04 x 10 ⁻⁴	1,71 x 10 ⁻⁵
	34	2,10	49,95	-0,95	1,00 x 10 ⁻³	0,02	1,62 x 10 ⁻⁵
	35	2,15	49,43	-0,95	4,13 x 10 ⁻⁴	6,76 x 10 ⁻⁵	2,90 x 10 ⁻⁵
I	36	2,24	41,10	-0,09	1,32 x 10 ⁻⁴	0,01	5,75 x 10 ⁻⁵
	37	2,29	48,76	-0,71	1,85 x 10 ⁻⁷	0,24	5,79 x 10 ⁻⁵
	38	2,07	50,95	0,00	1,10 x 10 ⁻³	0,10	4,07 x 10 ⁻⁵
	39	2,24	84,02	-0,74	6,99 x 10 ⁻⁴	8,09 x 10 ⁻⁵	1,85 x 10 ⁻⁵
	40	2,26	94,72	-0,18	3,41 x 10 ⁻³	7,72 x 10 ⁻⁶	1,53 x 10 ⁻⁵
	41	2,18	89,46	-0,20	1,43 x 10 ⁻⁴	4,77	2,89 x 10 ⁻⁵
	42	2,14	58,89	-3,62	1,94 x 10 ⁻⁷	0,04	4,52 x 10 ⁻⁵
SCN	44	2,09	49,73	-0,58	3,74 x 10 ⁻⁸	2,11	6,39 x 10 ⁻⁵

Tabla 5.21. Parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos del tipo [Ru₂X(μ-NHOCR)₄]_n.

El compuesto **29**, como se verá en la discusión estructural, presenta cadenas lineales, pero a diferencia de lo que ocurre en el compuesto **22**, no se observa un máximo en la variación de la susceptibilidad molar con la temperatura. (Anexo B: Figura 8.70). Por este motivo, para ajustar este comportamiento, se ha recurrido al modelo utilizado en las cadenas zigzag de Ru₂⁵⁺.

Si se estudian los datos de la Tabla 5.21, sin considerar los compuestos que forman cadenas lineales, se observa que el parámetro que presenta una mayor variación al pasar de los cloroderivados a los iododerivados es el acoplamiento antiferromagnético. Así, se observa un claro descenso en los valores de zJ cuando se pasa de los cloroderivados a los iododerivados. Este hecho parece indicar que la conexión electrónica a través del haluro puente es más efectiva en el caso del cloruro. Sin embargo, no es posible descartar que el acoplamiento

antiferromagnético se produzca a través del campo, porque dicho acoplamiento depende en gran medida de la distancia entre las unidades dimetálicas.

Es posible establecer una correlación lineal entre el acoplamiento magnético (zJ) y dos parámetros estructurales, la distancia Ru-X y el ángulo Ru-X-Ru. Cuando se representa la relación Ru-X/Ru-X-Ru frente zJ (Figura 5.46 y Tabla 5.22) se observa una correlación lineal según la cual, cuando disminuye la relación Ru-X/Ru-X-Ru aumenta el acoplamiento antiferromagnético.

En los cloroderivados, como la distancia Ru-X es menor, y el ángulo Ru-X-Ru es más abierto (menos agudo), hace que tenga un acoplamiento antiferromagnético mayor.

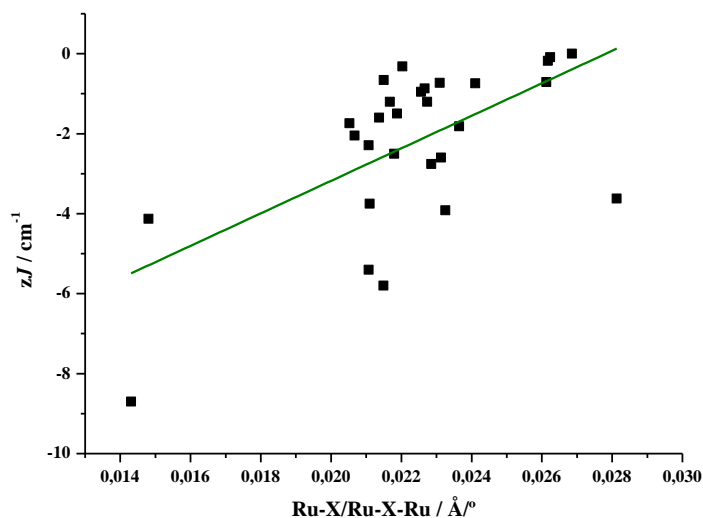


Figura 5.46. Representación de la variación de zJ en función de la relación Ru-X/Ru-X-Ru en los compuestos 1-3, 6-8, 10-13, 22-26, 28-33, 35-40 y 42.

Compuesto	Ru-X-Ru / °	Ru-X / Å	ν / cm^{-1}
1	121,45	2,559	-5,40
2	118,8	2,565	-1,20
		2,585	
3	118,88	2,5400	-1,60
6	117,26	2,583	-0,32
7	124,89	2,563	-1,74
		2,563	
8	119,1	2,552	-0,66
		2,572	
		2,553	
10	116,36	2,691	-2,60
		2,681	
11	116,56	2,703	-0,73
		2,663	
12	116,51	2,663	-2,76
13	123,5	2,602	-2,29
22	180,00	2,5756	-8,70
23	117,93	2,563	-1,50
		2,597	
24	119,20	2,562	-5,80
25	124,02	2,617	-3,75
26	118,09	2,574	-2,50
28	124,50	2,5731	-2,05
29	180,00	2,6655	-4,13
30	114,77	2,700	-1,82
		2,728	
31	115,39	2,6829	-3,92
		2,6830	
		2,762	
32	121,46	2,762	-1,20
33	119,95	2,730	-0,87
		2,708	
35	119,26	2,691	-0,95
36	110,67	2,8908	-0,09
		2,8517	
		2,8950	
		2,9447	
37	110,67	2,9085	-0,71
		2,8741	
38	110,35	2,9636	0,00
39	123,39	2,974	-0,74
40	111,46	2,933	-0,18
		2,901	
42	101,84	2,862	-3,62
		2,870	

Tabla 5.22. Parámetros magnéticos y estructurales de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-L-L})_4]_n$ (X = Cl, Br, I; $\mu\text{-L-L}$ = carboxilato o amidato).

4. Estudio estructural por Difracción de Rayos X

Estudio por Difracción de Rayos X de Monocristal

La estructura cristalina de los compuestos **22-26**, **28-33**, **35-40**, **42** y **44** se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal.

Al igual que ocurre con las especies $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$, los dos átomos de rutenio están unidos por un fuerte enlace metal-metal, soportados por cuatro ligandos amidato puente, y un halógeno o pseudohalógeno en la posición axial, que actúa de puente entre las unidades dimetálicas. Como se ha indicado en la introducción, la asimetría del grupo amidato puede dar lugar a la existencia de diferentes isómeros (Figura 2.6) al formar el compuesto. Sin embargo, la forma de coordinación de los ligandos amidato da lugar en todos los casos presentados en esta memoria a un ordenamiento no polar 2:2.

Estos aspectos son comunes a las pocas especies $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$, cuya estructura se conoce.^(54, 55, 57) En este trabajo se ha conseguido determinar la estructura de un número elevado de este tipo de compuestos, y se ha observado que presentan unas determinadas características dependiendo de X. Por ello el estudio estructural se realiza en función del halógeno o pseudohalógeno.

En estos compuestos las distancias Ru-Ru no varían significativamente al pasar de los cloro a los bromoderivados, ya que la media de las $d(\text{Ru-Ru})$ en los cloroderivados es 2,2953 Å y la de los bromoderivados 2,2952 Å. Sin embargo, aunque no muy significativo, sí parece observarse un cierto alargamiento en los iododerivados (media 2,3039 Å) (Tabla 5.23). Estas distancias son del mismo orden que las encontradas en los escasos clorotetraamidatos de dirrutenio(II,III) descritos en la bibliografía.^(54, 55, 62)

En la Tabla 5.23 se recogen las distancias Ru-Ru y Ru-X encontradas en estos compuestos.

X	Amida	Compuesto	d(Ru-Ru) / Å	d(Ru-X) / Å
Cl	<i>o</i> -toluamida	22	2,2946(3)	2,5731(2)
	<i>m</i> -toluamida	23	2,295(1)	2,597(2)
			2,2918(8)	2,563(2)
	<i>p</i> -toluamida	24	2,297(1)	2,562(2)
	<i>o</i> -metoxibenzamida	25	2,294(1)	2,617(2)
	<i>m</i> -metoxibenzamida	26	2,2984(9)	2,574(2)
3,5-dimetoxibenzamida	28	2,2946(3)	2,5731(2)	
Br	<i>o</i> -toluamida	29	2,2975(6)	2,6624(4)
	<i>m</i> -toluamida	30	2,291(2)	2,69(2)
			2,286(2)	2,721(2)
	<i>p</i> -toluamida	31	2,2963(6)	2,6800(6)
	<i>o</i> -metoxibenzamida	32	2,299(1)	2,762(1)
	<i>m</i> -metoxibenzamida	33	2,297(2)	2,730(2)
			2,299(1)	2,708(2)
	3,5-dimetoxibenzamida	35	2,292(1)	2,691(1)
I	<i>o</i> -toluamida	36	2,302(3)	2,890(2)
	<i>m</i> -toluamida	37	2,315(3)	2,857(2)
			2,303(1)	2,917(1)
	<i>p</i> -toluamida	38	2,308(1)	2,877(1)
			2,290(3)	2,972(3)
	<i>o</i> -metoxibenzamida	39	2,292(3)	2,952(3)
	<i>m</i> -metoxibenzamida	40	2,315(2)	2,974(2)
			2,303(1)	2,933(1)
3,5-dimetoxibenzamida	42	2,308(1)	2,901(1)	
		2,298(1)	2,862(1)	
SCN	<i>o</i> -toluamida	44	2,298(1)	2,870(1)
			2,310(2)	d(Ru-SCN) / Å 2,628(5)
			2,295(1)	d(Ru-NCS) / Å 2,22(1)

Tabla 5.23. Distancias de enlace metal-metal y metal-cloro/bromo/iodo/tiocianato en los compuestos **22-26**, **28-33**, **35-40**, **42** y **44**.

Las distancias Ru-X presentan valores distintos dependiendo del halógeno. Así, en los cloro derivados, el intervalo se encuentra entre 2,562(2) y 2,617(2) Å, en los bromo derivados entre 2,6624(4) y 2,762(1) Å y los iodo derivados entre 2,857(2) y 2,974(2) Å. Como era de esperar cuanto mayor es el tamaño del halógeno (I>Br>Cl), mayor es el valor de la distancia Ru-X, de manera análoga a lo que sucede con las especies $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]_n$.

En el compuesto **44**, donde X es un un pseudohalógeno se observan dos distancias diferentes, según el átomo de rutenio esté unido a nitrógeno [2,22(1) Å] o a azufre [2,628(5) Å].

En las Figuras 5.47-5.56 se muestran las estructuras y ordenamientos en estado sólido de los compuestos **22**, **23**, **29**, **30**, **32**, **36**, **39**, **43** y **44**.

De los cloroderivados, el compuesto **22** (Figuras 5.47 y 5.48) es el único que forma cadenas lineales con un ángulo Ru(1)-Cl(1)-Ru(1) de $180,00(1)^\circ$ y los átomos de N y O, situados sobre los rutenios, tienen una disposición *trans*. Este es el primer ejemplo de un amidato compuesto de dirrutenio que presenta cadenas lineales en estado sólido con una disposición de este tipo.

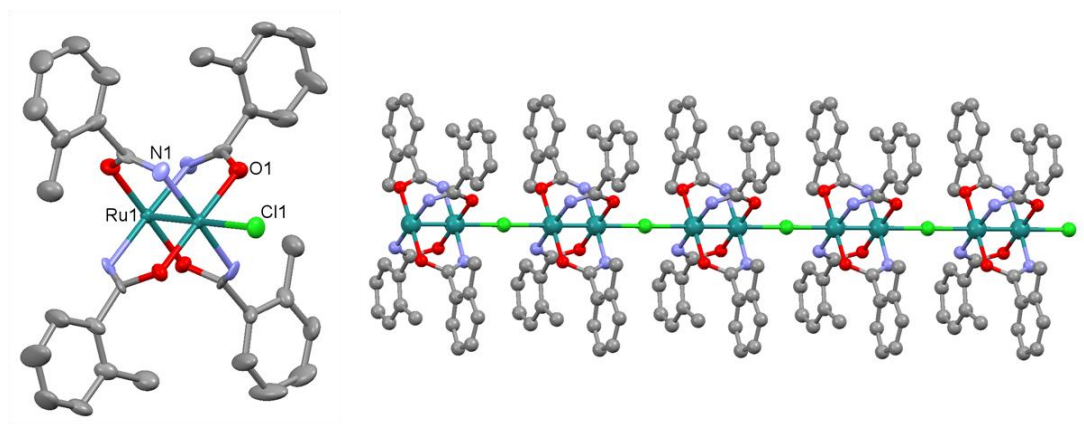


Figura 5.47. Izquierda: estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**) representada con elipsoides (probabilidad 50%). Derecha: cadena lineal del compuesto **22**.

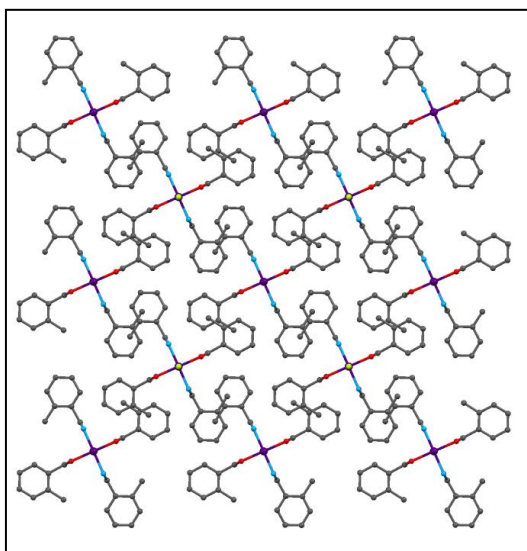


Figura 5.48. Empaquetamiento en estado sólido del compuesto **22** a lo largo del eje *c*.

Sin embargo, los otros cloroderivados **23-26** y **28** forman cadenas en zigzag. Por tanto, el compuesto **22** con el sustituyente en *orto* es el único de los cloroderivados que forma cadena lineales, lo que contrasta también con el carboxilato análogo $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**1**) que forma cadenas en zigzag. La razón de la formación de cadenas lineales en el compuesto **22** podría estar relacionada con la presencia de interacciones entre el hidrógeno unido al nitrógeno coordinado al rutenio y el metilo del anillo colocado en la posición *orto*.

Sin embargo, los compuesto **23** y **24** con el grupo metilo situado en las posiciones *meta* y *para* del anillo, respectivamente, forman cadenas en zigzag. A diferencia de lo que ocurre en el compuesto **22**, ahora los átomos de N y O situados sobre los átomos metálicos presentan una disposición *cis*, como los pocos tetraamidatos de dirrutenio descritos en la bibliografía.⁽⁵³⁻⁶²⁾

En la Figura 5.49 se representa la estructura del compuesto **23**. La representación de la estructuras de los compuestos **24**, **25**, **26** y **28** se recogen en el Anexo A (Figuras 8.19-8.22).

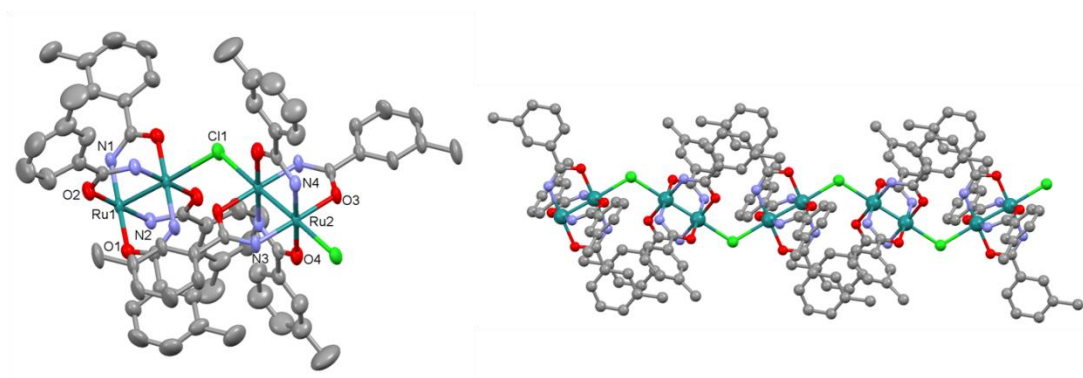


Figura 5.49. Izquierda: estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**23**) representada con elipsoides (probabilidad 50%). Derecha: cadena zigzag del compuesto **23**.

Los bromo compuestos $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$ se corresponden con las especies **29-33** y **35**. Son las primeras estructuras cristalinas descritas para compuestos de este tipo. Su estructura es análoga a la de los correspondientes cloroderivados, con un ligando bromuro en la posición axial, en vez de cloruro.

Al igual que en los compuestos $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$, los bromo derivados también forman cadenas. Así, el compuesto **29** (Figura 5.50) forma cadenas lineales con un ángulo $\text{Ru}(1)\text{-Br}(1)\text{-Ru}(1)$ de $180,00(2)^\circ$. Mientras que las demás especies forman cadenas en zigzag (Figuras 5.51 y 5.52).

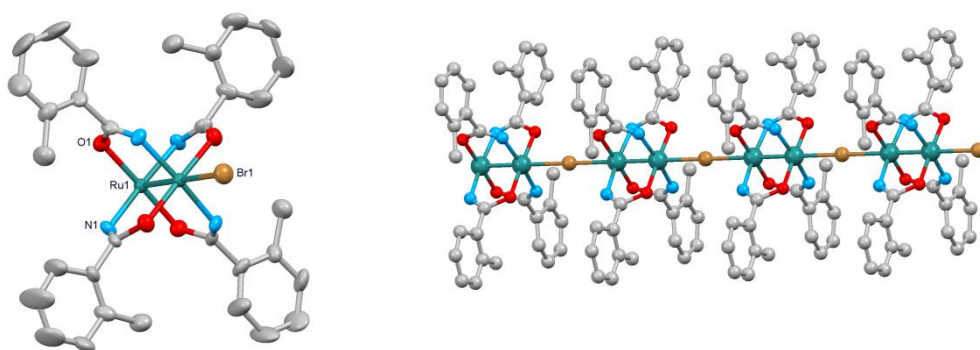


Figura 5.50. Izquierda: estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**29**) representada con elipsoides (probabilidad 50%). Derecha: cadena lineal del compuesto **29**.

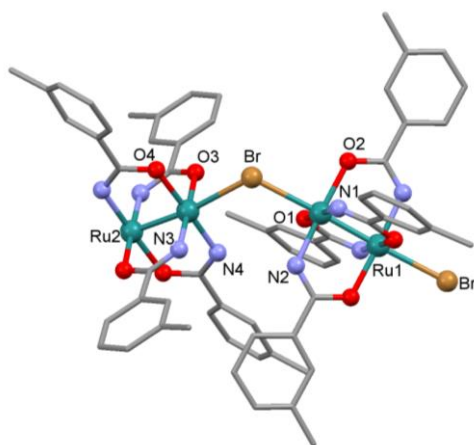


Figura 5.51. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**30**).

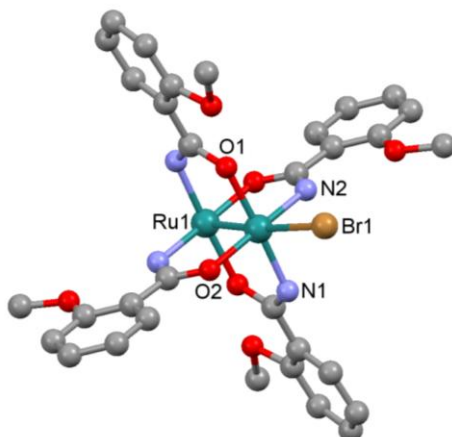


Figura 5.52. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**32**).

La representación de la estructuras de los compuestos **31**, **33** y **35** se recogen en el Anexo A (Figuras 8.25, 8.27 y 8.28).

Los compuestos $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOOCR})_4]_n$ cuyas estructuras cristalinas se han podido resolver son las especies **36-40** y **42**. De manera análoga a lo comentado para los bromoderivados, son las primeras estructuras cristalinas de compuestos de este tipo que se describen. El entorno de los átomos metálicos es similar a lo ya descrito para $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOOCR})_4]_n$ y $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOOCR})_4]_n$, pero con un yodo en la posición axial, a través del cual se unen las unidades de dirrutenio.

En este caso, el complejo $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**) presenta un ordenamiento en estado sólido diferente del cloro- (**22**) y bromo-derivado (**29**), que forman cadenas lineales. A diferencia de éstos, los átomos de N y O situados sobre los rutenios tienen una disposición *cis*. Todos los compuestos **36-42** forman cadenas poliméricas en zigzag. Las Figuras 5.53 y 5.54 muestran como ejemplo las estructuras cristalinas de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**) y de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**39**).

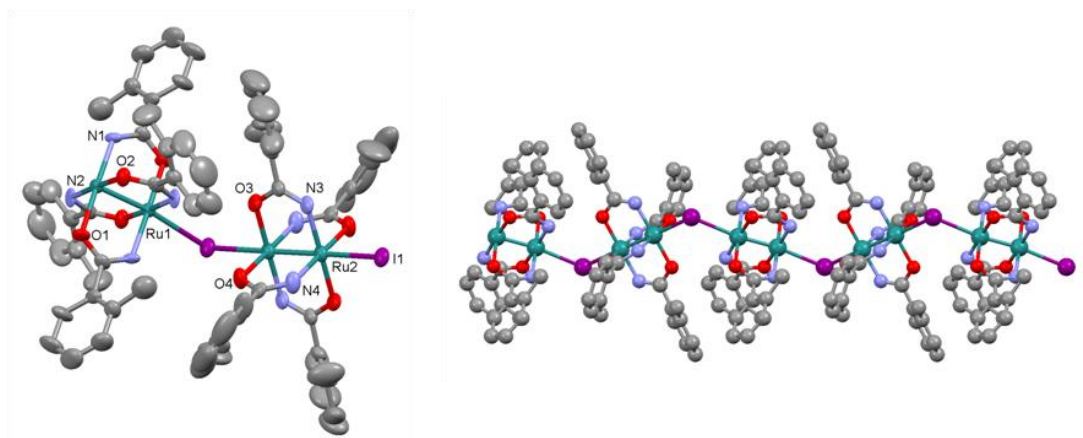


Figura 5.53. Izquierda: estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**) representadas con elipsoides (probabilidad 50%). Derecha: cadena zigzag del compuesto **36**.

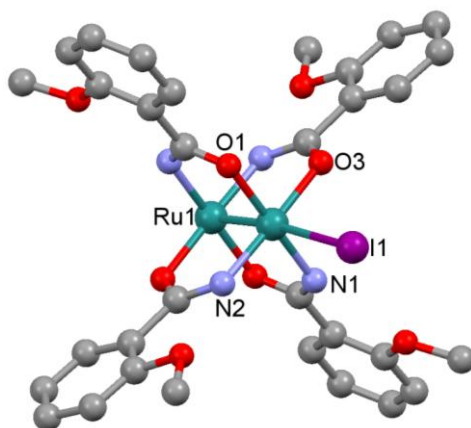


Figura 5.54. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**39**).

La representación de la estructuras de los compuestos **37**, **38**, **40** y **42** se recogen en el Anexo A (Figuras 8.30, 8.31, 8.33 y 8.34).

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ **43** también se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 5.55 se observa cómo esta especie tiene una estructura análoga a la del compuesto **22**, pero con una molécula de THF en cada una de las posiciones axiales y con BF_4^- como contraión.

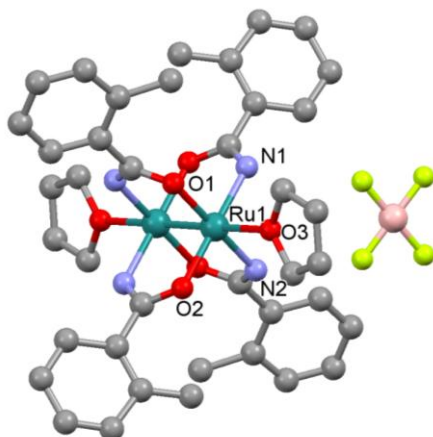


Figura 5.55. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ (**43**).

La determinación estructural de esta especie ha servido, además, para confirmar la estructura del intermedio de reacción en la obtención del compuesto **44**, donde es necesario eliminar el ligando axial para que la reacción siguiente tenga lugar.

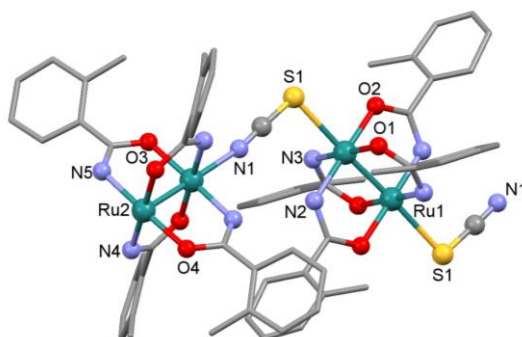


Figura 5.56. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**44**).

El compuesto $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**44**) presenta una diferencia notable con respecto a las otras estructuras descritas en esta memoria, y es que la posición axial se encuentra ocupada por un pseudohalógeno, el tiocianato (Figura 5.56). Esto provoca que las unidades dimetálicas tipo *paddlewheel*, se unan a través de dicho anión, de tal forma que cada unidad de dirutenio se encuentre enlazada al tiocianato por el mismo tipo de átomo, azufre o nitrógeno, alternándose esta disposición a lo largo de la cadena.

Todos los amidato compuestos forman cadenas, siendo lineales en el caso de los compuestos $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**) y $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**29**) y en zigzag en el resto de ellos, incluido el $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**). Esto parece indicar, en un primer momento, que tener el metilo como sustituyente en la posición *orto* de la toluamida, favorece la formación de cadenas lineales. Sin embargo, el tetracarboxilato correspondiente al compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**), es decir, el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**1**) forma cadenas en zigzag. El tetraamidato análogo pero con un metóxido en vez de un metilo, el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$, **25**, también presenta cadenas en zigzag, mientras que el tetracarboxilato $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**4a**) forma cadenas lineales. Por tanto, de estos resultados parece deducirse que no es fácil prever cuál va a ser el ordenamiento en estado sólido de este tipo de compuestos, aunque las cadenas lineales solo se han obtenido en ligandos con sustituyentes en *orto*.

Se puede estudiar cuál es la influencia del ligando axial en el ordenamiento de las cadenas. En la Tabla 5.24 se muestran los valores de los ángulos Ru-X-Ru que forman los tetraamidatos de dirrutenio en dichas cadenas.

Compuesto	X = Cl		X = Br		X = I	
$[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$	22	180,00(1)	29	180,00(2)	36	110,56(8)
$[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$	23	117,93(8)	30	114,73(7)	37	110,73(4)
$[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$	24	119,2(1)	31	115,35(3)	38	110,29(9)
$[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$	25	124,02(2)	32	121,46(8)	39	123,39(7)
$[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$	26	118,09(7)	33	119,95(7)	40	111,46(3)
$[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$	28	124,50(3)	35	119,26(6)	42	101,84(4)

Tabla 5.24. Ángulos de enlace Ru-X-Ru (°) en compuestos de fórmula molecular $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOCR})_4]_n$.

De todos estos datos parece deducirse que aquellos ligandos que presentan mayor impedimento estérico cerca de los átomos de rutenio, como la *o*-toluamida, forman cadenas lineales. En la *o*-metoxibenzamida, el *o*-OMe tiene el grupo metilo más alejado, lo que disminuye las interacciones, formando cadenas zigzag. Además, el mayor tamaño del yodo aleja las unidades dimetálicas unidas a él, permitiendo el giro de las mismas.

También se observa que el ángulo Ru-X-Ru va disminuyendo a medida que aumenta el volumen del haluro. El mayor tamaño del ligando axial provoca un aumento de la distancia entre las unidades dimetálicas, lo que permite que dicho ángulo pueda

aumentar o disminuir para conseguir una mayor estabilidad. Esta disminución en el ángulo Ru-X-Ru indica que debe estar más favorecida la formación de cadenas en zigzag.

La topología de estas estructuras se ha estudiado teniendo en cuenta la conectividad de las unidades dimetálicas exclusivamente a través de los enlaces de coordinación.

Para este estudio se han seleccionado las estructuras **22-26**, **32**, **33**, **39** y **40**, donde se puede observar la influencia del halógeno y del sustituyente en la distancia entre cadenas contiguas (Tablas 5.25 y 5.26).

$L_{\text{ecuatorial}}$	$X = \text{Cl}$		$X = \text{Br}$		$X = \text{I}$	
	$d_{\text{intercadena}}$		$d_{\text{intercadena}}$		$d_{\text{intercadena}}$	
<i>o</i>-metoxibenzamida	25	3,761	32	3,908	39	4,126
<i>m</i>-metoxibenzamida	26	3,723	33	3,877	40	4,082
		3,727		3,851		4,053

Tabla 5.25. Distancia entre cadenas contiguas de los compuestos **25**, **26**, **32**, **33**, **39** y **40**.

$X = \text{Cl}$	<i>o</i> -toluamida		<i>m</i> -toluamida		<i>p</i> -toluamida	
	$d_{\text{intercadena}}$		$d_{\text{intercadena}}$		$d_{\text{intercadena}}$	
22	3,744	23	3,720	24	3,708	
	3,706					

Tabla 5.26. Distancia entre cadenas contiguas de los compuesto **22-24**.

De estos valores se deducen varios hechos:

- Cuando el sustituyente no varía (Tabla 5.25), la distancia entre cadenas aumenta conforme aumenta el tamaño del halógeno.
- Cuando varía la posición de R en el sustituyente y se mantiene constante el halógeno (Tabla 5.26), el orden de distancias entre cadenas es *orto>meta>para*.

En las Figuras 5.57-5.62 se muestran los empaquetamientos en estado sólido de las estructuras **26**, **33** y **40**, y **22-24**.

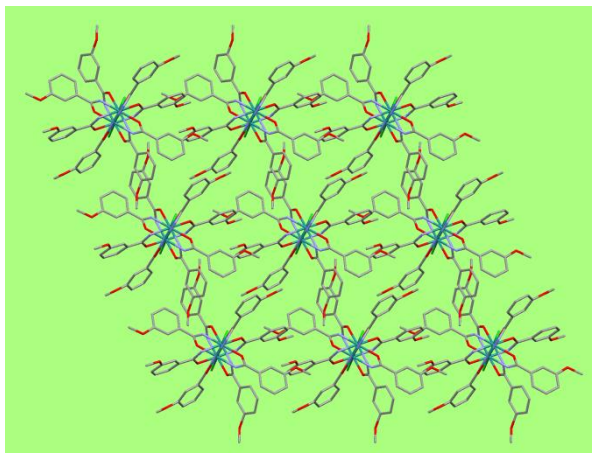


Figura 5.57. Empaquetamiento del compuesto **26** a lo largo del eje *b*.

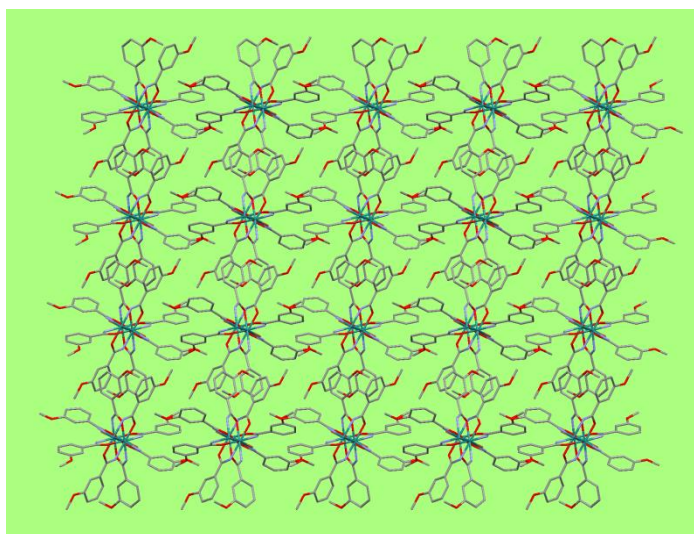


Figura 5.58. Empaquetamiento del compuesto **33** a lo largo del eje *b*.

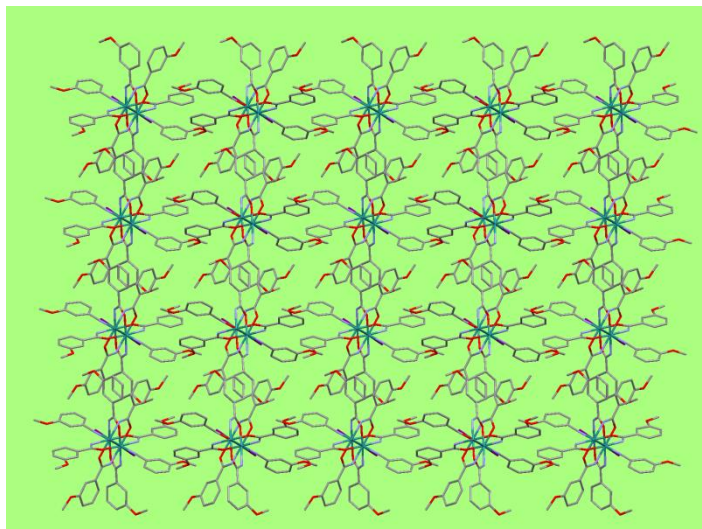


Figura 5.59. Empaquetamiento del compuesto **40** a lo largo del eje *b*.

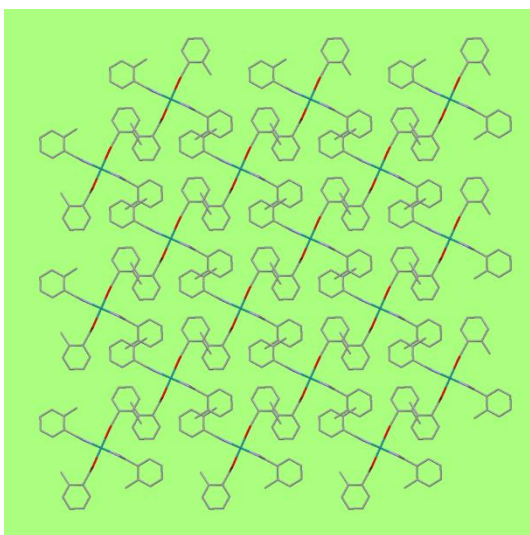


Figura 5.60. Empaquetamiento del compuesto **22** a lo largo del eje *c*.

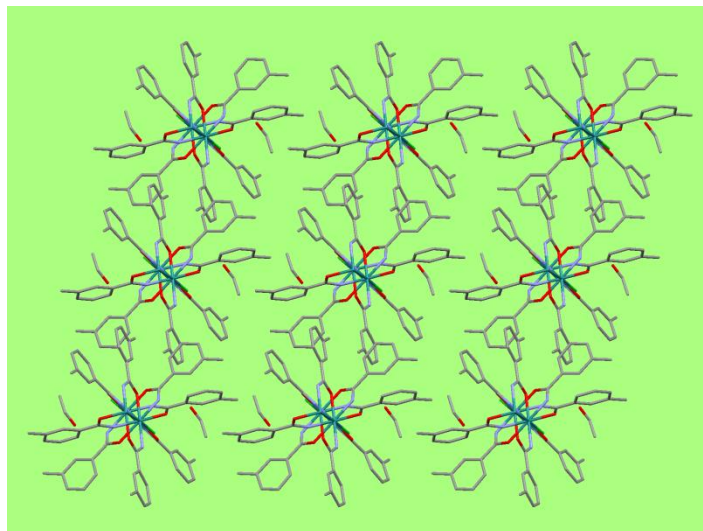


Figura 5.61. Empaquetamiento del compuesto **23** a lo largo del eje *b*.

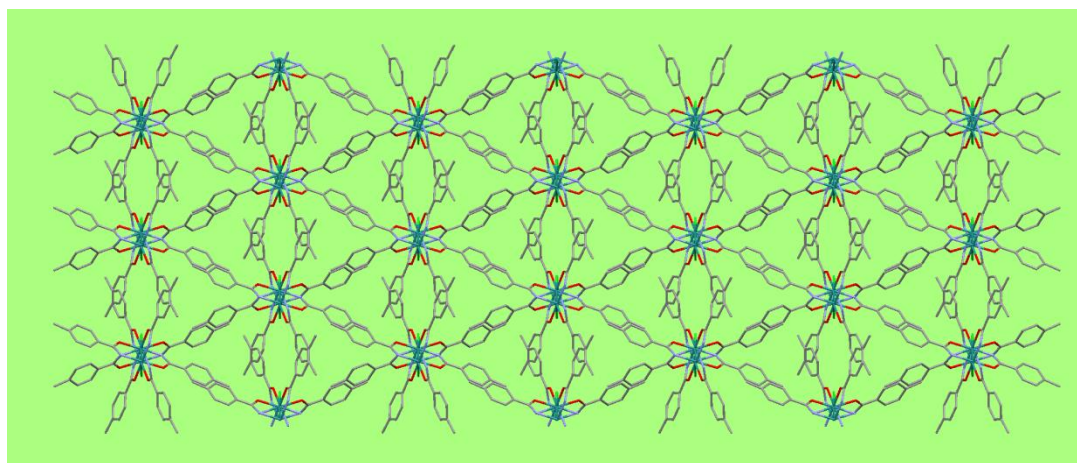


Figura 5.62. Empaquetamiento del compuesto **24** a lo largo del eje *c*.

En el Anexo A se muestran las tablas con los datos cristalográficos más importantes, así como un dibujo de la unidad dimetálica y las principales distancias dentro de ella de todos estos compuestos (Anexo A: Figuras y Tablas 8.17-8.36).

Estudio por Difracción de Rayos X de Polvo

La coincidencia entre el crudo de reacción y los monocristales de los compuestos obtenidos por síntesis solvotermal descritos en la sección experimental se ha comprobado mediante difracción de rayos X de polvo.

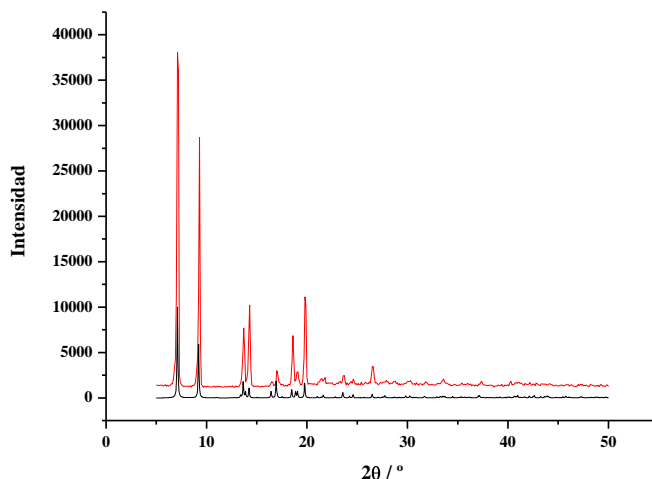


Figura 5.63. Difractograma de rayos X de polvo del compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**24**).

En rojo, difractograma experimental. En negro, difractograma generado a partir de la estructura cristalina de dicho compuesto.

Al igual que en los carboxilato complejos, el difractograma de rayos X de polvo experimental coincide con el calculado a partir de los datos estructurales (Figura 5.63), lo que indica que en todos los casos se ha obtenido una fase pura.

Las diferencias observadas entre la intensidad de los picos del difractograma experimental y el calculado se deben, seguramente, a una orientación preferente de los monocristales.

5. Caracterización estructural de los compuestos tipo $[\text{RuX}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]$

Resonancia Magnética Nuclear

Los compuestos **45-47** son especies diamagnéticas de Ru(II). Este hecho ha permitido llevar a cabo su caracterización a través de resonancia magnética nuclear (RMN).

En la Figura 5.64 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de protón del compuesto **45**.

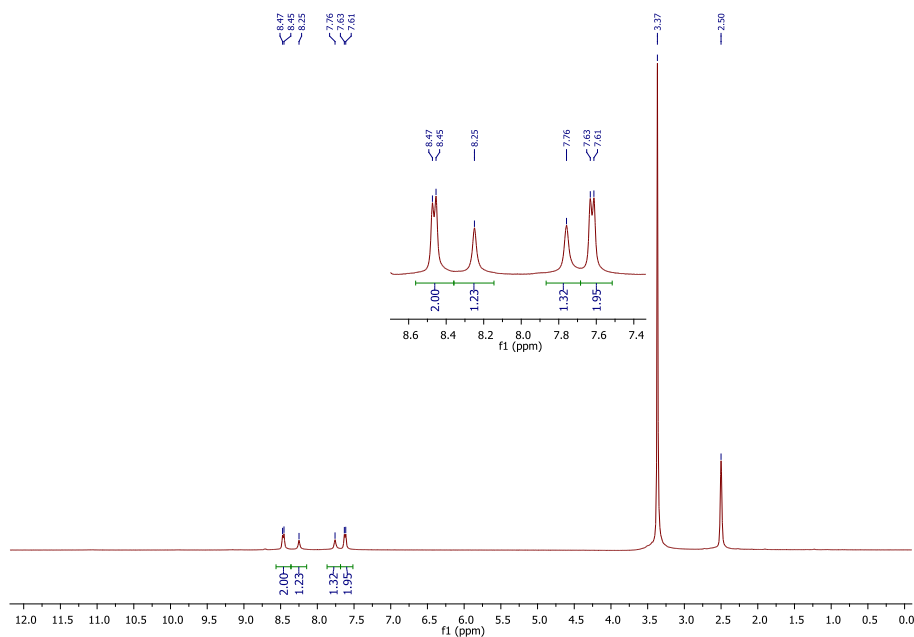


Figura 5.64. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6) del compuesto **45**.

Para entender la asignación de las señales en estos tres compuestos (Figura 5.65 y Tabla 5.27), se va a recurrir a la asignación del ligando isonicotinamida llevada a cabo por otros autores.^(187, 188)

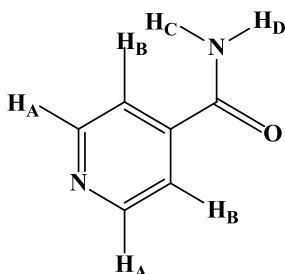
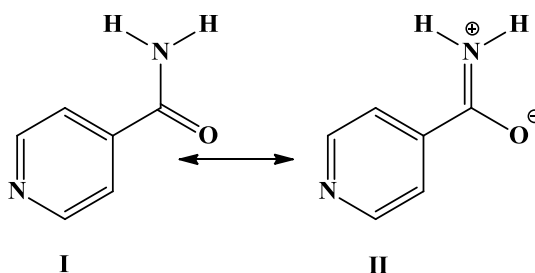


Figura 5.65. Detalle de los protones del ligando isonicotinamida.

Compuesto	¹ H-RMN (δ (DMSO-d ₆) en ppm)		
	H _A	H _B	H _C , H _D
Isonicotinamida	8,71 (d, $J_{AB}=5,5$, 2H)	7,77 (d, $J_{BA}=5,5$, 2H)	8,23 (s, 1H) 7,72 (s, 1H)
45	8,46 (d, $J_{AB}=5,5$, 2H)	7,62 (d, $J_{BA}=5,5$, 2H)	8,25 (s, 1H) 7,76 (s, 1H)
46	8,60 (d, $J_{AB}=5,5$, 2H)	7,63 (d, $J_{BA}=5,5$, 2H)	8,27 (s, 1H) 7,79 (s, 1H)
47	8,89 (d, $J_{AB}=5,5$, 2H)	7,62 (d, $J_{BA}=5,5$, 2H)	8,30 (s, 1H) 7,81 (s, 1H)

Tabla 5.27. Asignación de las señales ¹H-RMN de los compuestos **45-47**.

Las siguientes estructuras mesoméricas de resonancia (Esquema 5.3) conducen a una barrera de rotación $I \leftrightarrow II$ en la amida de $+14,1 \pm 0,2$ kcal/mol alrededor del enlace CN, que hace que los dos protones de la amida (NH₂) sean no equivalentes.^(187, 188)



Esquema 5.3. Estructuras de resonancia mesoméricas del ligando isonicotinamida.

Por ello, en los espectros de ¹H-RMN de estos compuestos aparecen dos señales distintas para cada protón correspondiente a la amida (H_C y H_D). Los protones aromáticos se acoplan entre ellos, dando lugar a un doblete en ambos casos; la señal más desapantallada se corresponde a los protones más próximos al N del anillo, H_A,

que se acopla con el protón en *orto*, H_B, dando lugar a un doblete de J_{AB} = 5,5. De forma análoga, H_B se acopla con H_A.

En la Figura 5.66 se muestra una comparación de las señales de los protones aromáticos (H_A y H_B) y de los protones pertenecientes a la amida (H_C y H_D) que se observan tanto en los compuestos **45**, **46** y **47**, como en el ligando isonicotinamida.

En ella se puede observar cómo las señales de los compuestos **45**, **46** y **47** aparecen más separadas según aumenta el tamaño del halógeno, desapantallándose más los protones aromáticos H_A, mientras que el resto de protones (tanto aromáticos, H_B como pertenecientes a la amida, H_C y H_D) se apantallan.

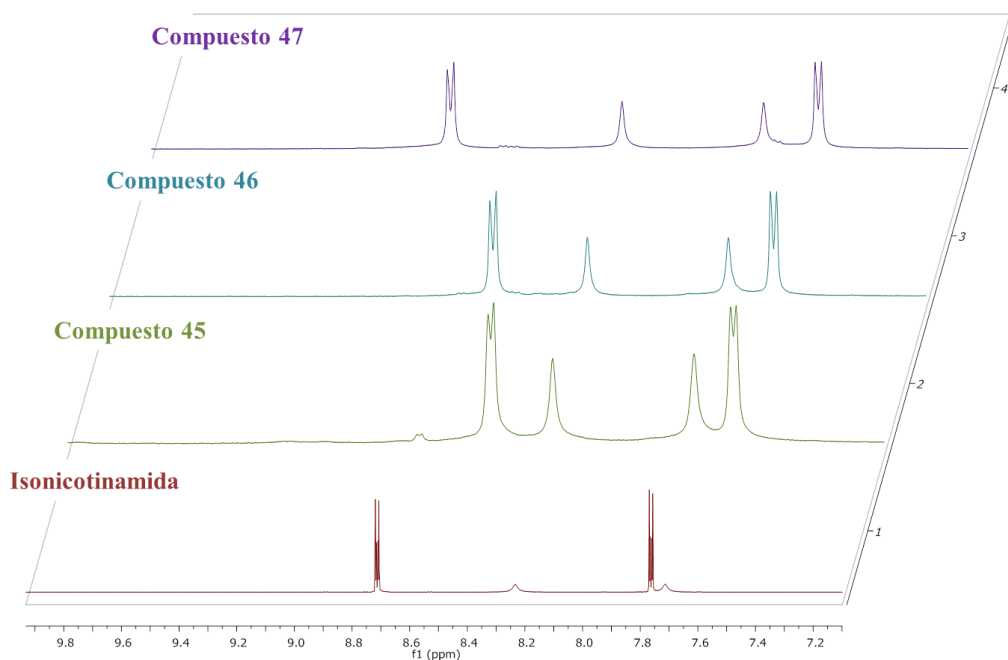


Figura 5.66. Comparación de los espectros de ¹H-RMN en DMSO-d₆ del ligando isonicotinamida y de los compuesto **45**, **46** y **47**.

Difracción de Rayos de Monocristal

Se ha podido determinar la estructura cristalina de **45** y **46** con fórmula molecular $[\text{RuX}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ respectivamente (Figuras 5.67 y 5.68).

La estructura de dichos compuestos se puede describir como una bipirámide de base cuadrada, es decir, como un octaedro donde los vértices de las pirámides están definidos por halogenuros, mientras que la base está definida por cuatro ligandos isonicotinamida.

En ambas especies se aprecian valores de la distancia Ru-X análogos a los que se encuentran en compuestos similares. Así, en las especies cloroderivadas *trans*- $\text{Ru}(\text{bipy})_4\text{Cl}_2$, *trans*- $\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_4\text{Cl}_2$, *trans*- $\text{Ru}(\text{pirazina})_4\text{Cl}_2$, *trans*- $\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ se observan valores entre 2,3893(6)-2,4054(6) Å.⁽¹⁸⁹⁻¹⁹²⁾ En las especies bromoderivadas *trans*- $\text{Ru}(\text{TPP})_4\text{Br}_2$ y *trans*- $\text{Ru}(\text{py})_4\text{Br}_2$ se observan valores de distancia de 2,425(2) y 2,5439 Å, respectivamente.^(193, 194)

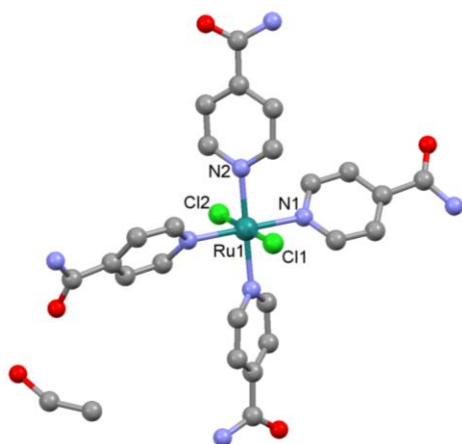


Figura 5.67. Estructura cristalina de $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$ (**45**).

Longitudes de enlace (Å) de **45**.

Ru(1)-Cl(1)	2,411(1)
Ru(1)-Cl(2)	2,399(1)
Ru(1)-N(1)	2,069(3)
Ru(1)-N(2)	2,074(3)

Longitudes de enlace (Å) de **46**.

Ru(1)-Br(1)	2,517(1)
Ru(1)-Br(2)	2,492(1)
Ru(1)-N(1)	2,080(6)
Ru(1)-N(2)	2,087(6)

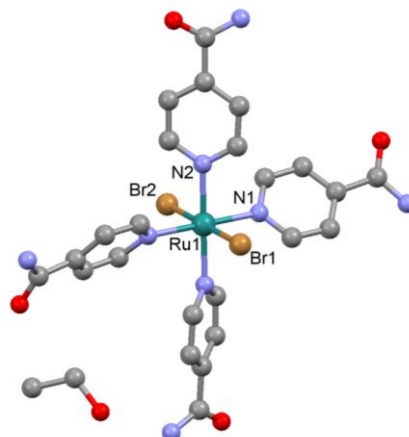


Figura 5.68. Estructura cristalina de $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (**46**).

En el Anexo A se muestran las tablas con los datos cristalográficos más importantes de ambas estructuras (Tablas 8.37 y 8.38).

C. OTROS ESTUDIOS

1. Medidas de conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo con el objetivo de conocer si algunos de los compuestos sintetizados pueden ser utilizados como hilos moleculares conductores.

Para este estudio se han elegido los compuestos $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$, X = Cl (**22**), Br (**29**) y I (**36**). Los dos primeros se han seleccionado debido a que presentan cadenas lineales, lo que puede favorecer la conductividad eléctrica, ya que son los que presentan una mejor comunicación magnética, y el compuesto **36** para ver cómo varía dicha propiedad en función del ligando conector entre las unidades $[\text{Ru}_2(\mu\text{-NHOCR})_4]^+$.

Los tres compuestos presentan desde 2 a 300 K una elevada resistividad térmica (aproximadamente entre $5 \cdot 10^8$ y $5 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$), por ello se han llevado a cabo nuevas medidas de conductividad, calentando la muestra entre 300-400 K (Figura 5.69).

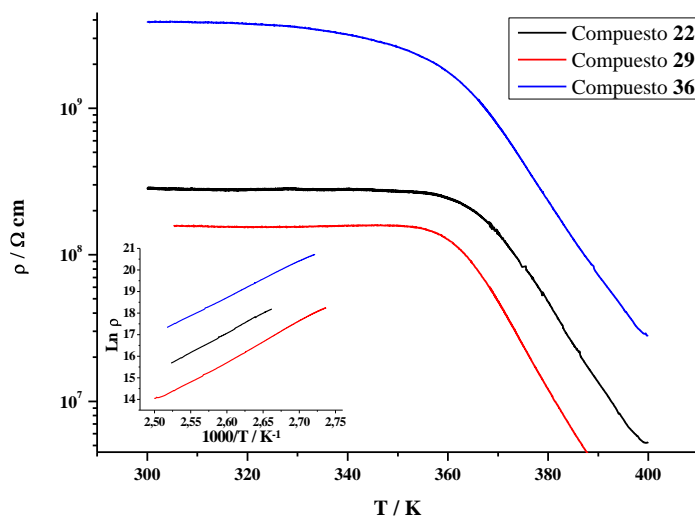


Figura 5.69. Variación de la resistividad con la temperatura de los compuestos **22**, **29** y **36**. La figura insertada muestra la correspondiente representación de Arrhenius.

Los valores de conductividad obtenidos indican que las tres especies presentan un comportamiento semiconductor. Los valores de conductividad a 400 K se muestran en la Tabla 5.28.

Compuesto	$\sigma / S \cdot \text{cm}^{-1}$	Valor medio $\sigma / S \cdot \text{cm}^{-1}$
22	0,3 - $3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
29	7 - $18 \cdot 10^{-8}$	$12,8 \cdot 10^{-8}$
36	27 - $68 \cdot 10^{-8}$	$46,8 \cdot 10^{-8}$

Tabla 5.28. Valores de conductividad, rango y promedio, para los compuestos **22**, **29** y **36**.

Estos valores muestran que la conductividad aumenta cuando se incrementa el solapamiento orbital en el grupo de los halógenos (Cl<Br<I), favoreciendo así la deslocalización electrónica.

Las energías de activación también aumentan conforme descendemos en el grupo de los halógenos, mostrando valores de 1,4, 1,6 y 1,8 eV para los derivados de Cl (**22**), Br (**29**) y I (**36**), respectivamente.

Estos valores son concordantes con la menor distancia interdímeros en los derivados de Cl y Br que presentan un ordenamiento en estado sólido como cadenas lineales (con un ángulo Ru-X-Ru de 180 °), ya que cuanto más corta sea la distancia entre dímeros, mayor será el ancho de banda y, por tanto, más estrecho será el gap y menor la energía de activación.

Sin embargo, este razonamiento no es aplicable al derivado de I, ya que la distancia entre dímeros en este compuesto es más corta, por lo que la energía de activación debería ser menor. Este resultado puede ser atribuido al menor ángulo de enlace Ru-I-Ru que presenta el compuesto **32**. Esto confirmaría que el ángulo Ru-X-Ru juega un importante papel en la determinación de la energía de activación (Tabla 5.29).

Compuesto	d(entre dímeros) / Å	Ru-X-Ru / °
22	5,151	180
29	5,325	180
36	4,724	110,67 y 110,16

Tabla 5.29. Valores de distancia entre dímeros y ángulo que forma la cadena en su ordenamiento en estado sólido de los compuestos **22**, **29** y **36**.

En resumen, se puede afirmar que la conductividad eléctrica aumenta según aumenta el tamaño del orbital del halógeno (I>Br>Cl) a pesar de que el gap también se hace

mayor ($I > Br > Cl$). En el caso del I, que posee una menor distancia interdimeros, pero que forma cadenas en zigzag, el factor determinante en el aumento del gap debe ser el menor ángulo Ru-I-Ru.

2. Estudios por microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

El ordenamiento en estado sólido en forma de polímeros monodimensionales de los tetraamidatos de dirrutenio(II,III), así como el acoplamiento antiferromagnético que se da a lo largo de dichas cadenas, especialmente en aquellos que presentan cadenas lineales, y el comportamiento semiconductor, los hacen candidatos a ser estudiados como posibles hilos moleculares. Esta posible aplicación tecnológica requiere, como paso previo, la obtención de fibras formadas por una cadena individual o un conjunto pequeño de ellas. Se hace necesario, por tanto, el estudio de las condiciones experimentales que nos permitan obtener y aislar dichas fibras. El seguimiento de los experimentos llevados a cabo para la obtención y deposición de dichas fibras sobre una superficie se realiza mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). En este sentido, nuestro grupo de investigación ya ha realizado con éxito estudios similares con tetracarboxilatos de dirrutenio(II,III), obteniendo cadenas individuales de algunos de estos compuestos.^(28, 128, 195)

La especie elegida para dicho estudio es $[Ru_2Cl(\mu-NHOCC_6H_4-o-Me)_4]_n$ (**22**), que como se acaba de indicar en el apartado anterior, presenta un comportamiento semiconductor. Además, una estructura polímera de cadenas lineales (Figura 5.70) podría favorecer la deslocalización electrónica a lo largo de la cadena, como ocurre con la interacción magnética que da lugar a un fuerte acoplamiento antiferromagnético.⁽¹²⁹⁾

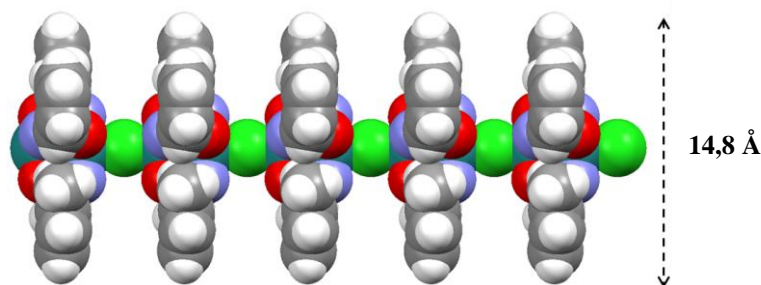


Figura 5.70. Estructura del compuesto **22**, considerando los radios de van der Waals de sus átomos.

Como ya se ha mencionado, los tetraamidatos de Ru_2^{5+} que se presentan en esta tesis son mucho menos solubles que los tetracarboxilatos de Ru_2^{5+} que fueron utilizados para este tipo de estudios.^(28, 128, 195) Este hecho impide que se puedan emplear las mismas condiciones experimentales que se usaron para obtener fibras individuales de dichos carboxilato derivados. Por esta razón, se han llevado a cabo numerosos experimentos en distintas condiciones de concentración, disolvente (agua miliQ, hexano) y superficie (HOPG, vidrio, mica). Los mejores resultados se han obtenido utilizando agua miliQ para la dispersión de la muestra, y HOPG como superficie.

Otro factor que afecta considerablemente a la obtención de estas fibras es el tiempo que lleva la suspensión preparada. Los mejores resultados se han conseguido cuando se lleva a cabo la deposición de una suspensión elaborada con anterioridad, de 1 a 4 semanas. Esta dependencia con el tiempo de las estructuras nanométricas obtenidas sobre superficie, ha sido observada y descrita previamente⁽²⁸⁾ por nuestro grupo de investigación para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]_n$ cuando se disuelve en etanol y se deposita sobre mica. Además, los resultados son mejores si, transcurrido dicho tiempo, se deposita la muestra en el grafito dos días antes de llevar a cabo la medida. Esto favorece la evaporación del disolvente, sin tener que utilizar corriente de nitrógeno para eliminarlo.

La concentración de la muestra que se deposita tiene también una gran influencia en la calidad de las imágenes que se obtienen. Así, diluciones entre 10 y 1000 veces del sobrenadante de la suspensión sonicada inicial de 1 mg/mL, han dado imágenes óptimas, como se muestra en las Figuras 5.71-5.73.

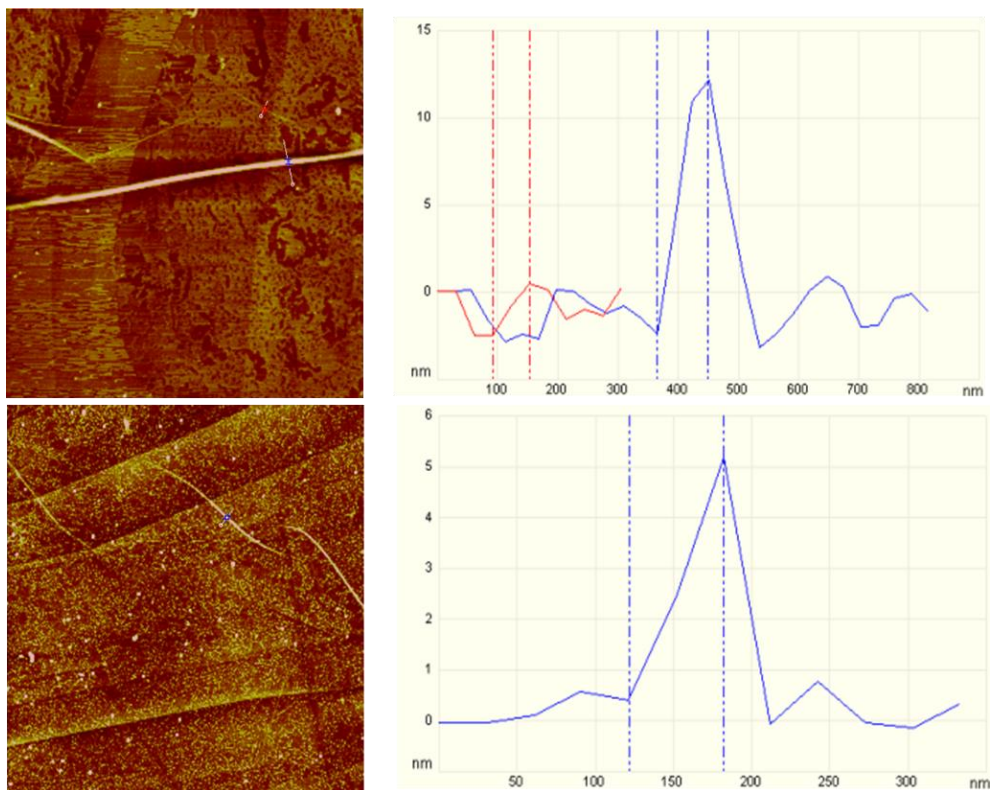


Figura 5.71. a) Izquierda: imágenes topográficas de AFM de fibras del compuesto **22** sobre HOPG, a partir de la deposición de una suspensión 1mg/mL en agua milliQ diluida 10 veces. b) Derecha: perfil de alturas correspondientes a las líneas marcadas en la imagen.

En la imagen superior de la Figura 5.71 puede observarse un haz de fibras con una altura de 14,5 nm, lo que implica la apilación de fibras con una altura de unas 10 cadenas, que se obtiene a partir de una suspensión de 1 mg/mL en agua del compuesto **22**, sonicada, centrifugada y diluida 10 veces.

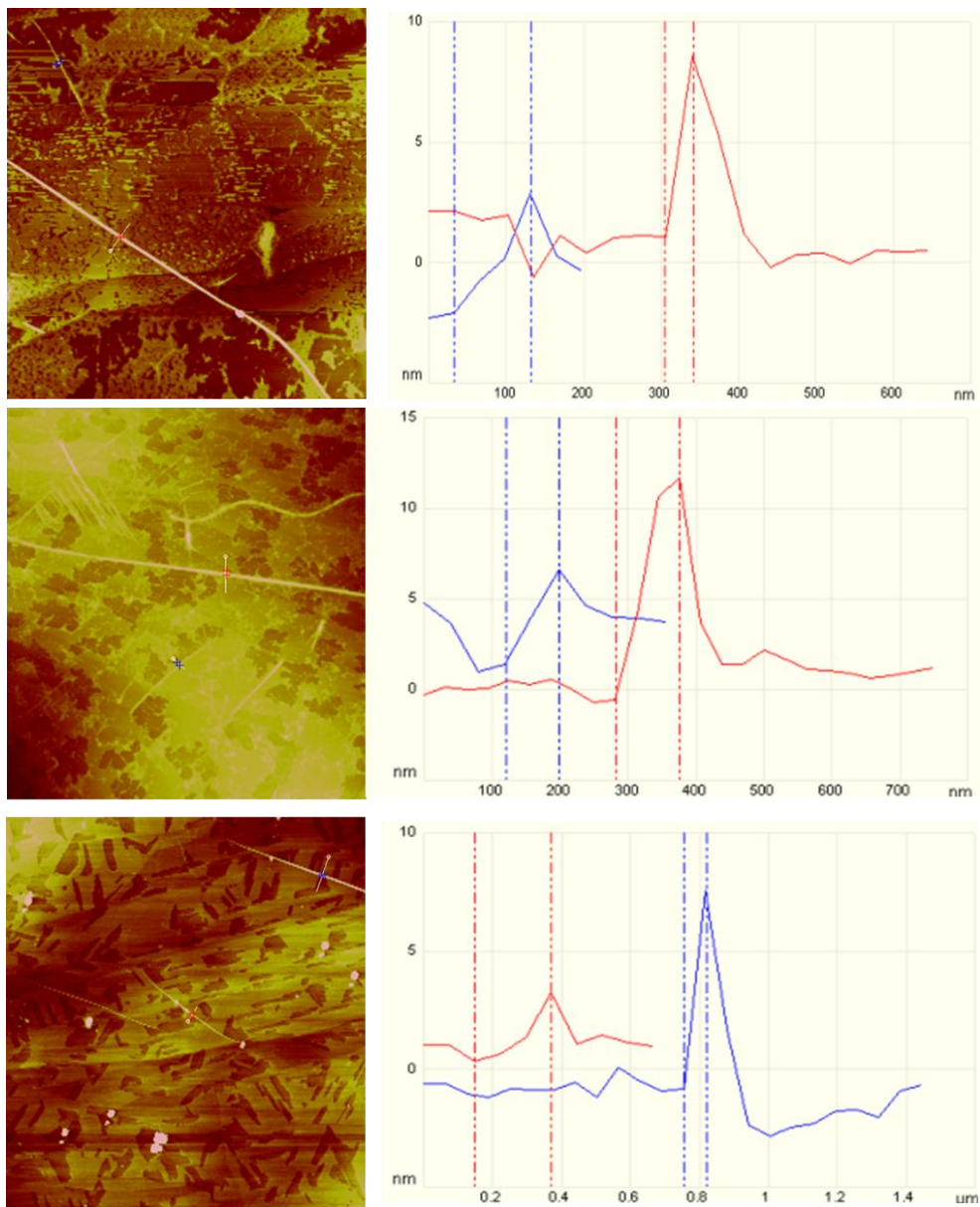


Figura 5.72. Izquierda: imágenes topográficas de AFM de fibras del compuesto **22** sobre HOPG, a partir de la deposición de una suspensión 1 mg/mL en agua milliQ diluida 100 veces. b) Derecha: perfil de alturas correspondientes a las líneas marcadas en la imagen.

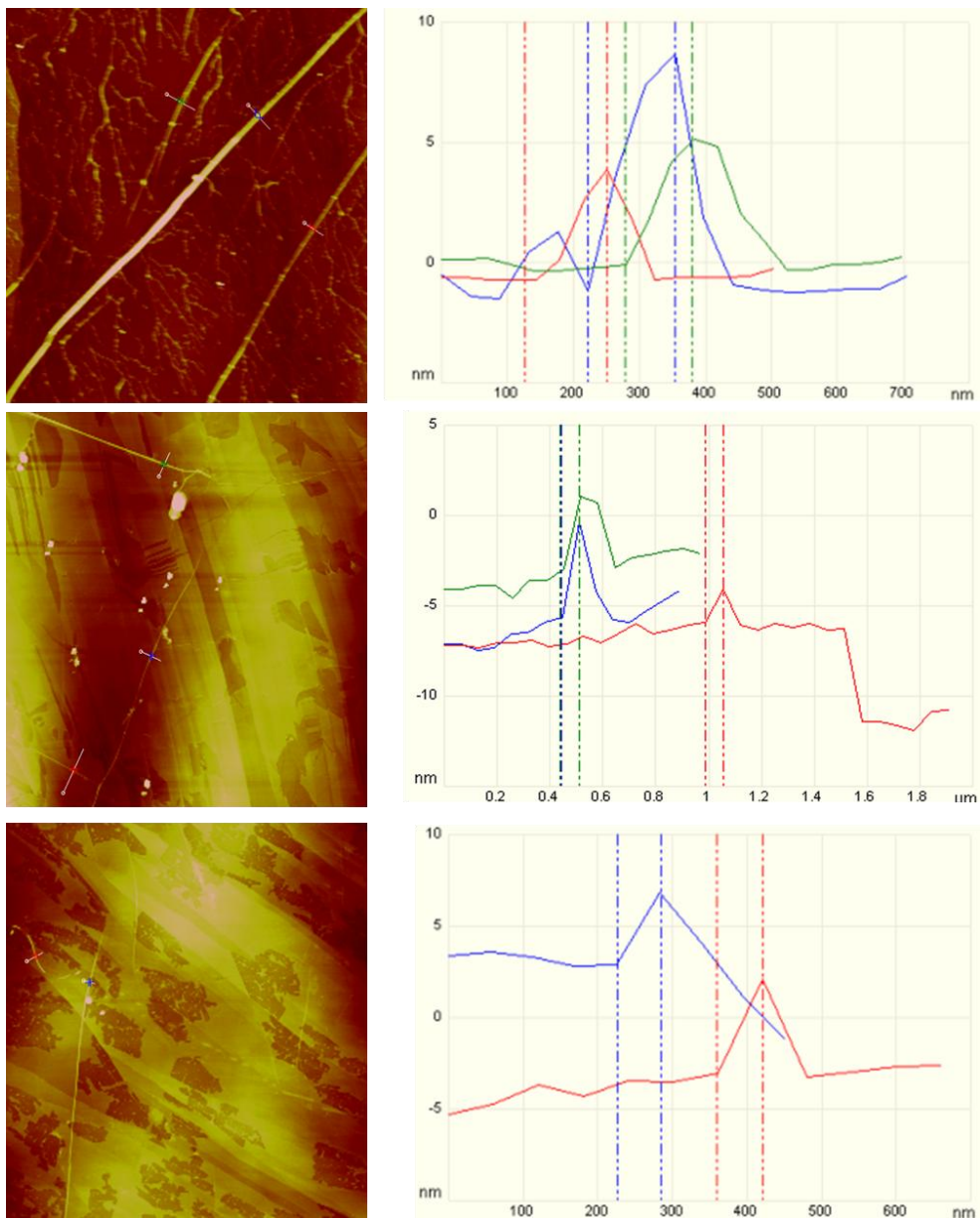


Figura 5.73. Izquierda: imágenes topográficas de AFM de fibras del compuesto **22** sobre HOPG, a partir de la deposición de una suspensión 1 mg/mL en agua milliQ diluida 1000 veces. b) Derecha: perfil de alturas correspondientes a las líneas marcadas en la imagen.

Al disminuir la concentración en agua uno y dos órdenes de magnitud (Figura 5.72 y 5.73, respectivamente) y sobre la misma superficie se obtienen imágenes con menor número de fibras.

También ha sido posible obtener hilos aislados, como el que se observa en la tercera imagen de la Figura 5.73 con una altura aproximada de 2 nm.

3. Funcionalización de nanotubos

La morfología de los nanotubos de carbono monocapa (SWNTs) se caracteriza por un cilindro de diámetro constante de entre 1 y 3 nm, y de una longitud variable que puede alcanzar varios milímetros. La alta relación longitud/diámetro, unida a la alta conductividad eléctrica^(196, 197) hace que a estos materiales se les pueda considerar como cables conductores, cuando el nanotubo es de tipo conductor. En cambio, si presentan un comportamiento semiconductor, éstos pueden ser utilizados en el desarrollo de transistores a la escala nanométrica.⁽¹⁹⁸⁻²⁰²⁾

La funcionalización de los SWNTs tiene como objetivo implementar las propiedades de estos materiales con nuevas funcionalidades que estén presentes en las subunidades introducidas en estos nanotubos.^(203, 204) La funcionalización se puede llevar a cabo formando un enlace covalente entre el esqueleto carbonado del nanotubo y la especie que introduce la función.^(203, 204)

En este caso, las subunidades modificadoras son compuestos octaédricos de Ru(II) que presentan grupos amida libres, y, por tanto, se prevé que la funcionalización se dé a través de la unión de dicho grupo amida con la pared del nanotubo. Por tanto, la funcionalización de nanotubos monocapa se ha llevado a cabo con el compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4]\cdot\text{EtOH}$ (**45**), que presenta dichos grupos amida libres.

Mientras que los nanotubos de carbono monocapa presentan un diámetro de, aproximadamente, 30 Å, el compuesto **45** presenta una longitud de 16 Å, aproximadamente, en la base de la bipirámide, y de 5 Å entre los vértices de ésta. Por tanto, la funcionalización se podría producir tanto en el interior del nanotubo como en la superficie exterior de éste.

La caracterización de estos nanotubos funcionalizados se ha llevado a cabo por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La Microscopía Electrónica de Transmisión proporciona información directa sobre la morfología de la superficie de los nanotubos. Las imágenes, con escala 50 y 25

nm, muestran información de la morfología superficial de los nanotubos unidos al compuesto **45**. En las imágenes con escala de 25 nm se puede observar cómo las zonas con mayor contraste son zonas donde se encuentra el elemento más pesado, en este caso, el rutenio, en comparación con regiones más claras, debido a la menor dispersión de los otros elementos presentes, es decir, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y carbono (Figura 5.74).

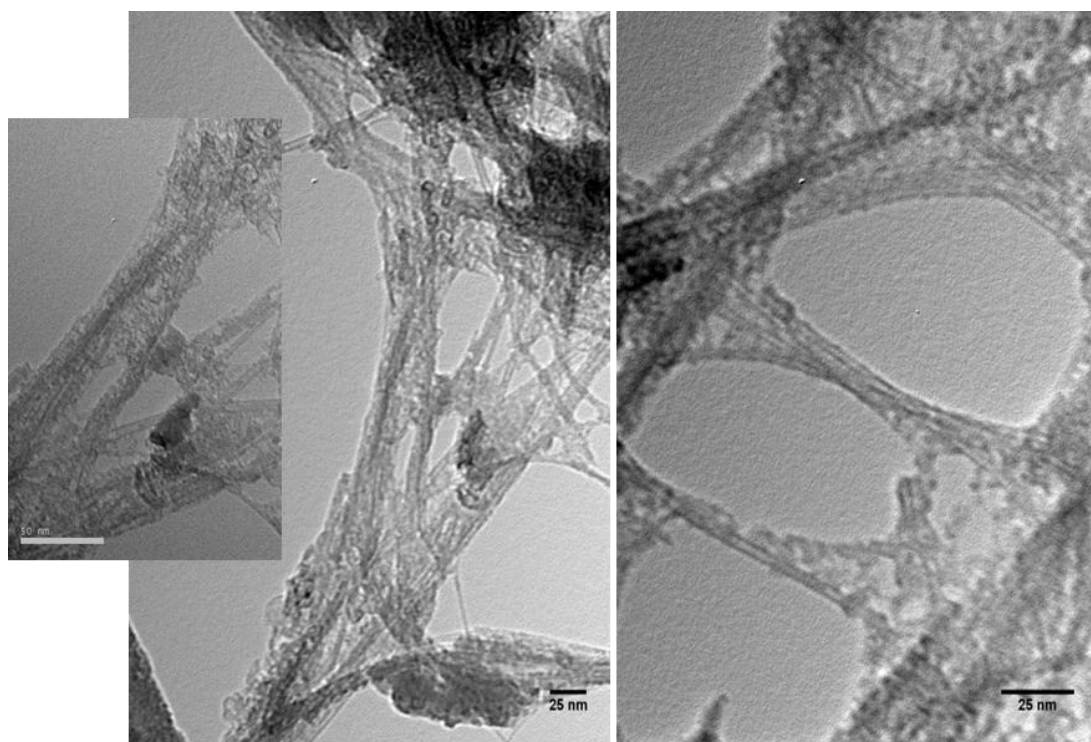


Figura 5.74. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión con una escala de 50 nm (izquierda), y dos imágenes correspondientes a un zoom de la primera, con escala de 25 nm, de la funcionalización de nanotubos de carbono con el compuesto **45**.

La Microscopía Electrónica de Barrido permite una menor capacidad de aumento que la Microscopía Electrónica de Transmisión, pero, en cambio, permite apreciar con mayor facilidad la morfología de la superficie. Las imágenes de SEM que se muestran a continuación (Figura 5.75), corresponden a una escala de 1 y 2 μm .

Las medidas se han llevado a cabo depositando gotas de la dispersión de los nanotubos con el compuesto **45**, sobre el sustrato HOPG.

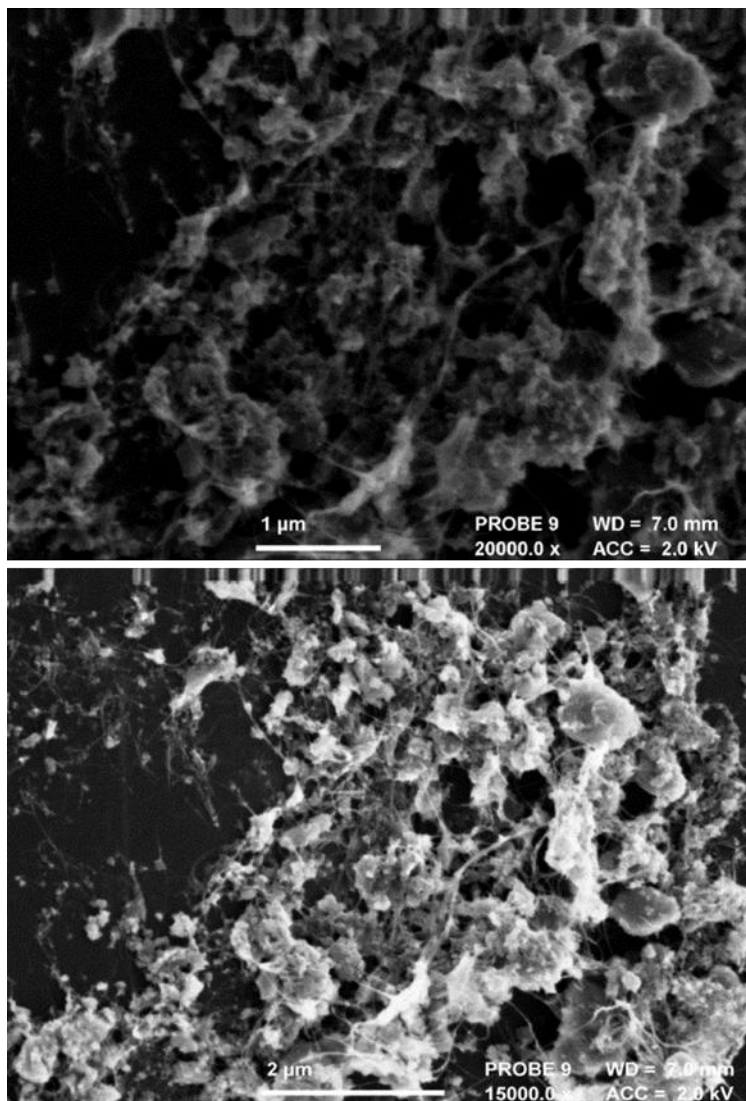


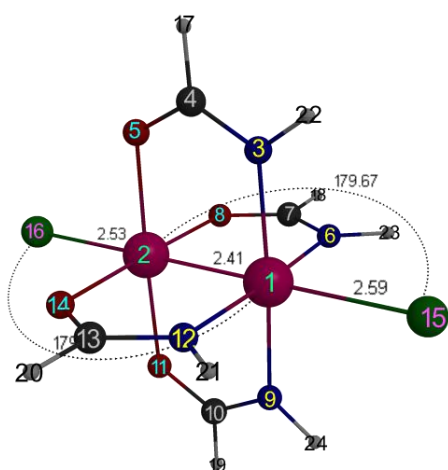
Figura 5.75. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido con escala de 1 y 2 μm , de la funcionalización de nanotubos de carbono con el compuesto **45**.

En las imágenes de la Figura 5.75 se observan zonas con mayor contraste, prácticamente zonas blancas, donde se encuentra el átomo más pesado, es decir, el rutenio, mientras que las zonas con menor contraste, zonas grises, son las regiones donde se encuentran los átomos más ligeros.

Estos experimentos demuestran que es posible funcionalizar nanotubos utilizando compuestos de coordinación que posean grupos amida libres. Además, en este caso en particular, dicha funcionalización se produce en la pared externa del nanotubo.

4. Cálculos teóricos

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las cuatro configuraciones distintas que pueden darse en los tetraamidatos de dirrutenio(II,III), se han llevado a cabo cálculos teóricos. Estas cuatro configuraciones son los ordenamientos (4,0), (3,1), (2,2) *cis* y (2,2) *trans*, que se muestran a continuación.

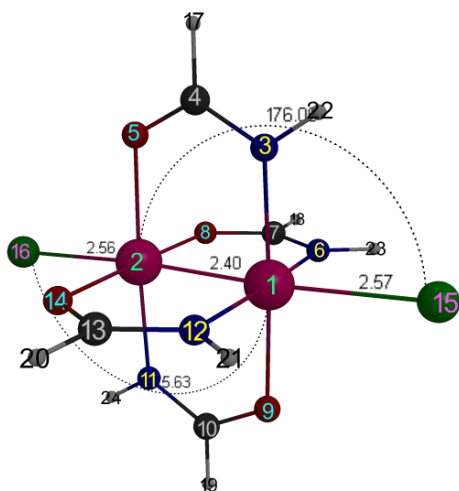


Ordenamiento (4,0)

$E = -1785,1999785296$ u.a.

Densidad de espín atómica:

1 Ru	1,280916
2 Ru	1,488160
3 N	0,008579
4 C	-0,010252
5 O	0,030492
15 Cl	0,008370
16 Cl	0,111139



Ordenamiento (3,1)

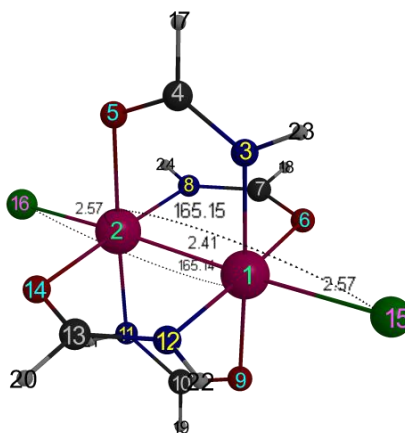
E = -1785,1707222358 u.a.

Densidad de espín atómica:

1 Ru	1,333578
2 Ru	1,429398
3 N	0,016490
4 C	0,020460
5 O	0,032905
9 O	0,028513
10 C	-0,027968
11 N	0,020686
15 Cl	0,032613
16 Cl	0,082525

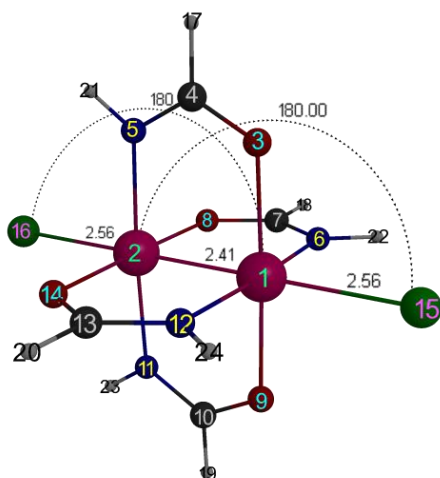
Densidad de espín atómica:

1 Ru	1,366510
2 Ru	1,364180
3 N	0,019787
4 C	-0,027164
5 O	0,034723
15 Cl	0,078279



Ordenamiento (2,2) *cis*

E = -1785,1786291469 u.a.



Densidad de espín atómica:

1 Ru	1,385535
2 Ru	1,385520
3 O	0,038032
4 C	-0,026937
5 N	0,023152
15 Cl	0,048018

Ordenamiento (2,2) *trans*

$E = -1785,1704886476$ u.a.

Los cálculos teóricos muestran que la configuración más estable es la (4,0), aunque todos los valores de energía son muy similares. Experimentalmente, se ha observado que todas las estructuras presentadas en esta tesis muestran una configuración (2,2), que resulta ser *cis* en prácticamente todos los compuestos.

En un principio, se podría pensar que los resultados obtenidos experimentalmente y los cálculos teóricos son contradictorios. Pero eso no es del todo cierto. Si se observan los datos de densidad de espín de los átomos de rutenio en las configuraciones (4,0) y (3,1), los valores muestran una densidad diferente para los átomos que forman la unidad. Esto supone que la mayor estabilidad de los ordenamientos (4,0) y (3,1) implica que los dos átomos de la unidad dimetálica no sean electrónicamente equivalentes. Sin embargo, las configuraciones (2,2) *cis* y *trans* muestran una densidad espín para los átomos de rutenio prácticamente iguales.

El hecho de que las unidades Ru_2^{5+} sean consideradas como de valencia promediada, encaja mejor con que muestren la misma densidad de espín. Por tanto, las pequeñas diferencias de energía entre diferentes isómeros son compatibles con que las

configuraciones más usuales puedan ser las (2,2) *cis* y *trans*, que es el ordenamiento que presentan los compuestos descritos en esta tesis.

5. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

Entre las múltiples aplicaciones que posee la técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos X se encuentra la de aportar información sobre el entorno molecular como, por ejemplo, los estados de oxidación de los átomos. Sin embargo, a pesar de esta aparente ventaja, esta técnica de caracterización ha sido muy poco empleada para estudiar compuestos con enlace rutenio-rutenio, en los que el estado de oxidación de los átomos metálicos es una característica importante. Hasta la fecha, solo se han publicado estudios de XPS para el MOF [Ru₃(btc)₂Cl_{1.5}] (btc = 1,3,5-benzenotricarboxilato)^(205, 206) y para el compuesto [Ru₂(ap)₄(C≡C-C₆H₄-C≡CH)] (ap = 2-anilino piridinato).⁽²⁰⁷⁾ Con estos estudios se demuestra la presencia de estos compuestos sobre las superficies sobre las que se han sintetizado⁽²⁰⁵⁾ o enlazado.⁽²⁰⁷⁾ El MOF [Ru₃(btc)₂Cl_{1.5}], que presenta unidades *paddlewheel* de Ru₂⁵⁺ como unidades de construcción de su estructura tridimensional, no solo ha sido estudiado en superficie, sino que también se ha aislado y estudiado mediante XPS en volumen.⁽²⁰⁶⁾

Los antecedentes citados indican que la técnica XPS puede resultar muy útil en el estudio de compuestos con enlace rutenio-rutenio. Es por ello que en este trabajo se han realizado estudios preliminares utilizando esta técnica, para tratar de identificar el estado de oxidación de las impurezas que puedan presentar los compuestos de Ru(II)-Ru(II) cuyas medidas magnéticas no presenten el típico comportamiento de un sistema de espín $S = 1$, lo que dificulta en muchos casos el ajuste de sus parámetros magnéticos.

Para realizar este estudio, se ha elegido el compuesto [Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-*o*-OMe)₄(EtOH)] (**4b**) y su correspondiente compuesto reducido, [Ru₂(μ-O₂CC₆H₄-*o*-OMe)₄(MeOH)₂] (**19**). La elección de estas especies se debe a la dependencia de las señales de XPS del entorno molecular y, por tanto, desde un punto de vista comparativo, es importante que los átomos de rutenio de ambos compuestos presenten entornos similares. Este es el caso de los compuestos elegidos, cuya única diferencia es la presencia de un átomo de cloro en una de las posiciones axiales de **4b**, en lugar de una molécula de metanol en **19**.

En la Figura 5.76 se presenta un espectro XPS general del compuesto **4b**, en el que pueden observarse picos correspondientes a los átomos de rutenio, oxígeno, carbono y cloro, además de silicio, que podría indicar una pequeña impureza de la muestra, muy probablemente del vidrio de la placa de filtración que se ha utilizado en el proceso de aislamiento.

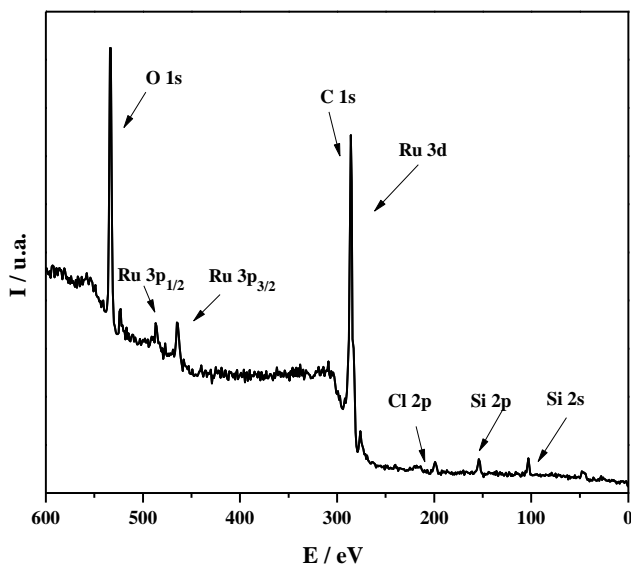


Figura 5.76. Barrido general del espectro XPS de **4b**.

La Figura 5.77 muestra el espectro XPS de alta resolución del pico Ru 3p de la muestra **4b**. La señal principal presenta dos contribuciones, un doblete correspondiente a los niveles Ru 3p_{3/2} y Ru 3p_{1/2} con una separación espín-orbita 22,1 eV y una razón de intensidades 2:1. Tras el ajuste se resuelven claramente dos dobletes a 462,48 y 484,58 eV, correspondiente al Ru(II), y a 464,18 y 486,28 eV que indican la presencia de Ru(III). Las intensidades de los picos indican una relación Ru(II)/Ru(III) de aproximadamente 1:1, como cabe esperar en estos compuestos.

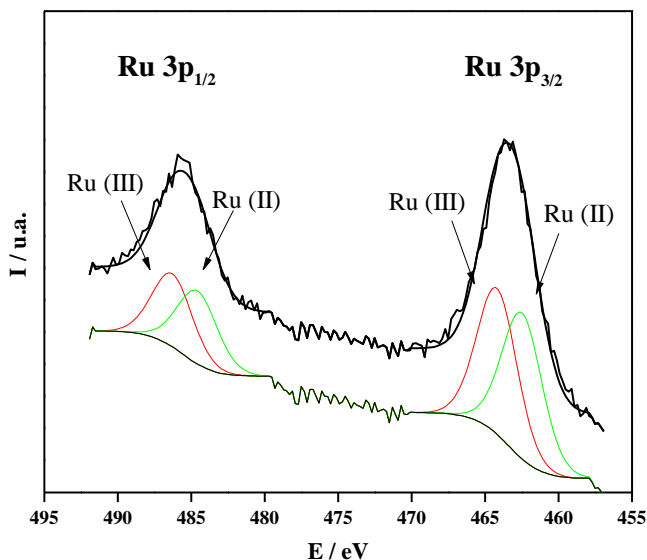


Figura 5.77. Espectro XPS de **4b** en la región Ru 3p.

En la Figura 5.78 puede observarse también que los picos $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del rutenio solapan con el pico C 1s, lo que dificulta el análisis en esa zona. Sin embargo, en este caso sí ha sido posible hacer un ajuste de este pico, en el que pueden observarse las señales Ru $3d_{3/2}$ y Ru $3d_{5/2}$ con una separación espín-orbita 4,1 eV con una razón de intensidades 3:2. El ajuste del pico del Ru 3d confirma la presencia de Ru(II) (281,22 y 285,32 eV) y de Ru(III) (282,14 y 286,24 eV) con intensidades similares. Este ajuste también permite distinguir las diferentes señales del C 1s cuando el carbono se presenta en forma de C-C (284,49 eV), C-O (287,25 eV) y C=O (288,92 eV).

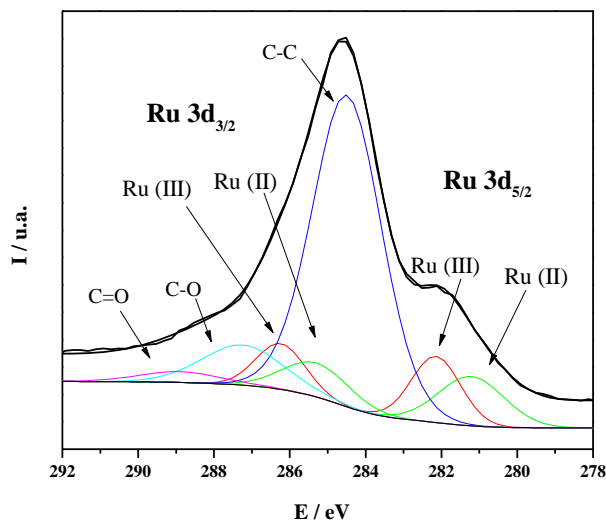


Figura 5.78. Espectro XPS de **4b** en la región C 1s y Ru 3d.

El espectro XPS del carboxilato de Ru(II)-Ru(II), **19**, (Figura 5.79) presenta picos correspondientes a los niveles de Ru 3p, Ru 3d, O 1s, C 1s, además de la impureza de silicio ya comentada. Como cabría esperar, no se observa la señal del átomo de cloro.

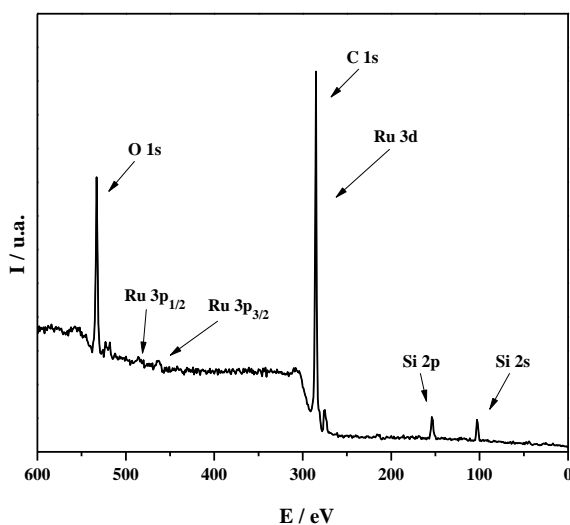


Figura 5.79. Barrido general del espectro XPS de **19**.

Aunque en este caso, respecto a los átomos metálicos, era de esperar únicamente la presencia de señales correspondientes a Ru(II), el ajuste de los picos Ru 3p (Figura 5.80) parece indicar también la presencia de Ru(III) e incluso de rutenio elemental, con señales de menor intensidad que las correspondientes de Ru(II), aunque nada despreciables, revelando por tanto la presencia de impurezas en dicho compuesto. La impureza de Ru(III) que parece presentar este compuesto es, muy probablemente, debida a la presencia de un carboxilato de dirrutenio(II,III), dada la tendencia de los compuestos de Ru_2^{4+} a oxidarse. La presencia de esta impureza podría explicar que el compuesto **19** presente un comportamiento magnético que se desvía del comportamiento esperado para un sistema con espín $S = 1$. Por otro lado, en este compuesto, la señal correspondiente a Ru 3d solapa con la señal C 1s, lo que dificulta su análisis y, por tanto, no permite confirmar la presencia de señales correspondientes a Ru(III) y Ru(0) en dicho pico.

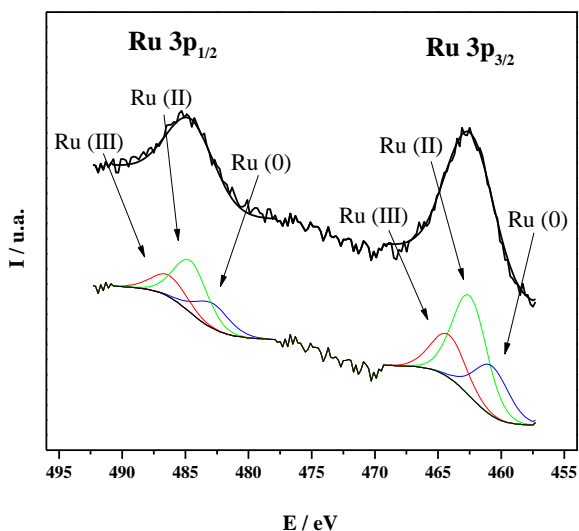


Figura 5.80. Espectro XPS de **19** en la región Ru 3p.

En consecuencia, los datos de XPS demuestran la impurificación de los compuestos de Ru(II) con alguna especie de Ru(III).

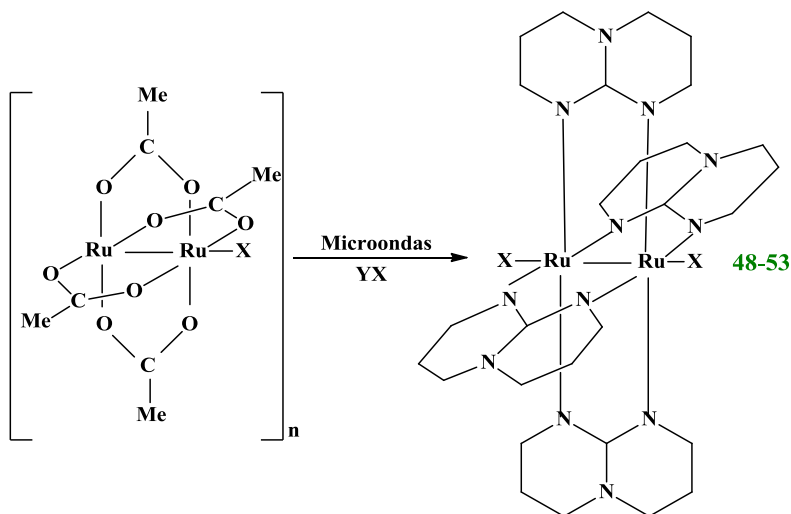
El estudio de XPS del compuesto **4b** de Ru(II)-Ru(III) muestra otro aspecto muy interesante, que los dos átomos de rutenio de la unidad dimetálica no son exactamente iguales y puede distinguirse el átomo de Ru(II) del de Ru(III). Este

hecho es concordante con la asimetría del entorno de los dos átomos de rutenio en el compuesto **4b**.

D. COMPUESTOS CON Hhpp

1. Aspectos sintéticos

Se han sintetizado una serie de compuestos de Ru(III)-Ru(III) del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\text{hpp})_4]$ donde Hhpp es 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y donde X = Br (**48**), I (**49**), N_3 (**50**), CN(**51**), OCN (**52**) y SCN (**53**) mediante síntesis solvotermal asistida por microondas (Esquema 5.4).



Esquema 5.4. Síntesis de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\text{hpp})_4]$.

Compuesto	Método	T / °C	Disolvente	Rto / %
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]^{(64)}$	Microondas	130	Etanol	98
48	Microondas	130	Etanol	47
49	Microondas	130	Etanol	7
50	Microondas	130	Etanol	53
51	Microondas	130	Etanol	84
52	Microondas	130	Etanol	64
53	Microondas	130	Etanol	70

Tabla 5.30. Condiciones de reacción para la obtención de las especies de Ru_2^{6+} **48-53**.

La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito⁽⁶⁴⁾ en el año 2011 para la obtención de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$. La síntesis solvotermal asistida por microondas, permite obtener fácilmente especies de dirrutenio con estructura tipo *paddlewheel* y ligandos N,N-dadores sin necesidad de

recurrir a unas condiciones drásticas. Además, el uso de este método alternativo, mejora las condiciones de reacción, pero también la selectividad, el rendimiento e incluso la pureza del producto final, respecto de los procedimientos tradicionales.

Las condiciones de reacción son las mismas para todas estas especies. El método de síntesis utiliza el ligando Hhpp, el acetato de rutenio correspondiente y la sal apropiada para cada uno de los casos. La mezcla se mantiene en condiciones de reacción durante 15 min a 130 °C utilizando etanol como disolvente. Donde se encuentran mayores diferencias es en el rendimiento. El mayor de ellos es el correspondiente al compuesto descrito en la bibliografía [Ru₂Cl₂(hpp)₄]. El resto, tienen rendimientos entre 47 y 84%, salvo en el caso del compuesto con azida, **50**, que es muy bajo.

Para favorecer la cristalización ha sido necesario un tiempo de enfriamiento, sin agitación. Éste último paso es esencial a la hora de obtener muestras cristalinas o microcristalinas. La especie con yoduro, **49**, ha sido la única que ha dado lugar a monocristales óptimos para su determinación estructural.

2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los compuestos **48-53** muestran bandas características del ligando hpp, y en el caso de las especies **50**, **52** y **53**, bandas⁽¹⁸⁶⁾ del ligando axial X. Así, el compuesto con N₃ (**50**) presenta una banda de tensión N-N a 2022 cm⁻¹; el compuesto con OCN (**52**) presenta una banda de tensión C-N a 2182 cm⁻¹, lo cual indica que se une al metal a través del oxígeno; y el compuesto con SCN (**53**) presenta una banda de tensión C-N a 2036 cm⁻¹, lo cual indica que se une al rutenio a través del nitrógeno.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.81 se muestra el espectro IR del compuesto **52**.

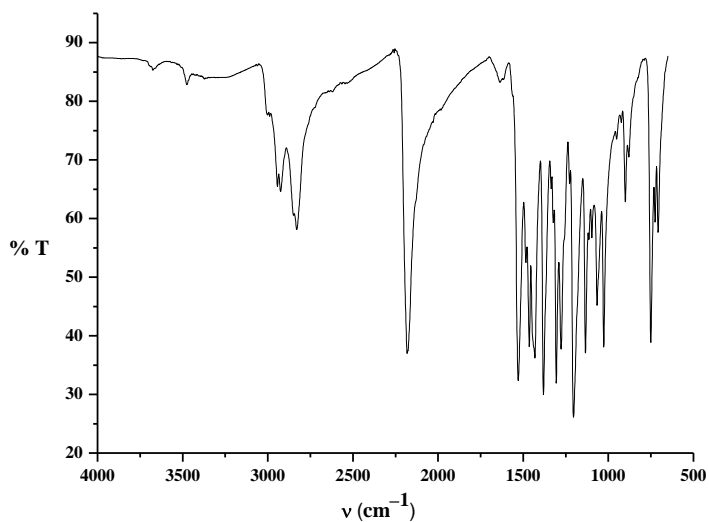


Figura 5.81. Espectro IR de $[\text{Ru}_2(\text{OCN})_2(\text{hpp})_4]$ (**52**).

Espectroscopia electrónica

Se han registrado los espectros electrónicos de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ y **48-51** en disolución acuosa (Figura 5.82) entre 300-1200 nm.

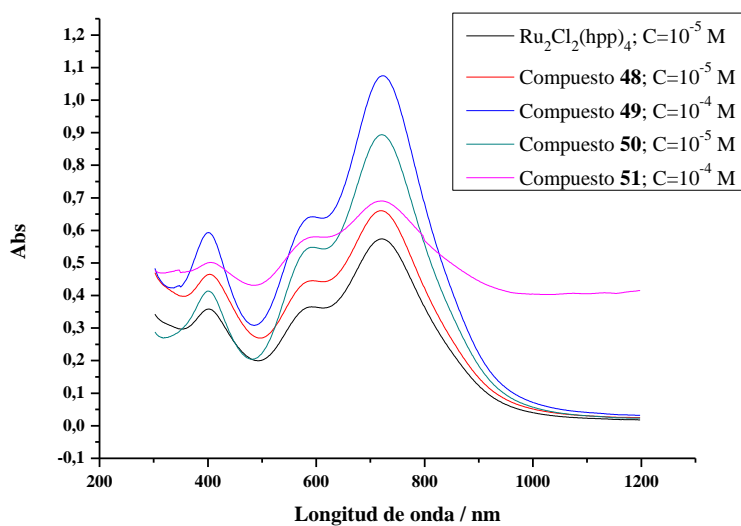


Figura 5.82. Espectro electrónico de los compuestos $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4$ y **48-51** en disolución acuosa.

Compuesto	λ/nm ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		
	$\pi(\text{N})$ $\rightarrow\pi^*(\text{Ru}_2)$	$\pi(\text{RuN,Ru}_2)$ $\rightarrow\pi^*(\text{Ru}_2)$	$\sigma(\text{Ru-ligando axial})$ $\rightarrow\pi^*(\text{Ru}_2)$
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$	401 (35859)	591 (36524)	720 (57358)
48	404 (46493)	591 (44537)	719 (66056)
49	401 (5932)	594 (6419)	723 (10749)
50	401 (41346)	594 (54825)	721 (89346)
51	404 (5016)	598 (5803)	722 (8935)

Tabla 5.31. Valores y asignación de las bandas observadas en el espectro electrónico de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ y de los compuestos **48-51** en disolución acuosa.

Los espectros electrónicos de estos compuestos se caracterizan por tener tres bandas de absorción, las cuales se recogen, junto a su asignación, en la Tabla 5.31. Las bandas observadas en el rango 401-404 nm corresponden a una transición de carga ligando-metal (LMCT) $\pi(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$. Esta transición, como ya se ha dicho anteriormente, está de acuerdo con los cálculos TDDFT-PCM (Time-dependent Density Functional Theory-Polarizable Continuum Method) descrito por Cukiernik y col.⁽¹⁷⁴⁾

La banda que aparece en el rango 591-598 nm se debe a una transición de carácter mayoritario $\pi(\text{RuN,Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, aunque también podría tener cierta participación minoritaria de $\sigma \rightarrow \sigma^*$.^(168, 172, 173) Por último, la banda que aparece en el rango 719-723 nm es la más intensa, y puede ser asignada a una transición $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$.^(16, 168-171)

Comparando los rangos en los que aparecen estas bandas se observa como las bandas correspondientes a las transiciones $\pi(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, $\pi(\text{RuN,Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ y $\sigma(\text{Ru-ligando axial}) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ aparecen a mayores longitudes de onda en los compuestos de Ru(III)-Ru(III) que en los amidato complejos de Ru_2^{5+} .

Las disoluciones acuosas de estos compuestos de Ru_2^{6+} presentan inestabilidad con el tiempo. Este hecho se visualiza perfectamente debido al cambio de color que sufren dichas disoluciones. Como ejemplo, se muestra el cambio en la disolución del compuesto **51** cuando han transcurrido dos semanas desde su preparación. Este compuesto muestra una disminución de la intensidad del color (Figura 5.83), lo que da lugar a bandas menos intensas y definidas en los espectros electrónicos (Figura 5.84), lo que indica una descomposición de la muestra.

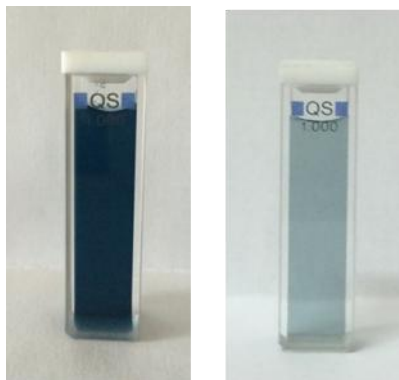


Figura 5.83. Disolución acuosa del compuesto **51** recién preparada (izquierda) y transcurridos 14 días (derecha).

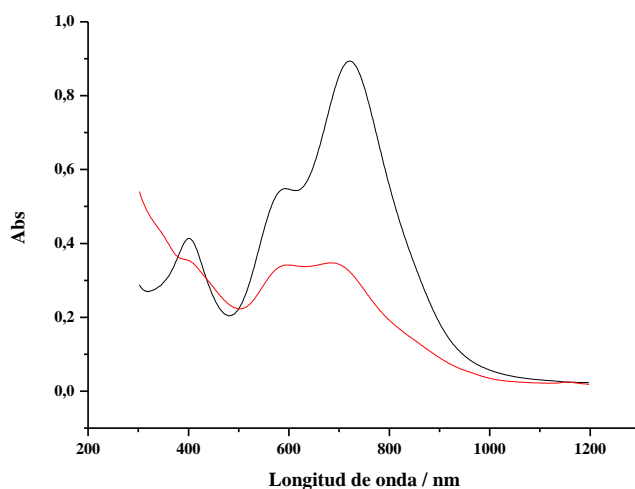


Figura 5.84. Valores del espectro electrónico del compuesto **51** en disolución acuosa, recién preparada (color negro) y transcurridos 14 días (color rojo).

3. Propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas de los compuestos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ y **48-53** permiten calcular un momento magnético a temperatura ambiente entre 2,82-3,51 μ_B (Tabla 5.32), correspondiente a la presencia de dos electrones desapareados para las unidades diméricas de Ru_2^{6+} .

Estos momentos magnéticos están de acuerdo con la configuración electrónica del estado fundamental $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}$ encontrada en compuestos similares.⁽²⁴⁾ Estos datos descartan la existencia de los estados fundamentales $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$, sin electrones desapareados, ó $\sigma^2\pi^4\delta^1\pi^{*2}\delta^{*1}$, con 4 electrones desapareados, que también se han encontrado en otros compuestos con unidades Ru_2^{6+} .

Compuesto	$\mu_{\text{ef}} / \mu_{\text{B}}$
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$	3,13
48	3,51
49	3,03
50	3,18
51	3,23
52	3,08
53	2,82

Tabla 5.32. Momentos magnéticos a temperatura ambiente para $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ y los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\text{hpp})_4]$ (**48-53**).

En la Figura 5.85 se muestran las curvas experimentales y calculadas de la susceptibilidad molar y el momento magnético frente a la temperatura para el compuesto **50**.

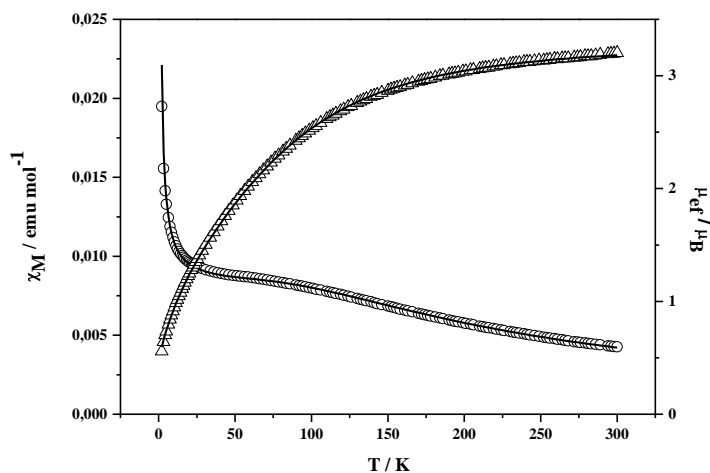


Figura 5.85. Ajuste de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{N}_3)_2(\text{hpp})_4]$ (**50**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

Para realizar el ajuste se ha utilizado un modelo similar al de Cukiernik que incorpora las ecuaciones de O'Connor⁽¹⁰⁶⁾ para un sistema $S = 1$. También se ha

tenido en cuenta una impureza (P) correspondiente a un compuesto de Ru_2^{5+} cuya g_{imp} se considera igual a 2. Las ecuaciones utilizadas son las mismas que las usadas para los carboxilato compuestos de Ru_2^{4+} (Ecuaciones 5.1-5.4).

En la Tabla 5.33 se pueden observar los valores de los parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$, **50**, **51** y **53**.

Compuesto		g	D/cm^{-1}	$P/\%$	σ^2
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$	a	2,30	242,50	0,94	$5,46 \times 10^{-6}$
	b	2,18	227	-	-
50		2,33	226,20	1,49	$9,93 \times 10^{-6}$
51		2,39	256,58	1,33	$1,74 \times 10^{-5}$
53		2,00	241,10	7,74	$2,59 \times 10^{-4}$
a. En este trabajo					
b. Referencia ⁽²⁴⁾					

Tabla 5.33. Parámetros magnéticos obtenidos en el ajuste del momento magnético en función de la temperatura para los compuestos del tipo $[\text{Ru}_2\text{X}_2(\text{hpp})_4]$.

Los valores de desdoblamiento a campo cero (D) encontrados en estos compuestos de Ru(III)-Ru(III) presentan unos valores más altos ($226,20$ - $256,58 \text{ cm}^{-1}$) que los de Ru_2^{5+} , y similares a los que presentan los compuestos carboxilato reducidos de Ru_2^{4+} (Anexo B: Figuras 8.87, 8.88 y 8.90).

Las medidas magnéticas de los compuestos **48**, **49** y **52** no se han podido ajustar con unos parámetros razonables. Las figuras de los datos magnéticos aparecen en el Anexo B: Figuras 8.85, 8.86 y 8.89.

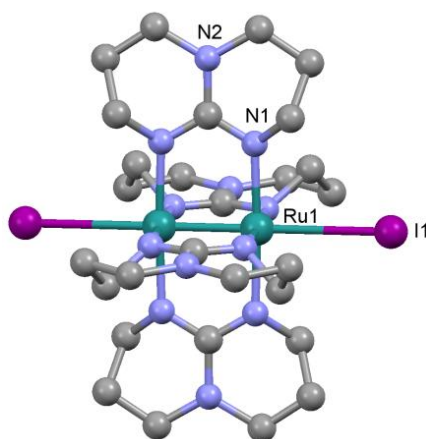
4. Estudio estructural por difracción de rayos X

La resolución estructural del compuesto **49** (Figura 5.86) ha permitido confirmar la relación isoestructural que mantiene con su análogo, el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$ descrito en la bibliografía.⁽⁸⁸⁾ Ambos muestran una estructura que puede definirse por moléculas discretas basadas en una unidad dimetálica que se encuentra soportada por cuatro ligandos hpp puente en las posiciones ecuatoriales y un halógeno en cada una de las posiciones axiales. Los ligandos ecuatoriales contiguos se sitúan entre sí, aproximadamente, formando un ángulo recto (Tabla 5.34).

Compuesto	d(Ru-Ru) / Å	d(Ru-X) / Å	N1-Ru1-N1 / °
[Ru ₂ Cl ₂ (hpp) ₄] ⁽⁸⁷⁾	2,3167(6)	2,705(2)	89,95(1)
			90,0
			176,61(2)
			179,67(2)
[Ru ₂ I ₂ (hpp) ₄] (49)	2,307(3)	3,161(3)	89,97(2)
			177,3(7)

Tabla 5.34. Valores de las distancias Ru-Ru y Ru-X, y del ángulo N1-Ru1-N1 para los compuestos [Ru₂Cl₂(hpp)₄] y [Ru₂I₂(hpp)₄] (**49**).

La distancia Ru-Ru en el compuesto iododerivado **49** es algo más corta que en el cloroderivado [Ru₂Cl₂(hpp)₄], mostrando la influencia del ligando axial en la interacción metal-metal de la unidad dimetálica.



Longitudes de enlace (Å) de **49**.

Ru(1)-Ru(1)	2,307(3)
Ru(1)-I(1)	3,161(3)
Ru(1)-N(1)	2,04(1)

Figura 5.86. Estructura cristalina de [Ru₂I₂(hpp)₄] (**49**).

En el Anexo A se muestra la tabla con los datos cristalográficos de esta estructura (Anexo A: Tabla 8.39).

E. COMPUESTOS HETEROMETÁLICOS DIRRUTENIO/GADOLINIO

1. Aspectos sintéticos

Los imanes basados en moléculas representan un área de investigación de enorme desarrollo dentro del llamado “nanomagnetismo molecular”.^(208, 209) En general los imanes moleculares⁽²¹⁰⁾ se basan en compuestos de coordinación polinucleares en los que los átomos metálicos se acoplan magnéticamente. Los imanes moleculares deben poseer dos propiedades para que tengan aplicación: histéresis magnética, para que puedan utilizarse para almacenar información, y efectos cuánticos que posibiliten la inversión del espín por un mecanismo de efecto túnel. Para que aparezcan estas dos propiedades es necesario tener moléculas, o clústeres de compuestos de coordinación que posean un espín elevado y una alta anisotropía magnética. Algunos elementos lantánidos como el Gadolinio(III) poseen un elevado número de electrones desapareados y una elevada anisotropía magnética, de manera que la combinación de compuestos de coordinación de elementos de transición y de tierras raras puede dar lugar a buenos imanes moleculares. Sin embargo, el problema de estos sistemas suele ser la débil interacción magnética que se establece entre el metal de transición y el lantánido como consecuencia de la habitual labilidad de los enlaces de este último. Para solucionar este problema habría que utilizar ligandos que se coordinen tanto al elemento de transición y como al lantánido con un enlace fuerte.

El anión $[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]^{3-}$ es un excelente candidato para formar compuestos de este tipo. En esta unidad dímica cada ligando carbonato se encuentra fuertemente enlazado como puente a dos átomos de rutenio pero le queda un oxígeno libre que puede enlazarse al lantánido, también con un fuerte enlace, favoreciendo las interacciones magnéticas. De hecho ya se conoce una serie de compuestos con este fragmento de dirrutenio y diferentes metales de transición.⁽²¹¹⁻²¹⁷⁾

También, Joel S. Miller y col.,⁽²¹⁸⁾ en el año 2008, sintetizaron el compuesto $\text{Gd}[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a partir de $\text{K}_3\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, por agitación en agua a temperatura ambiente. El producto se obtuvo en forma pulverulenta, y por consiguiente, su determinación estructural se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvo.

Debido al interés que presentan este tipo de compuestos y su dificultad para obtener monocristales hemos ensayado si la síntesis solvotermal permite la preparación de

compuestos cristalinos. Efectivamente, la utilización de condiciones solvotermales ha permitido aislar dos tipos de monocristales diferentes correspondientes a los compuestos $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**54**) y $\text{H}_3[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_3$ (**55**).

Las condiciones usadas en estas síntesis, han sido las mismas para ambos casos; rampa de calentamiento de 1 h hasta alcanzar 70 °C, isoterma de 8 h a dicha temperatura y rampa de enfriamiento de 12 h. Estas condiciones son mucho más suaves que las utilizadas en la mayor parte de las reacciones llevadas a cabo en esta tesis. El motivo es que la reacción descrita por Miller tiene lugar a temperatura ambiente, y por ello no es necesario utilizar condiciones más drásticas.

Compuesto	Estequiometría Ru:Gd	Color y morfología del producto cristalino
54	1,5:1	Amarillo y romboédrico
55	1:1	Rojo y cúbico

Tabla 5.35. Estequiometría utilizada en la obtención de los compuestos **54** y **55**.

Se han llevado a cabo diferentes experimentos para obtener los compuestos **54** y **55** como una única fase, sin embargo, en todos los ensayos se obtuvo una mezcla de ambas especies. En la Tabla 5.35 se recogen las estequiometrías Ru:Gd que dan lugar a los compuestos **54** y **55** en mayor proporción.

2. Estudio estructural por difracción de rayos X

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**54**) y $\text{H}_3[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_3$ (**55**) se han determinado por difracción de rayos X de monocristal. Las dos estructuras contienen unidades tetracarbonato de dirutenio, así como unidades $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$; ambos tipos de unidades de construcción se unen a través de los aniones carbonato formando polímeros de coordinación tridimensionales.

La determinación de la estructura del compuesto **54** ha permitido confirmar que posee la misma estructura que la de la especie obtenida por Miller, presentando el mismo esqueleto estructural y la misma topología, aunque muestra pequeñas diferencias en los parámetros de la celdilla unidad y en algunas distancias y ángulos de enlace. Así, las distancias Ru1-Ru1 y Ru2-Ru2 en el compuesto **54** son 2,2732(7)

y 2,2537(6) ligeramente más largas que las encontradas por Miller [$d(\text{Ru1-Ru1}) = d(\text{Ru2-Ru2})$: 2,242(4) Å], y que en el compuesto de partida⁽²¹⁸⁾ $\text{K}_3\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,251 Å). Sin embargo las distancias Gd-O en el compuesto **54**, comprendidas entre 2,329(6) y 2,551(5) Å son del mismo orden que las encontradas por Miller (entre 2,30 y 2,55 Å).

En la unidad asimétrica de $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**54**) se encuentran un átomo de gadolinio (Gd1), dos de rutenio (Ru1 y Ru2 que constituyen mitades de sus respectivas unidades dimeras) y cuatro aniones carbonato, así como ocho moléculas de agua. Una de ellas se encuentran coordinadas a las posiciones axiales del dímero al que pertenece el Ru2, otras cuatro están coordinadas al gadolinio y tres de ellas se encuentran en los intersticios de la estructura tridimensional.

El entorno de coordinación de los cationes metálicos se muestra en las Figuras 5.87-5.89. El gadolinio tiene índice de coordinación 8 y, además de las cuatro moléculas de agua ya mencionadas, se rodea también de tres átomos de oxígeno pertenecientes a tres aniones carbonato puentes a tres unidades de dirrutenio adyacentes (nodo triconectado) y de un átomo de oxígeno de un carbonato puente conectado a una de las tres unidades dimeras adyacentes. De esta manera este último ligando carbonato actúa como puente en una unidad de dirrutenio y como bidentado al gadolinio (Figura 5.87).

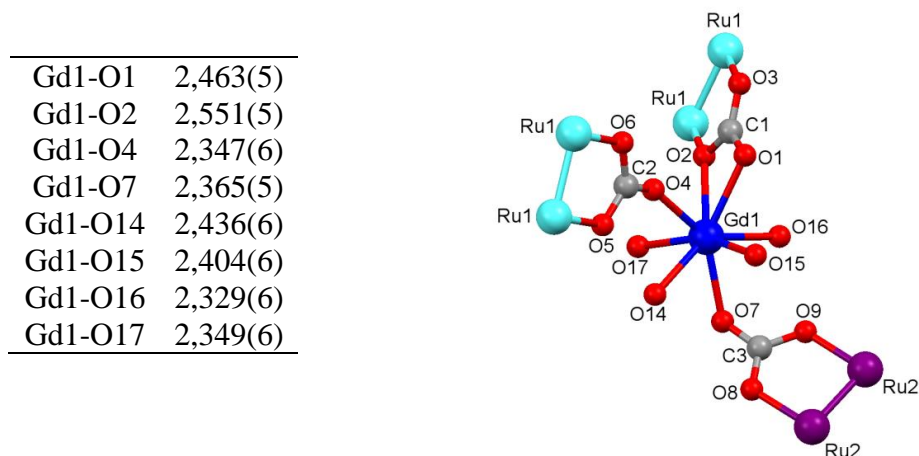
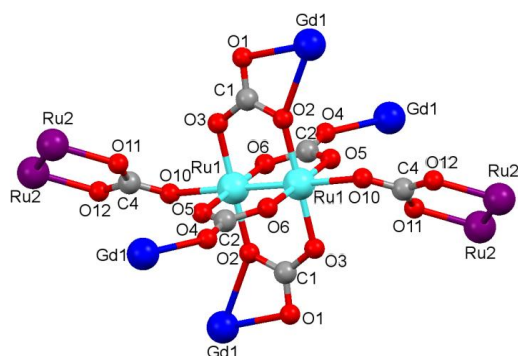


Figura 5.87. Entorno del gadolinio Gd1 en la estructura **54**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa y Ru2 morado.

El átomo Ru1 presenta un entorno octaédrico (Figura 5.88) con cuatro oxígenos de carbonatos ecuatoriales, un oxígeno de un carbonato axial y otro átomo de rutenio. De esta manera se forman unidades dimetálicas tipo *paddlewheel* (Ru1-Ru1) con cuatro carbonatos puente ecuatoriales. Las dos posiciones axiales se ocupan con el tercer átomo de oxígeno de ligandos carbonato unidos como puentes a dos unidades dímeras Ru2-Ru2. El tercer átomo de oxígeno de los ligandos carbonato puente a los átomos de rutenio Ru1-Ru1 se conectan a cuatro átomos de gadolinio. Así, cada unidad Ru1-Ru1 se conecta a cuatro átomos de gadolinio y a dos unidades dímeras Ru2-Ru2 (nodo hexaconectado).



Ru1-Ru1	2,2732(7)
Ru1-O2	2,041(5)
Ru1-O3	2,024(5)
Ru1-O5	2,028(4)
Ru1-O6	2,013(4)
Ru1-O10	2,257(4)

Figura 5.88. Entorno del Ru1 en la estructura **54**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa y Ru2 morado.

El átomo Ru2 presenta, como los átomos de Ru1, un entorno octaédrico (Figura 5.89) y forma unidades dimetálicas tipo *paddlewheel* con cuatro carbonatos puente ecuatoriales. A diferencia del caso anterior, en este caso los ligandos axiales son dos moléculas de agua. A través de los ligandos carbonato se conecta con dos átomos de Ru1 pertenecientes a unidades dimetálicas distintas, y con dos átomos de gadolinio (nodo tetraconectado).

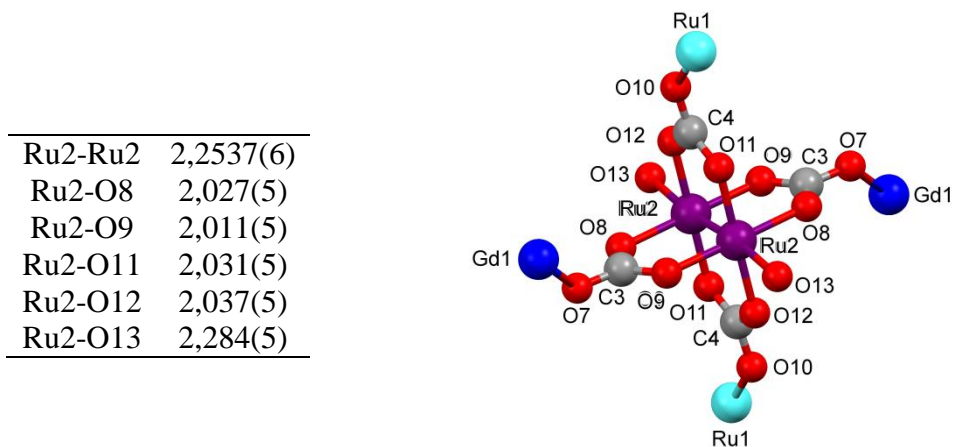


Figura 5.89. Entorno del Ru2 en la estructura **54**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa y Ru2 morado.

Respecto a los ligandos carbonato, todos se unen a tres metales (un gadolinio y dos rutenios) aunque existen dos tipos de coordinación posible: o bien cada átomo de oxígeno está coordinado a un metal distinto (μ_3 -1 κ O, 2 κ O', 3 κ O'', como ocurre en los carbonatos cuyos átomos centrales son C2, C3 y C4) o bien μ_3 -1 κ O, 2:3 κ O', 3 κ O'', como ocurre en el carbonato que contiene el átomo C1.

Los entornos de coordinación descritos para los centros metálicos y los ligandos dan lugar a una estructura tridimensional muy compleja como se muestra en la Figura 5.90.

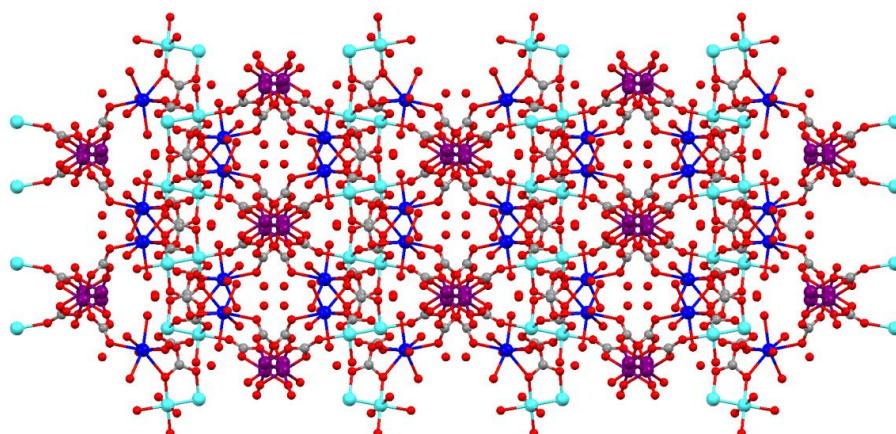


Figura 5.90. Ordenamiento en estado sólido de **54** a lo largo del eje *c*.

Para entender de una manera más sencilla como está ordenado el sólido es mejor acudir a una representación topológica tomando como nodos las unidades mono y dimetálicas y los ligandos. De esta forma se obtiene una red formada por nodos diconectados (ligandos carbonatos), triconectados (átomos de gadolinio), tetraconectados (unidades dimetálicas Ru2-Ru2) y hexaconectados (unidades dimetálicas Ru1-Ru1) con símbolo $\{10^2.12^2.14.16\}\{10^2.12\}_2\{10^4.12^6.14^2.16.18^2\}\{10\}_8$. En la Figura 5.91 se muestra dicha representación con los nodos carbonato en gris, los de gadolinio en azul y las unidades dimetálicas Ru1-Ru1 y Ru2-Ru2 en morado.

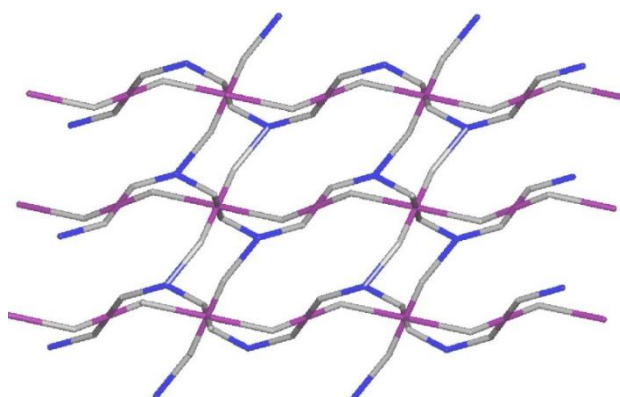


Figura 5.91. Red subyacente de las estructura **54**, compuesta de nodos biconectados en gris (carbonatos), triconectados en azul (gadolinios), tetraconectados (unidades dimetálicas Ru2-Ru2) y hexaconectados (unidades dimetálicas Ru1-Ru1), ambas en morado.

La estructura del compuesto $H_3[Gd(H_2O)_4][Ru_2(CO_3)_4]_3$ (**55**), aunque contiene las mismas unidades de construcción, presenta una topología diferente. En la unidad asimétrica se encuentran un átomo de gadolinio (Gd1), tres de rutenio (Ru1, Ru2 y Ru3, que constituyen mitades de sus respectivas unidades dinucleares) y seis aniones carbonato, así como cuatro moléculas de agua. A diferencia de lo que ocurría en el tipo estructural anterior, no existen moléculas de agua intersticiales ni tampoco axiales en ninguna de las unidades de dirrutenio existentes, y todas ellas están coordinadas al gadolinio.

Las distancias Ru1-Ru1, Ru2-Ru2 y Ru3-Ru3 en el compuesto **55** son 2,2701(9), 2,253(1) y 2,265(1) Å, respectivamente, muy similares a las encontradas en el compuesto **54** y ligeramente más largas que la encontrada en el compuesto de partida⁽²¹⁸⁾ $K_3Ru_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (2,251 Å). Las distancias Gd-O están en el intervalo 2,352(7)-2,719(8) similares a las observadas en el compuesto **54** entre 2,329(6) y 2,551(5) Å y en el compuesto de Miller (entre 2,30 y 2,55 Å).

El entorno de coordinación de los cationes metálicos se muestra en las Figuras 5.92-5.95. El gadolinio tiene índice de coordinación 9 y, además de las cuatro moléculas de agua ya mencionadas, se rodea de cinco oxígenos pertenecientes a tres aniones carbonato que lo conectan con tres unidades de dirrutenio adyacentes (nodo triconectado). Así, dos ligandos carbonato enlazados como puente a las unidades Ru1-Ru1 y Ru3-Ru3 se coordinan como bidentados al gadolinio y un ligando carbonato coordinado a la unidad Ru2-Ru2 se coordina como monodentado a través del oxígeno no coordinado a esa unidad (Figura 5.92).

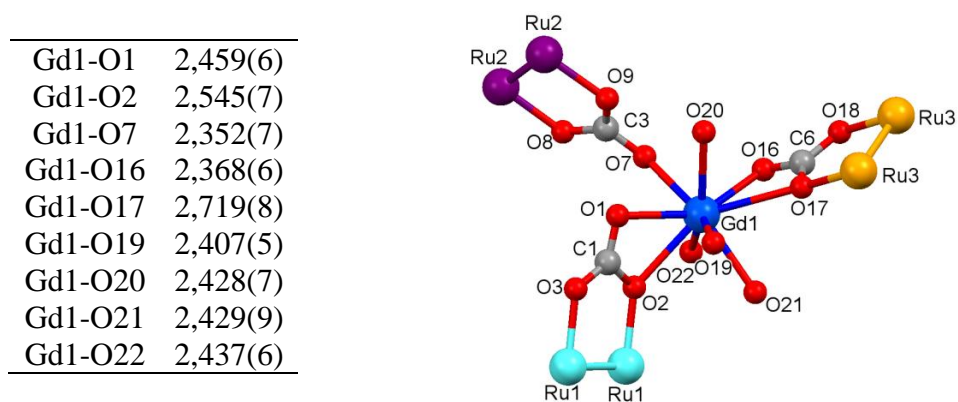


Figura 5.92. Entorno del gadolinio Gd1 en la estructura **55**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa, Ru2 morado y Ru3 naranja.

El átomo Ru1 presenta un entorno octaédrico con cuatro oxígenos de carbonatos ecuatoriales, un oxígeno de un carbonato axial y otro átomo de rutenio. De esta manera se forman unidades dimetálicas Ru1-Ru1 con cuatro ligandos carbonatos puente ecuatoriales y dos axiales. Como puede observarse en la Figura 5.93, estas unidades Ru1-Ru1 se conectan a través de los ligandos carbonato axiales a dos unidades Ru3-Ru3; a través de dos ligandos carbonato ecuatoriales en *trans* se conectan a dos unidades Ru2-Ru2 y por los otros dos carbonatos, también en *trans*, a dos átomos de gadolinio, por lo que se considera un nodo hexaconectado.

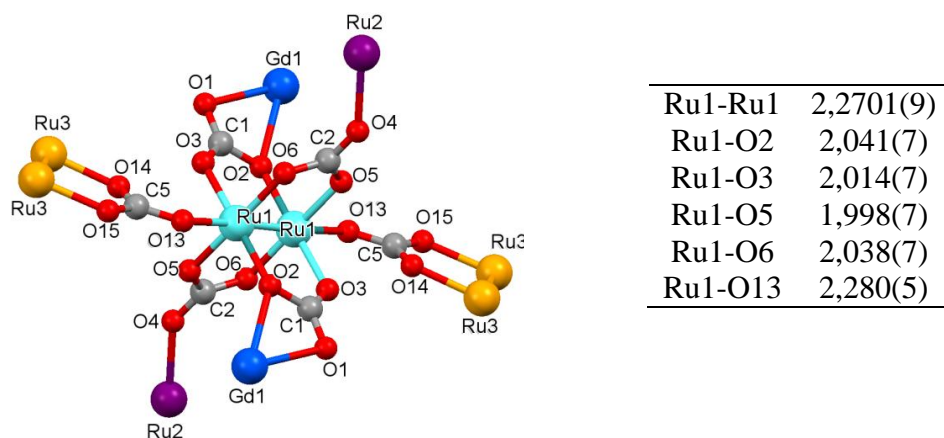


Figura 5.93. Entorno del Ru1 en la estructura **55**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa, Ru2 morado y Ru3 naranja.

El átomo Ru2 presenta también entorno octaédrico (Figura 5.94), análogo al Ru1, formando unidades dimetálicas con cuatro carbonatos puente ecuatoriales y dos axiales. A través de estos ligandos se conecta con dos unidades dimetálicas Ru1-Ru1, dos átomos Ru3 pertenecientes a dos unidades diferentes y dos átomos de gadolinio (nodo hexaconectado).

Ru2-Ru2	2,253(1)
Ru2-O4	2,234(7)
Ru2-O8	2,009(7)
Ru2-O9	2,027(7)
Ru2-O11	2,021(7)
Ru2-O12	2,025(6)

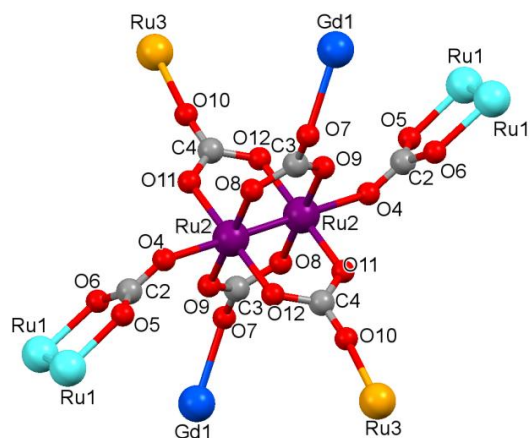
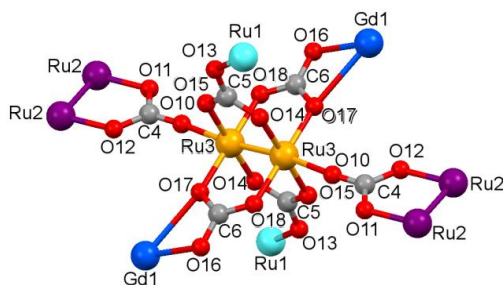


Figura 5.94. Entorno del Ru2 en la estructura **55**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa, Ru2 morado y Ru3 naranja.

El átomo Ru3 presenta un entorno de coordinación similar a los de Ru1 y Ru2, formando unidades dimetálicas (Figura 5.95). Las unidades dimetálicas Ru3-Ru3 también poseen cuatro ligandos carbonato puente ecuatoriales y dos axiales. Estas unidades se conectan a dos unidades dimetálicas Ru2-Ru2 axialmente, a dos átomos Ru1 pertenecientes a dos unidades dimetálicas diferentes y a dos átomos de gadolinio (nodo hexaconectado).



Ru3-Ru3	2,265(1)
Ru3-O10	2,278(6)
Ru3-O14	2,008(7)
Ru3-O15	2,039(7)
Ru3-O17	2,039(7)
Ru3-O18	2,028(7)

Figura 5.95. Entorno del Ru3 en la estructura **55**. Para mayor claridad, los átomos de rutenio tienen distinto color, siendo Ru1 color turquesa, Ru2 morado y Ru3 naranja

Como ocurre con el compuesto **54**, los entornos de coordinación descritos para los centros metálicos y los ligandos de **55** dan lugar a una estructura tridimensional muy compleja como se muestra en la Figura 5.96.

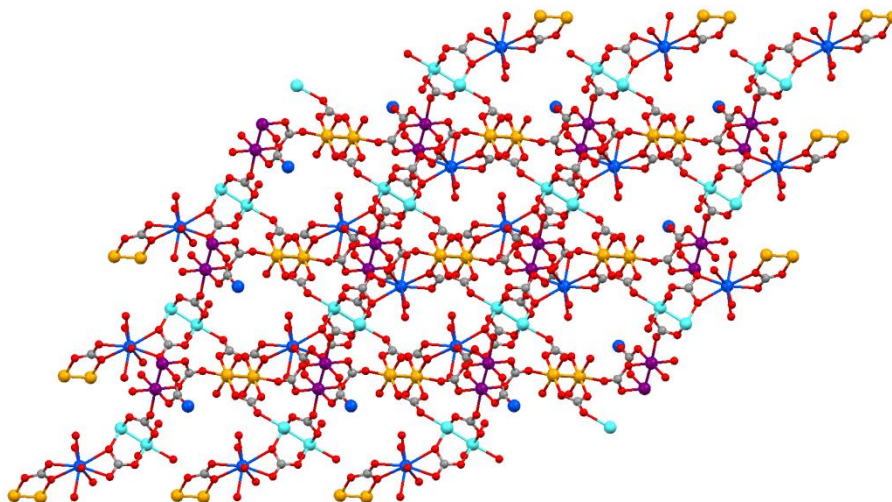


Figura 5.96. Ordenamiento en estado sólido de **55** a lo largo del eje b.

Los ligandos carbonato presentan los dos modos de coordinación ya descritos en el compuesto **54** ($\mu_3\text{-}1\kappa\text{O}$, $2\kappa\text{O}'$, $3\kappa\text{O}''$ y $\mu_3\text{-}1\kappa\text{O}$, $2:3\kappa\text{O}'$, $3\kappa\text{O}''$) y, al igual que en el tipo estructural anterior, todos ellos unen tres metales pertenecientes a dos nodos metálicos entre sí.

De acuerdo a estos datos, el compuesto **55** está formado por unidades $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ y unidades $[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]^{3-}$ en una proporción 2:3 con fórmula $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_3\}^{3-}$. Sin embargo no se ha detectado por difracción de rayos X la presencia de ningún catión, por lo que la hipótesis más probable es la presencia de tres protones dando una formulación $\text{H}_3[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_3$. La presencia de protones en la composición de carbonatos de dirrutenio con metales de transición es muy frecuente como⁽²¹⁹⁻²²⁴⁾ por ejemplo en $\text{K}_x\text{H}_{1-x}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni), $\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{H}[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_2[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4\text{Br}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{ZnH}[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Con todo ello se obtiene una estructura tridimensional muy compleja, distinta de la encontrada en el compuesto **54**, que se muestra en la Figura 5.97. Como en el caso anterior, se puede recurrir a una representación topológica considerando como nodos las unidades mono y dimetálicas y los ligandos carbonato. Se forma así una red formada por nodos diconectados (ligandos carbonatos), triconectados (átomos de gadolinio) y hexaconectados (unidades dimetálicas Ru1-Ru1, Ru2-Ru2 y Ru3-Ru3) con símbolo $\{8^3\}_2\{8^6.12^6.16^3\}_3\{8\}_{12}$.

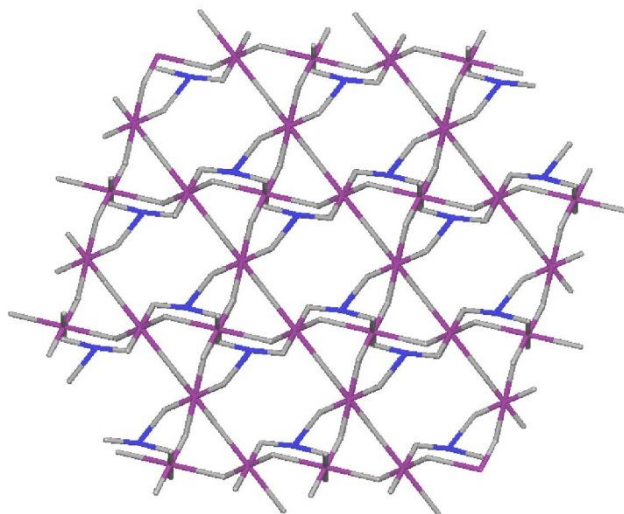


Figura 5.97. Red subyacente de la estructura **55**, compuesta de nodos biconectados en gris (carbonatos), triconectados en azul (gadolinios), hexaconectados (unidades dimetálicas Ru-Ru) en morado.

VI. CONCLUSIONS

The alternative synthetic methods proposed in this thesis for the preparation of diruthenium compounds, (i.e., solvothermal and microwave assisted synthesis) have shown great advantages when compared to conventional synthesis. Generally, microwave synthesis allowed the preparation of compounds in a single phase, while the solvothermal synthesis allowed obtaining crystals suitable for structural resolution by single crystal X-ray diffraction. This is of great importance in the characterization of this type of species as most of them are insoluble. Both experimental procedures were carried out using green solvents such as water or ethanol, whenever possible.

The two methods have been essential in the obtention of tetraamidate compounds, since these cannot be synthesized via conventional synthesis, which has meant that until recently, the number of known amidate compounds was much lower than carboxylates.

The structural study of polymer compounds of Ru_2^{5+} with *paddlewheel* structure reveals that small changes in the equatorial ligand result in different systems in the solid state, as well as in the formation of linear or zigzag chains. This behavior cannot be predicted, even though all the structures obtained in this work could show some evidence:

- Zigzag chains are more favored, since most of the compounds exhibit this type of chain. It is further noted that the change of the axial ligand, makes the distance between dimetallic units varies. Namely, the larger the halogen, the greater the distance between diruthenium units, which makes the Ru-X-Ru angle decreases, away from the linearity.
- Only linear chain structures are obtained with *o*-toluamide as ligand and with the halides Cl^- and Br^- .
- Compounds $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ and $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ also have an arrangement (2,2) *trans*, being the first examples of a linear amidate diruthenium compound in the solid state. The rest of the compounds presented in this study show an arrangement (2,2) *cis*.

The structural study of other compounds shown in this thesis has revealed the following:

- The structural elucidation of the compounds of Ru_2^{4+} has enabled to confirm its structure whereas they are air sensitive compounds.
- Isonicotinamide ligand breaks the ruthenium-ruthenium bond, resulting in complexes of Ru(II), due to the binding of the ligand with the metal atom through the pyridine nitrogen.
- Structural determination of compound $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\text{hpp})_4]$ shown an analogous structure to $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{hpp})_4]$. This means that the structure is maintained despite of the variation of the axial ligands.
- The heteronuclear ruthenium and gadolinium compounds have led to unique three-dimensional structures presented in this thesis.

The study of the magnetic properties has confirmed the oxidation state of the dimetallic units as well as the assignment of the electrons to the different energy levels. Thereby, the Ru_2^{5+} compounds have shown a magnetic moment corresponding with the presence of three unpaired electrons, confirming the quasi-degeneration of π^* and δ^* orbitals energy. The magnetic properties of these compounds present, in addition to a zero field splitting, a strong antiferromagnetic coupling when the compounds show linear chains.

The Ru_2^{4+} compounds present a magnetic moment corresponding with two unpaired electrons, indicating that the orbital energy of δ^* and π^* is non-degenerated, as occurs in compounds of Ru_2^{5+} .

Electrical conductivity measurements of $[\text{Ru}_2\text{X}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) have shown a semiconductor behavior, consistent with the order of orbital overlap, giving the highest value for the compound of iodine and the lowest for chlorine compound.

XPS studies shown that in Ru_2^{5+} compounds with averaged valence, ruthenium atoms are not exactly equal, therefore it is possible to differentiate between Ru(II) from Ru(III).

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Werner. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. **1893**, 3, 267-330.
2. A. Werner. *Braunschweig*. **1905**.
3. G. B. Kauffman. *Coordination Chemistry: History in Encyclopedia of Inorganic Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd; **2006**.
4. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase. *Journal of the American Chemical Society*. **1963**, 85, 1349-1350.
5. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase. *Inorganic Chemistry*. **1963**, 2, 1166-1171.
6. F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood. *Science*. **1964**, 145, 1305-1307.
7. F. A. Cotton. *Inorganic Chemistry*. **1965**, 4, 334-336.
8. F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, W. R. Robinson. *Inorganic Chemistry*. **1965**, 4, 326-330.
9. F. A. Cotton, C. B. Harris. *Inorganic Chemistry*. **1965**, 4, 330-333.
10. T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power. *Science*. **2005**, 310, 844-847.
11. F. A. Cotton, C. Murillo, R. Walton. *Introduction and Survey in Multiple Bonds Between Metal Atoms*: Springer US; **2005**. pp. 1-21.
12. F. A. Cotton. *Chromium Compounds in Multiple Bonds Between Metal Atoms*: Springer US; **2005**. pp. 35-68.
13. P. Angaridis. *Ruthenium Compounds in Multiple Bonds Between Metal Atoms*: Springer US; **2005**. pp. 377-430.
14. H. Chifotides, K. Dunbar. *Rhodium Compounds in Multiple Bonds Between Metal Atoms*: Springer US; **2005**. pp. 465-589.
15. J. Berry. *Extended Metal Atom Chains in Multiple Bonds Between Metal Atoms*: Springer US; **2005**. pp. 669-706.
16. F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton. *Multiple bonds between metal atoms*. Third edition, New York, USA, Springer Science and Business Media Inc., **2005**.
17. F. A. Cotton, E. Pedersen. *Inorganic Chemistry*. **1975**, 14, 388-391.
18. A. J. Lindsay, R. P. Tooze, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. **1984**, 1383-1384.
19. M. Berry, C. D. Garner, I. H. Hillier, A. A. MacDowell, W. Clegg. *Inorganica Chimica Acta*. **1981**, 53, L61-L63.
20. A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1985**, 2321-2326.
21. R. P. Tooze, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1986**, 2711-2720.
22. J. L. Bear, B. Han, S. Huang, K. M. Kadish. *Inorganic Chemistry*. **1996**, 35, 3012-3021.
23. F. A. Cotton, T. Datta, L. Labella, M. Shang. *Inorganica Chimica Acta*. **1993**, 203, 55-60.
24. F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson. *Inorganic Chemistry*. **2004**, 43, 8373-8378.

25. M. Mikuriya, Y. Tanaka, D. Yoshioka, M. Handa. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **2015**, 28, 1013-1016.
26. H. Miyasaka, N. Motokawa, S. Matsunaga, M. Yamashita, K. Sugimoto, T. Mori, N. Toyota, K. R. Dunbar. *Journal of the American Chemical Society*. **2010**, 132, 1532-1544.
27. H. Miyasaka. *Accounts of Chemical Research*. **2013**, 46, 248-257.
28. L. Welte, R. González-Prieto, D. Olea, M. R. Torres, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, J. Gómez-Herrero, F. Zamora. *ACS Nano*. **2008**, 2, 2051-2056.
29. J.-W. Ying, Z. Cao, C. Campana, Y. Song, J.-L. Zuo, S. F. Tyler, T. Ren. *Polyhedron*. **2015**, 86, 76-80.
30. Z. Cao, B. Xi, D. S. Jodoin, L. Zhang, S. P. Cummings, Y. Gao, S. F. Tyler, P. E. Fanwick, R. J. Crutchley, T. Ren. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, 136, 12174-12183.
31. T. A. Stephenson, G. Wilkinson. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1966**, 28, 2285-2291.
32. R. W. Mitchell, A. Spencer, G. Wilkinson. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1973**, 846-854.
33. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, C. Rial, E. Royer, M. J. Saucedo, F. A. Urbanos. *Polyhedron*. **1990**, 9, 1723-1728.
34. M. A. S. Aquino. *Coordination Chemistry Reviews*. **1998**, 170, 141-202.
35. M. A. S. Aquino. *Coordination Chemistry Reviews*. **2004**, 248, 1025-1045.
36. M. J. Bennett, K. G. Caulton, F. A. Cotton. *Inorganic Chemistry*. **1969**, 8, 1-6.
37. A. Bino, F. A. Cotton, T. R. Felthouse. *Inorganic Chemistry*. **1979**, 18, 2599-2604.
38. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, D. Pérez-Quintanilla, E. Pinilla, J. L. Priego, E. C. Royer, F. A. Urbanos. *Polyhedron*. **1998**, 18, 371-376.
39. M. M. T. Togano, T. Nomura. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1980**, 53, 2085-2086.
40. B. K. Das, A. R. Chakravarty. *Polyhedron*. **1991**, 10, 491-494.
41. M. Abe, Y. Sasaki, T. Yamaguchi, T. Ito. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1992**, 65, 1585-1590.
42. M. McCann, A. Carvill, P. Guinan, P. Higgins, J. Campbell, H. Ryan, M. Walsh, G. Ferguson, J. Gallagher. *Polyhedron*. **1991**, 10, 2273-2281.
43. T. S. T. Kimura, M. Shima, T. Togano, M. Mukaida, T. Nomura. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1982**, 55, 3927-3928.
44. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E. C. Royer, C. Ruiz-Valero, M. J. Saucedo, F. A. Urbanos. *Inorganic Chemistry*. **1994**, 33, 2692-2694.
45. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, E. C. Royer, M. J. Saucedo, F. A. Urbanos, U. Amador. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1995**, 2183-2187.
46. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, E. C. Royer, F. A. Urbanos, U. Amador. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1997**, 863-868.
47. K. D. Drysdale, E. J. Beck, T. Stanley Cameron, K. N. Robertson, M. A.S. Aquino. *Inorganica Chimica Acta*. **1997**, 256, 243-252.

48. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E. C. Royer, C. Ruiz-Valero, F. A. Urbanos, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge. *Polyhedron*. **1989**, 8, 2571-2576.
49. M. C. Barral, R. González-Prieto, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2003**, 2339-2347.
50. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, E. C. Royer, F. A. Urbanos, U. Amador. *Inorganic Chemistry*. **1998**, 37, 1413-1416.
51. J. G. Norman, G. E. Renzoni, D. A. Case. *Journal of the American Chemical Society*. **1979**, 101, 5256-5267.
52. T. Malinski, D. Chang, F. N. Feldmann, J. L. Bear, K. M. Kadish. *Inorganic Chemistry*. **1983**, 22, 3225-3233.
53. M. Y. Chavan, F. N. Feldmann, X. Q. Lin, J. L. Bear, K. M. Kadish. *Inorganic Chemistry*. **1984**, 23, 2373-2375.
54. A. R. Chakravarty, F. A. Cotton. *Polyhedron*. **1985**, 4, 1957-1958.
55. A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher. *Polyhedron*. **1985**, 4, 1097-1102.
56. K. Ryde, D. A. Tocher. *Inorganica Chimica Acta*. **1986**, 118, L49-L51.
57. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, E. C. Royer, F. A. Urbanos, A. Monge, C. Ruíz-Valero. *Polyhedron*. **1993**, 12, 2947-2953.
58. M. C. Barral, I. de la Fuente, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos. *Polyhedron*. **2001**, 20, 2537-2544.
59. Y. Fuma, M. Ebihara. *Acta Crystallographica Section E*. **2006**, 62, m2808-m2810.
60. Y. Fuma, M. Ebihara. *Acta Crystallographica Section E*. **2006**, 62, m2805-m2807.
61. Y. Fuma, M. Ebihara. *Acta Crystallographica Section E*. **2006**, 62, m2802-m2804.
62. L. Villalobos, Z. Cao, P. E. Fanwick, T. Ren. *Dalton Transactions*. **2012**, 41, 644-650.
63. S. Herrero, R. Jiménez-Aparicio, J. Perles, J. L. Priego, F. A. Urbanos. *Green Chemistry*. **2010**, 12, 965-967.
64. S. Herrero, R. Jiménez-Aparicio, J. Perles, J. L. Priego, S. Saguar, F. A. Urbanos. *Green Chemistry*. **2011**, 13, 1885-1890.
65. A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1987**, 2723-2736.
66. A. Carvill, P. Higgins, G. M. McCann, H. Ryan, A. Shiels. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1989**, 2435-2441.
67. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, E. C. Royer, F. A. Urbanos, U. Amador. *Inorganica Chimica Acta*. **1998**, 279, 30-36.
68. M. C. Barral, R. González-Prieto, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos. *Inorganica Chimica Acta*. **2005**, 358, 217-221.
69. M. H. Chisholm, G. Christou, K. Folting, J. C. Huffman, C. A. James, J. A. Samuels, J. L. Wesemann, W. H. Woodruff. *Inorganic Chemistry*. **1996**, 35, 3643-3658.
70. E. V. Dikarev, A. S. Filatov, R. Clérac, M. A. Petrukhina. *Inorganic Chemistry*. **2006**, 45, 744-751.
71. F. A. Cotton, V. M. Miskowski, B. Zhong. *Journal of the American Chemical Society*. **1989**, 111, 6177-6182.

72. F. A. Cotton, T. Ren, J. L. Eglin. *Journal of the American Chemical Society*. **1990**, 112, 3439-3445.
73. F. A. Cotton, T. Ren, J. L. Eglin. *Inorganic Chemistry*. **1991**, 30, 2552-2558.
74. M. Nguyen, T. Phan, E. V. Caemelbecke, X. Wei, J. L. Bear, K. M. Kadish. *Inorganic Chemistry*. **2008**, 47, 4392-4400.
75. N. V. Naidu, H. Arman, Y. Deng, X. Wei. *Journal of Coordination Chemistry*. **2014**, 67, 3006-3017.
76. J. Savchenko, Z. Cao, S. N. Natoli, S. P. Cummings, B. M. Prentice, P. E. Fanwick, T. Ren. *Organometallics*. **2013**, 32, 6461-6467.
77. F. A. Cotton, T. Ren. *Inorganic Chemistry*. **1991**, 30, 3675-3679.
78. Y. Harada, T. Ikeue, Y. Ide, Y. Kimura, I. Hiromitsu, D. Yoshioka, M. Mikuriya, Y. Kataoka, M. Handa. *Inorganica Chimica Acta*. **2015**, 424, 186-193.
79. M. Manowong, B. Han, T. R. McAloon, J. Shao, I. A. Guzei, S. Ngubane, E. Van Caemelbecke, J. L. Bear, K. M. Kadish. *Inorganic Chemistry*. **2014**, 53, 7416-7428.
80. S. P. Cummings, J. Savchenko, P. E. Fanwick, A. Kharlamova, T. Ren. *Organometallics*. **2013**, 32, 1129-1132.
81. X.-M. Cai, X.-Y. Zhang, J. Savchenko, Z. Cao, T. Ren, J.-L. Zuo. *Organometallics*. **2012**, 31, 8591-8597.
82. J. Savchenko, P. E. Fanwick, H. Hope, Y. Gao, C. K. Yerneni, T. Ren. *Inorganica Chimica Acta*. **2013**, 396, 144-148.
83. F. A. Cotton, M. Matusz. *Journal of the American Chemical Society*. **1988**, 110, 5761-5764.
84. C. S. Campos-Fernández, X. Ouyang, K. R. Dunbar. *Inorganic Chemistry*. **2000**, 39, 2432-2433.
85. E. Binamira-Soriaga, N. L. Keder, W. C. Kaska. *Inorganic Chemistry*. **1990**, 29, 3167-3171.
86. F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. Van Dorn, C. C. Wilkinson. *Science*. **2002**, 298, 1971-1974.
87. F. Albert Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson. *Inorganica Chimica Acta*. **2003**, 351, 191-200.
88. J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish. *Inorganic Chemistry*. **1996**, 35, 1395-1398.
89. S. E. Manahan. *Green Chemistry and the ten commandments of sustainability*. Second edition, ChemChar Research, Inc., **2005**.
90. P. T. Anastas, M. M. Kirchoff. *Accounts of Chemical Research*. **2002**, 35, 686-694.
91. P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford, U.K., Oxford University Press, **1998**.
92. P. T. Anastas, T. C. Williamson. *Green Chemistry: Frontiers in Chemical Synthesis and Processes*, Oxford, U.K., Oxford University Press, **1998**.
93. P. T. Anastas, L. G. Heine, T. C. Williamson. *Green Chemistry Syntheses and Processes*, Washington DC, American Chemical Society, **2000**.
94. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell. *Tetrahedron Letters*. **1986**, 27, 279-282.

95. C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree. *Microwave Synthesis - An Introduction in Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; **2009**. pp. 1-9.
96. C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree. *Microwave Theory in Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; **2009**. pp. 11-44.
97. H. J. Kitchen, S. R. Vallance, J. L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A. G. Whittaker, T. D. Drysdale, S. W. Kingman, D. H. Gregory. *Chemical Reviews*. **2014**, 114, 1170-1206.
98. E. P. Zovinka, A. E. Stock. *Journal of Chemical Education*. **2010**, 87, 350-352.
99. X.-M. Chen, M.-L. Tong. *Accounts of Chemical Research*. **2007**, 40, 162-170.
100. J. Telser, R. S. Drago. *Inorganic Chemistry*. **1984**, 23, 3114-3120.
101. J. Telser, R. S. Drago. *Inorganic Chemistry*. **1985**, 24, 4765-4765.
102. W.-Z. Chen, F. A. Cotton, N. S. Dalal, C. A. Murillo, C. M. Ramsey, T. Ren, X. Wang. *Journal of the American Chemical Society*. **2005**, 127, 12691-12696.
103. M. Mikuriya, D. Yoshioka, M. Handa. *Coordination Chemistry Reviews*. **2006**, 250, 2194-2211.
104. G. M. Chiarella, F. A. Cotton, C. A. Murillo, K. Ventura, D. Villagrán, X. Wang. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, 136, 9580-9589.
105. F. D. Cukiernik, D. Luneau, J.-C. Marchon, P. Maldivi. *Inorganic Chemistry*. **1998**, 37, 3698-3704.
106. C. J. O'Connor. *Magnetochemistry—Advances in Theory and Experimentation in Progress in Inorganic Chemistry*: John Wiley & Sons, Inc.; **1982**. pp. 203-283.
107. F. A. Cotton, Y. Kim, T. Ren. *Polyhedron*. **1993**, 12, 607-611.
108. R. Jiménez-Aparicio, F. A. Urbanos, J. M. Arrieta. *Inorganic Chemistry*. **2001**, 40, 613-619.
109. F. A. Cotton, Y. Kim, T. Ren. *Inorganic Chemistry*. **1992**, 31, 2723-2726.
110. F. D. Cukiernik, A.-M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J.-C. Marchon. *Inorganica Chimica Acta*. **1994**, 215, 203-207.
111. M. A. Castro, A. E. Roitberg, F. D. Cukiernik. *Journal of Chemical Theory and Computation*. **2013**, 9, 2609-2616.
112. M. Handa, Y. Sayama, M. Mikuriya, R. Nukada, I. Hiromitsu, K. Kasuga. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1995**, 68, 1647-1653.
113. M. Handa, Y. Sayama, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga. *Chemical Letters*. **1999**, 453-454.
114. Y. Sayama, M. Handa, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **2003**, 76, 769-779.
115. M. Nishio, H. Miyasaka. *Inorganic Chemistry*. **2014**, 53, 4716-4723.
116. H. Miyasaka, Y. Asai, N. Motokawa, K. Kubo, M. Yamashita. *Inorganic Chemistry*. **2010**, 49, 9116-9118.
117. J.-C. Marchon, P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, D. Guillon, A. Skoulios, D. P. Strommen, P. Kathirgamanathan, H. J. Coles. *Philosophical Transactions A*. **1990**. pp.109-116.

118. P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, J.-C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios. *Chemical Physics Letters*. **1989**, 157, 552-555.
119. H. Miyasaka, R. Clerac, C. S. Campos-Fernández, K. R. Dunbar. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **2001**, 858-861.
120. M. Handa, D. Yoshioka, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. **2002**, 376, 257-262.
121. N. Motokawa, S. Matsunaga, S. Takaishi, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar. *Journal of the American Chemical Society*. **2010**, 132, 11943-11951.
122. H. Miyasaka, T. Morita, M. Yamashita. *Chemical Communications*. **2011**, 47, 271-273.
123. W. Kosaka, Y. Ishii, H. Miyasaka. *Polyhedron*. **2013**, 52, 1213-1218.
124. N. Motokawa, T. Oyama, S. Matsunaga, H. Miyasaka, K. Sugimoto, M. Yamashita, N. López, K. R. Dunbar. *Dalton Transactions*. **2008**, 4099-4102.
125. U. García-Couceiro, D. Olea, O. Castillo, A. Luque, P. Román, P. J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, F. Zamora. *Inorganic Chemistry*. **2005**, 44, 8343-8348.
126. D. Olea, S. S. Alexandre, P. Amo-Ochoa, A. Guijarro, F. de Jesús, J. M. Soler, P. J. de Pablo, F. Zamora, J. Gómez-Herrero. *Advanced Materials*. **2005**, 17, 1761-1765.
127. P. Amo-Ochoa, M. I. Rodríguez-Tapiador, O. Castillo, D. Olea, A. Guijarro, S. S. Alexandre, J. Gómez-Herrero, F. Zamora. *Inorganic Chemistry*. **2006**, 45, 7642-7650.
128. D. Olea, R. González-Prieto, J. L. Priego, M. C. Barral, P. J. de Pablo, M. R. Torres, J. Gómez-Herrero, R. Jiménez-Aparicio, F. Zamora. *Chemical Communications*. **2007**, 1591-1593.
129. R. González-Prieto. Tesis doctoral: Compuestos Dinucleares de Rutenio: Propiedades, Tipos de Ordenamiento y Aplicaciones como Materiales Moleculares. Madrid: Universidad Complutense; **2005**.
130. M. M. Green, H. Ringsdorf, J. Wagner, R. Wüstefeld. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1990**, 29, 1478-1481.
131. R. H. Cayton, M. H. Chisholm, F. D. Darrington. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1990**, 29, 1481-1483.
132. T. Bottazzi, F. Cecchi, A. Zelcer, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, F. D. Cukiernik. *Journal of Coordination Chemistry*. **2013**, 66, 3380-3390.
133. R. Kuwahara, S. Fujikawa, K. Kuroiwa, N. Kimizuka. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**, 134, 1192-1199.
134. M. A. Castro, A. E. Roitberg, F. D. Cukiernik. *Journal of Computational Chemistry*. **2013**, 34, 1283-1290.
135. Keepler. *Progress in Clinical Biochemistry and Medicine*. **1989**, 10, 41-69.
136. M. A. S. Aquino. *Anticancer Research*. **2002**, 22, 889-892.
137. G. Ribeiro, M. Benadiba, A. Colquhoun, D. Silva. *Polyhedron*. **2008**, 27, 1131 - 1137.
138. J. A. Miyake, M. Benadiba, G. Ribeiro, D. de Oliveira Silva, A. Colquhoun. *Anticancer Research*. **2014**, 34, 1901-1911.
139. J. A. Miyake, M. Benadiba, A. Colquhoun. *Lipids in Health and Disease*. **2009**, 8:8.
140. G. Ribeiro, M. Benadiba, D. de Oliveira Silva, A. Colquhoun. *Cell Biochemistry and Function*. **2010**, 28, 15-23.

141. L. Messori, T. Marzo, R. N. F. Sanches, R. Hanif Ur, D. de Oliveira Silva, A. Merlino. *Angewandte Chemie International Edition*. **2014**, 53, 6172-6175.
142. R. L. Silva, R. Santos, R. van Eldik, D. de Oliveira Silva. *Dalton Transactions*. **2013**, 42, 16796-16805.
143. R. L. Silva, R. Santos, A. Bergamo, G. Sava, D. de Oliveira Silva. *Polyhedron*. **2012**, 42, 175-181.
144. A. J. Lindsay, G. McDermott, G. Wilkinson. *Polyhedron*. **1988**, 7, 1239-1242.
145. S. Cenini, G. Cravotto, G. B. Giovenzana, G. Palmisano, A. Penoni, S. Tollari. *Tetrahedron Letters*. **2002**, 43, 3637-3640.
146. D. J. Thompson, J. E. Barker Paredes, L. Villalobos, M. Ciclosi, R. J. Elsbey, B. Liu, P. E. Fanwick, T. Ren. *Inorganica Chimica Acta*. **2015**, 424, 150-155.
147. L. Villalobos, J. E. Barker Paredes, Z. Cao, T. Ren. *Inorganic Chemistry*. **2013**, 52, 12545-12552.
148. M. E. Harvey, D. G. Musaev, J. Du Bois. *Journal of the American Chemical Society*. **2011**, 133, 17207-17216.
149. S. Takamizawa, E. Nakata, T. Saito, T. Okamura, N. Ueyama. *Inorganic Chemistry Communications*. **2003**, 6, 1239-1243.
150. S. Takamizawa, K. Yamaguchi, W. Mori. *Inorganic Chemistry Communications*. **1998**, 1, 177-178.
151. W. Kosaka, K. Yamagishi, A. Hori, H. Sato, R. Matsuda, S. Kitagawa, M. Takata, H. Miyasaka. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, 135, 18469-18480.
152. G. Ribeiro, F. M. Vichi, D. de Oliveira Silva. *Journal of Molecular Structure*. **2008**, 890, 209-214.
153. J. E. Barker, T. Ren. *Inorganic Chemistry*. **2008**, 47, 2264-2266.
154. W. Mori, S. Takamizawa. *Journal of Solid State Chemistry*. **2000**, 152, 120-129.
155. J. Perles. Tesis doctoral: Polímeros organo-inorgánicos de tierras raras con propiedades catalíticas y de sorción. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas; **2008**.
156. F. A. Urbanos. Programa MASAS. 3.1. ed. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid; **2002**.
157. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, E. C. Royer, F. A. Urbanos. *Inorganica Chimica Acta*. **1998**, 277, 76-82.
158. P. R. Edgington, P. McCabe, C. F. Macrae, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*: Blackwell Publishing Ltd; **2006**. pp. 453-457.
159. H. M. Rietveld. *Acta Crystallographica Section A*. **1967**, 22, 151-152.
160. H. M. Rietveld. *Journal of Applied Crystallography*. **1969**, 2, 65-71.
161. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery. *Journal of Computational Chemistry*. **1993**, 14, 1347-1363.
162. F. A. Cotton, L. Labella, M. Shang. *Inorganic Chemistry*. **1992**, 31, 2385-2389.
163. A. Hirsch. *Angewandte Chemie International Edition*. **2002**, 41, 1853-1859.

164. R. K. Saini, I. W. Chiang, H. Peng, R. E. Smalley, W. E. Billups, R. H. Hauge, J. L. Margrave. *Journal of the American Chemical Society*. **2003**, 125, 3617-3621.
165. S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, J. E. Herrera. *Macromolecules*. **2004**, 37, 752-757.
166. Y. Li, D. Yang, A. Adronov, Y. Gao, X. Luo, H. Li. *Macromolecules*. **2012**, 45, 4698-4706.
167. M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, D. Pérez-Quintanilla, J. L. Priego, E. C. Royer, M. R. Torres, F. A. Urbanos. *Inorganic Chemistry*. **2000**, 39, 65-70.
168. M. C. Barral, R. González-Prieto, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2004**, 4491-4501.
169. V. M. Miskowski, T. M. Loehr, H. B. Gray. *Inorganic Chemistry*. **1987**, 26, 1098-1108.
170. V. M. Miskowski, H. B. Gray. *Inorganic Chemistry*. **1988**, 27, 2501-2506.
171. V. M. Miskowski, M. D. Hopkins, J. R. Winkler, H. B. Gray. *Inorganic Structure and Spectroscopy*, New York, NY, USA, John Wiley and Sons, **1999**.
172. R. J. H. Clark, M. L. Franks. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1976**, 1825-1828.
173. R. J. H. Clark, L. T. H. Ferris. *Inorganic Chemistry*. **1981**, 20, 2759-2766.
174. M. A. Castro, A. E. Roitberg, F. D. Cukiernik. *Inorganic Chemistry*. **2008**, 47, 4682-4690.
175. P. Sarkhel, S. Sarker, A. Gupta, R. Poddar. *Transition Met Chem*. **1996**, 21, 250-253.
176. W. S. Sheldrick, M. Mintert. *Inorganica Chimica Acta*. **1994**, 219, 23-29.
177. F. A. Cotton, L. M. Daniels, P. A. Kibala, M. Matusz, W. J. Roth, W. Schwotzer, W. Wenning, Z. Bianxiao. *Inorganica Chimica Acta*. **1994**, 215, 9-15.
178. F. A. Cotton, L. R. Falvello, T. Ren, K. Vidyasagar. *Inorganica Chimica Acta*. **1992**, 194, 163-170.
179. A. Cogne, E. Belorizky, J. Laugier, P. Rey. *Inorganic Chemistry*. **1994**, 33, 3364-3369.
180. E. J. Beck, K. D. Drysdale, L. K. Thompson, L. Li, C. A. Murphy, M. A. S. Aquino. *Inorganica Chimica Acta*. **1998**, 279, 121-125.
181. A. D. S. Banerjee, A. A. Karande, A. R. Chakravarty. *Proceedings of the Indian National Science Academy*. **1986**, 52A, 749-763.
182. G. Arribas, M. C. Barral, R. González-Prieto, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos. *Inorganic Chemistry*. **2005**, 44, 5770-5777.
183. T.-B. Lu, R. L. Luck. *Acta Crystallographica Section C*. **2002**, 58, m152-m154.
184. E. Y. Fursova, V. I. Ovcharenko, A. S. Bogomyakov, G. V. Romanenko. *Journal of Structural Chemistry*. **2013**, 54, 164-167.
185. N. F. O'Rourke, M. Ronaldson, T. S. Cameron, R. Wang, M. A. S. Aquino. *Journal of Molecular Structure*. **2013**, 1052, 17-23.
186. K. Nakamoto. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2nd Revised edition, **1970**.
187. G. M. Leskowitz, N. Ghaderi, R. A. Olsen, K. Pederson, M. E. Hatcher, L. J. Mueller. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2005**, 109, 1152-1158.

188. T. Dorn, K. M. Fromm, C. Janiak. *Australian Journal of Chemistry*. **2006**, 59, 22-25.
189. A. Vertova, I. Cucchi, P. Fermo, F. Porta, D. M. Proserpio, S. Rondinini. *Electrochimica Acta*. **2007**, 52, 2603-2611.
190. P. Klüfers, A. Zangl. *Acta Crystallographica Section E*. **2007**, 63, m3088-m3088.
191. V. N. Nesterov, W. Khan, A. E. Rangel, B. W. Smucker. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. **2012**, 68, m1193-m1193.
192. W. T. Wong, T. C. Lau. *Acta Crystallographica Section C*. **1994**, 50, 1406-1407.
193. M. Ke, C. Sishta, B. R. James, D. Dolphin, J. W. Sparapany, J. A. Ibers. *Inorganic Chemistry*. **1991**, 30, 4766-4771.
194. X.-L. Wu, R.-F. Ye, A.-Q. Jia, Q. Chen, Q.-F. Zhang. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. **2013**, 69, m105-m105.
195. M. C. Barral, R. González-Prieto, S. Herrero, R. Jiménez-Aparicio, J. Priego, E. C. Royer, M. Torres, F. Urbanos, F. Zamora. *Journal of Cluster Science*. **2008**, 19, 219-230.
196. C. T. White, T. N. Todorov. *Nature*. **1998**, 393, 240-242.
197. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio. *Nature*. **1996**, 382, 54-56.
198. A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai. *Nature*. **2003**, 424, 654-657.
199. A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. McIntyre, P. McEuen, M. Lundstrom, H. Dai. *Nature Materials*. **2002**, 1, 241-246.
200. S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, P. Avouris. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. **2002**, 20, 2798-2801.
201. M. Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, L. Forró. *Applied Physics Letters*. **2001**, 78, 1291-1293.
202. J. Zhao, R.-H. Xie. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2003**, 3, 459-478.
203. Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang. *Accounts of Chemical Research*. **2002**, 35, 1096-1104.
204. L. Meng, C. Fu, Q. Lu. *Progress in Natural Science*. **2009**, 19, 801-810.
205. O. Kozachuk, K. Yusenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R. A. Fischer. *Chemical Communications*. **2011**, 47, 8509-8511.
206. H. Noei, O. Kozachuk, S. Amirjalayer, S. Bureekaew, M. Kauer, R. Schmid, B. Marler, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2013**, 117, 5658-5666.
207. S. Pookpanratana, I. Savchenko, S. N. Natoli, S. P. Cummings, L. J. Richter, J. W. F. Robertson, C. A. Richter, T. Ren, C. A. Hacker. *Langmuir*. **2014**, 30, 10280-10289.
208. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets. Mesoscopic Physics and Nanotechnology*. , Gran Bretaña, Oxford University Press, **2006**.
209. J. W. Sharples, D. Collison, E. J. L. McInnes, J. Schnack, E. Palacios, M. Evangelisti. *Nature Communications*. **2014**, 5.
210. G. A. Craig, M. Murrie. *Chemical Society Reviews*. **2015**, 44, 2135-2147.
211. Y.-Y. Jia, Z.-G. Chang, J.-H. Yang, B. Liu. *Inorganica Chimica Acta*. **2015**, 424, 162-166.

212. D. Wang, B. Liu, J. Jin, X.-M. Liu, Y.-Y. Jia, G.-L. Xue. *Inorganic Chemistry Communications*. **2013**, 33, 138-141.
213. B. Liu, Y.-Y. Jia, H.-Q. Yang, J.-H. Yang, G.-L. Xue. *Dalton Transactions*. **2013**, 42, 16742-16748.
214. B. Liu, Y.-Y. Jia, J. Jin, X.-M. Liu, D. Wang, G.-L. Xue. *Dalton Transactions*. **2013**, 42, 10208-10213.
215. Y.-Y. Jia, B. Liu, X.-M. Liu, J.-H. Yang. *CrystEngComm*. **2013**, 15, 7936-7942.
216. B. Liu, D. Wang, J. Jin, Y.-Y. Jia, X.-M. Liu, G.-L. Xue. *CrystEngComm*. **2013**, 15, 5726-5734.
217. B. Liu, Y.-Y. Jia, J. Jin, X.-M. Liu, G.-L. Xue. *CrystEngComm*. **2013**, 15, 4280-4287.
218. J.-H. Her, B. S. Kennon, W. W. Shum, P. W. Stephens, J. S. Miller. *Inorganica Chimica Acta*. **2008**, 361, 3462-3464.
219. B. S. Kennon, J. S. Miller. *Inorganic Chemistry*. **2010**, 49, 5542-5545.
220. B. S. Kennon, J.-H. Her, P. W. Stephens, J. S. Miller. *Inorganic Chemistry*. **2009**, 48, 6117-6123.
221. B. S. Kennon, J.-H. Her, P. W. Stephens, W. W. Shum, J. S. Miller. *Inorganic Chemistry*. **2007**, 46, 9033-9035.
222. B. Liu, J. Jin, X.-M. Liu, H.-M. Hu, T. Ding, N. Zhang, Y.-Y. Jia, G.-L. Xue. *Dalton Transactions*. **2012**, 41, 4748-4750.
223. X.-F. Hou, Y.-Y. Jia, J.-H. Yang, Z. Cao, B. Liu. *Dalton Transactions*. **2014**, 43, 13316-13324.
224. G.-H. Wu, J. Jin, Y.-Y. Jia, J.-H. Yang, B. Liu. *Inorganic Chemistry Communications*. **2014**, 50, 58-61.

VIII. ANEXOS

A. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla 8.1. Datos cristalográficos y de refinamiento de **1**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₈ Cl O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	778,13
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> / Å	17,9970(14)
<i>b</i> / Å	13,7574(10)
<i>c</i> / Å	7,4478(6)
α / °	90,0
β / °	107,9600(10)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3065,93(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,686
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,122
Reflexiones recogidas	14399
Reflexiones independientes	3817 [R(int)=0,0263]
Bondad del ajuste en F^2	1,072
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0222
wR_2 (todos los datos)	0,0549

Longitudes de enlace (Å) de **1**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2874(3)
Ru(1)-Cl(1)	2,5590(4)
Ru(1)-O(1)	2,019(1)
Ru(1)-O(2)	2,011(1)
Ru(1)-O(3)	2,012(1)
Ru(1)-O(4)	2,024(1)

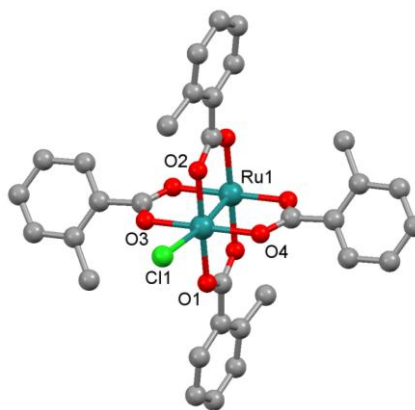
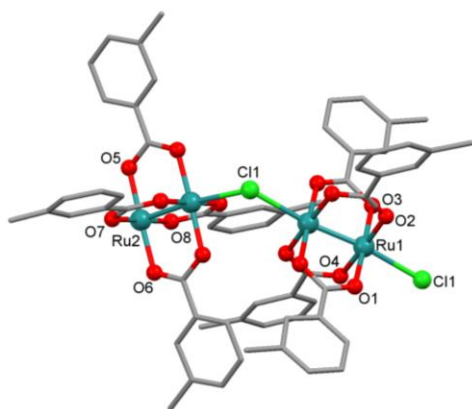


Figura 8.1. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**1**).

Tabla 8.2. Datos cristalográficos y de refinamiento de **2**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₈ Cl O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	778,13
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	12,817(2)
<i>b</i> / Å	11,084(2)
<i>c</i> / Å	14,928(1)
α / °	90,0
β / °	98,277(3)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3071,3(1)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,683
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,121
Reflexiones recogidas	28138
Reflexiones independientes	7495 [R(int)=0,2025]
Bondad del ajuste en F^2	1,145
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0985
wR_2 (todos los datos)	0,3155

Figura 8.2. Estructura cristalina de [Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-*m*-Me)₄]_n (**2**).Longitudes de enlace (Å) de **2**.

Ru(1)-Ru(1)	2,286(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,562(4)
Ru(1)-O(1)	2,000(9)
Ru(1)-O(2)	2,015(8)
Ru(1)-O(3)	2,018(9)
Ru(1)-O(4)	1,984(9)
Ru(2)-Ru(2)	2,289(2)
Ru(2)-Cl(1)	2,588(4)
Ru(2)-O(5)	2,022(9)
Ru(2)-O(6)	2,03(1)
Ru(2)-O(7)	2,011(9)
Ru(2)-O(8)	2,027(9)

Tabla 8.3. Datos cristalográficos y de refinamiento de **3**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₈ Cl O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	778,13
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	27,433(2)
b / Å	10,1585(7)
c / Å	12,800(5)
α / °	90,0
β / °	113,604(2)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3245,7(4)
Z	4
ρ _{calculada} / g·cm ⁻³	1,592
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,060
Reflexiones recogidas	14855
Reflexiones independientes	3953 [R(int)=0,0294]
Bondad del ajuste en F ²	1,121
R ₁ (reflexiones obs) [I>2σ(I)]	0,0308
wR ₂ (todos los datos)	0,0859

Longitudes de enlace (Å) de **3**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2906(4)
Ru(1)-Cl(1)	2,5400(6)
Ru(1)-O(1)	2,025(2)
Ru(1)-O(2)	2,026(2)
Ru(1)-O(3)	2,025(2)
Ru(1)-O(4)	2,012(2)

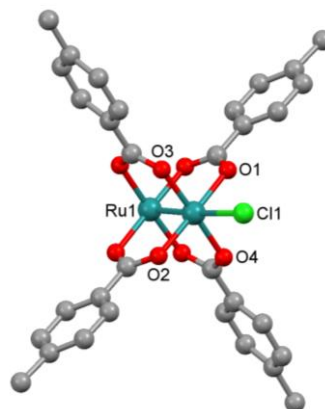
Figura 8.3. Estructura cristalina de [Ru₂Cl(μ-O₂CC₆H₄-p-Me)₄]_n (**3**).

Tabla 8.4. Datos cristalográficos y de refinamiento de **4b**.

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₃ Cl O ₁₂ Ru ₂
Peso fórmula	871,19
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	8,6893(9)
<i>b</i> / Å	14,4399(15)
<i>c</i> / Å	14,5070(16)
α / °	84,308(2)
β / °	79,522(2)
γ / °	80,622(2)
Volumen / Å ³	1761,4(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,643
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,995
Reflexiones recogidas	13207
Reflexiones independientes	6018
Bondad del ajuste en F^2	0,992
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0544
wR_2 (todos los datos)	0,1975

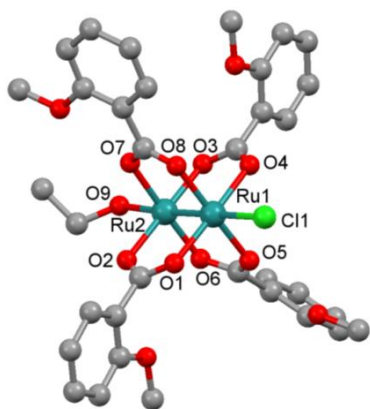


Figura 8.4. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{EtOH})]$ (**4b**).

Longitudes de enlace (Å) de **4b**.

Ru(1)-Ru(2)	2,2830(7)
Ru(1)-Cl(1)	2,512(2)
Ru(1)-O(1)	2,040(4)
Ru(1)-O(4)	2,027(4)
Ru(1)-O(5)	2,030(5)
Ru(1)-O(8)	2,019(5)
Ru(2)-O(9)	2,287(8)
Ru(2)-O(2)	2,021(4)
Ru(2)-O(3)	2,019(4)
Ru(2)-O(6)	2,000(5)
Ru(2)-O(7)	2,018(5)

Tabla 8.5. Datos cristalográficos y de refinamiento de **4c**.

Fórmula empírica	C33 H31 Cl O13 Ru2
Peso fórmula	1746,34
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10,5091(13)
<i>b</i> / Å	10,6029(13)
<i>c</i> / Å	15,938(2)
α / °	85,170(2)
β / °	75,587(2)
γ / °	84,125(2)
Volumen / Å ³	1707,8(4)
<i>Z</i>	1
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,698
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,028
Reflexiones recogidas	12851
Reflexiones independientes	5837
Bondad del ajuste en F^2	0,996
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0388
wR_2 (todos los datos)	0,0978

Longitudes de enlace (Å) de **4c**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2949(5)
Ru(1)-Cl(1)	2,550(1)
Ru(1)-O(1)	2,028(3)
Ru(1)-O(2)	2,018(3)
Ru(1)-O(3)	2,032(3)
Ru(1)-O(4)	2,031(3)

Ru(2)-Ru(2)	2,2949(5)
Ru(2)-O(11)	2,296(3)
Ru(2)-O(7)	2,005(3)
Ru(2)-O(8)	2,021(3)
Ru(2)-O(9)	2,012(3)
Ru(2)-O(10)	2,005(3)

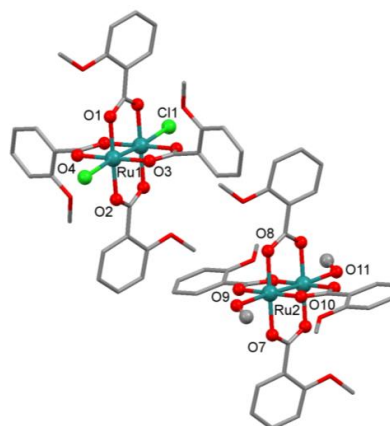
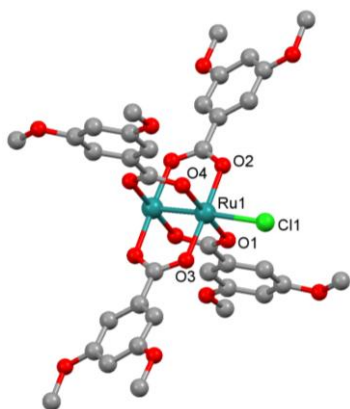


Figura 8.5. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]$ (**4c**).

Tabla 8.6. Datos cristalográficos y de refinamiento de **7**.

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₃₆ O ₁₆ Cl Ru ₂
Peso fórmula	962,24
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	23,187(3)
<i>b</i> / Å	12,8452(18)
<i>c</i> / Å	13,1625(19)
α / °	90
β / °	110,379(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3675,0(9)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,739
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,0970
Reflexiones recogidas	13717
Reflexiones independientes	3228
Bondad del ajuste en F^2	0,998
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0527
wR_2 (todos los datos)	0,1564

Longitudes de enlace (Å) de **7**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2847(8)
Ru(1)-Cl(1)	2,563(1)
Ru(1)-O(1)	2,019(4)
Ru(1)-O(2)	2,013(4)
Ru(1)-O(3)	2,026(5)
Ru(1)-O(4)	2,022(4)

Figura 8.6. Estructura cristalina de [Ru₂Cl(μ -O₂CC₆H₃-3,5-(OMe)₂)₄]_n (**7**).

Tabla 8.7. Datos cristalográficos y de refinamiento de **8**.

Fórmula empírica	C40 H44 Cl O20 Ru2
Peso fórmula	1082,34
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbcn</i>
$a / \text{Å}$	30,369(4)
$b / \text{Å}$	12,8816(15)
$c / \text{Å}$	23,898(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / Å^3	9348,9(19)
Z	8
$\rho_{\text{calculada}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,538
Coefficiente de absorción, μ / mm^{-1}	0,778
Reflexiones recogidas	67660
Reflexiones independientes	8248
Bondad del ajuste en F^2	0,997
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0599
wR_2 (todos los datos)	0,1456

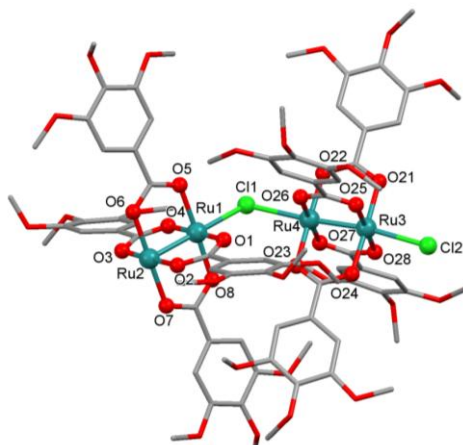


Figura 8.7. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OMe)}_3)_4]_n$ (**8**).

Longitudes de enlace (Å) de **8**.

Ru(1)-Ru(2)	2,293(1)	Ru(3)-Ru(4)	2,292(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,563(3)	Ru(3)-Cl(2)	2,572(3)
Ru(1)-O(1)	2,024(6)	Ru(3)-O(21)	2,027(9)
Ru(1)-O(4)	2,004(6)	Ru(3)-O(24)	2,007(6)
Ru(1)-O(5)	2,039(7)	Ru(3)-O(25)	2,034(7)
Ru(1)-O(8)	1,997(7)	Ru(3)-O(28)	2,004(7)
Ru(2)-Cl(2)	2,552(3)	Ru(4)-Cl(1)	2,553(3)
Ru(2)-O(2)	1,998(6)	Ru(4)-O(22)	2,010(6)
Ru(2)-O(3)	2,023(6)	Ru(4)-O(23)	2,020(6)
Ru(2)-O(6)	1,988(7)	Ru(4)-O(26)	1,982(8)
Ru(2)-O(7)	2,025(7)	Ru(4)-O(27)	2,028(7)

Tabla 8.8. Datos cristalográficos y de refinamiento de **10**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₈ Br O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	822,59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	18,773(1)
<i>b</i> / Å	13,5213(9)
<i>c</i> / Å	13,1634(8)
α / °	90
β / °	109,159(1)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3156,3(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,731
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,272
Reflexiones recogidas	12858
Reflexiones independientes	3096
Bondad del ajuste en F^2	0,995
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0263
wR_2 (todos los datos)	0,0572

Longitudes de enlace (Å) de **10**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2938(4)
Ru(1)-Br(1)	2,6910(4)
Ru(1)-O(1)	2,019(2)
Ru(1)-O(2)	2,020(2)
Ru(1)-O(3)	2,020(2)
Ru(1)-O(4)	2,025(2)

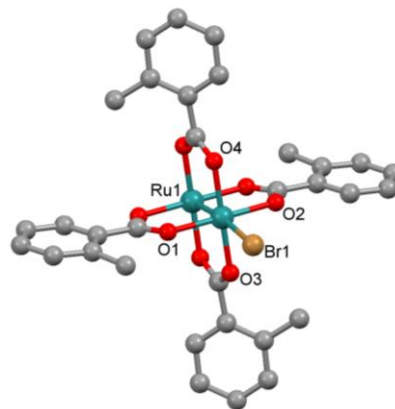
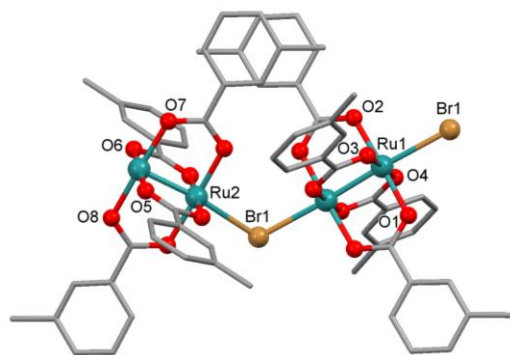


Figura 8.8. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**10**).

Tabla 8.9. Datos cristalográficos y de refinamiento de **11**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₈ Br O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	822,59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	13,0936(4)
<i>b</i> / Å	11,1271(4)
<i>c</i> / Å	21,8306(7)
α / °	90
β / °	98,071(3)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3149,1(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,735
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,277
Reflexiones recogidas	15156
Reflexiones independientes	6181
Bondad del ajuste en F^2	0,0993
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0445
wR_2 (todos los datos)	0,1206

Figura 8.9. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**11**).Longitudes de enlace (Å) de **11**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2886(6)
Ru(1)-Br(1)	2,6815(7)
Ru(1)-O(1)	2,014(3)
Ru(1)-O(2)	2,025(3)
Ru(1)-O(3)	2,021(4)
Ru(1)-O(4)	2,009(4)
Ru(2)-Ru(2)	2,2894(6)
Ru(2)-Br(1)	2,7030(7)
Ru(2)-O(5)	2,024(3)
Ru(2)-O(6)	2,013(3)
Ru(2)-O(7)	2,021(3)
Ru(2)-O(8)	2,025(3)

Tabla 8.10. Datos cristalográficos y de refinamiento de **12**.

Fórmula empírica	C32 H28 Br O8 Ru2
Peso fórmula	822,59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>I</i> 2/a
a / Å	12,9939(7)
b / Å	10,1996(5)
c / Å	24,830(2)
α / °	90
β / °	94,623(5)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3280,0(3)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,666
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,186
Reflexiones recogidas	8036
Reflexiones independientes	3217
Bondad del ajuste en F^2	0,997
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0406
wR_2 (todos los datos)	0,0851

Longitudes de enlace (Å) de **12**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2897(5)
Ru(1)-Br(1)	2,6630(5)
Ru(1)-O(1)	2,015(3)
Ru(1)-O(2)	2,006(3)
Ru(1)-O(3)	2,020(3)
Ru(1)-O(4)	2,023(3)

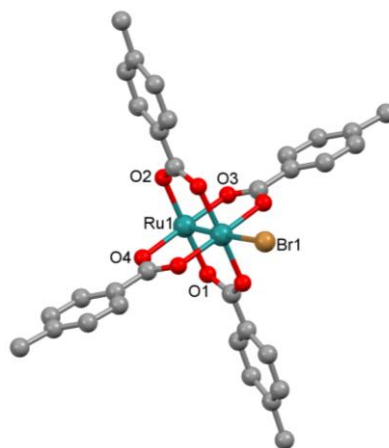
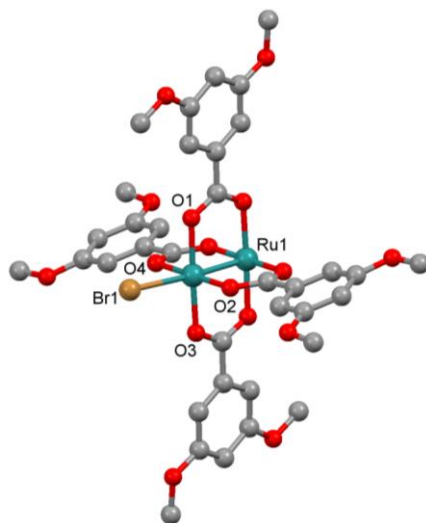


Figura 8.10. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**12**).

Tabla 8.11. Datos cristalográficos y de refinamiento de **13**.

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₃₆ Br O ₁₆ Ru ₂
Peso fórmula	1006,70
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	23,277(3)
<i>b</i> / Å	12,8620(14)
<i>c</i> / Å	13,2455(14)
α / °	90
β / °	110,633(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3711,2(7)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,802
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,966
Reflexiones recogidas	13572
Reflexiones independientes	3232
Bondad del ajuste en F^2	0,999
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0781
wR_2 (todos los datos)	0,2562

Longitudes de enlace (Å) de **13**.

Ru(1)-Ru(1)	2,290(1)
Ru(1)-Br(1)	2,602(2)
Ru(1)-O(1)	2,016(6)
Ru(1)-O(2)	2,006(8)
Ru(1)-O(3)	2,031(6)
Ru(1)-O(4)	2,029(9)

Figura 8.11. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**13**).

Tabla 8.12. Datos cristalográficos y de refinamiento de **14**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₂₈ I O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	869,58
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11,016(4)
<i>b</i> / Å	12,296(4)
<i>c</i> / Å	13,408(5)
α / °	65,663(7)
β / °	75,928(7)
γ / °	74,669(7)
Volumen / Å ³	1577,3(9)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,831
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,985
Reflexiones recogidas	12143
Reflexiones independientes	5400
Bondad del ajuste en F^2	0,996
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0511
wR_2 (todos los datos)	0,1167

Longitudes de enlace (Å) de **14**.

Ru(1)-Ru(1)	2,295(1)
Ru(1)-I(1)	2,893(1)
Ru(1)-O(1)	2,004(7)
Ru(1)-O(2)	2,005(7)
Ru(1)-O(3)	2,034(6)
Ru(1)-O(4)	2,014(6)
Ru(2)-Ru(2)	2,286(1)
Ru(2)-I(1)	2,895(1)
Ru(2)-O(5)	2,009(7)
Ru(2)-O(6)	2,017(7)
Ru(2)-O(7)	2,002(6)
Ru(2)-O(8)	2,029(6)

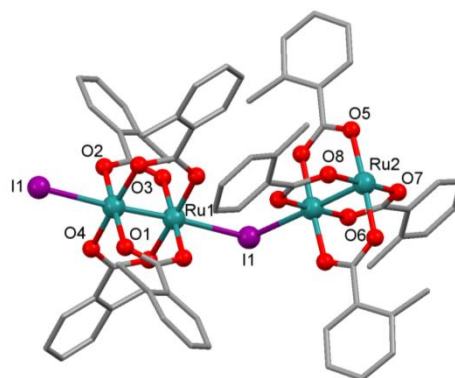
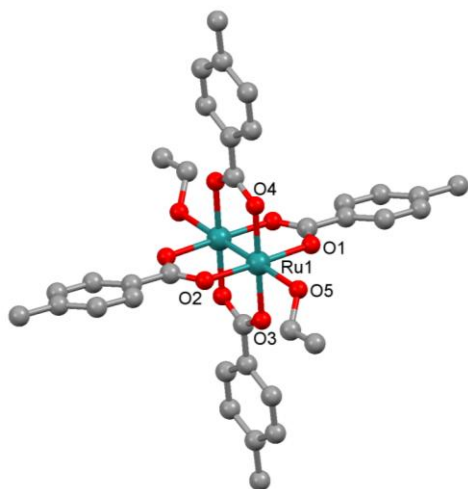


Figura 8.12. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**14**).

Tabla 8.13. Datos cristalográficos y de refinamiento de **18**.

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₃₈ O ₁₀ Ru ₂
Peso fórmula	832,80
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	6,6497(4)
<i>b</i> / Å	11,1818(7)
<i>c</i> / Å	12,6131(8)
α / °	92,649(5)
β / °	104,998(5)
γ / °	97,851(5)
Volumen / Å ³	894,15(9)
<i>Z</i>	1
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,547
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,899
Reflexiones recogidas	6358
Reflexiones independientes	3514
Bondad del ajuste en F^2	0,998
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0416
wR_2 (todos los datos)	0,0928

Longitudes de enlace (Å) de **18**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2576(5)
Ru(1)-O(5)	2,313(3)
Ru(1)-O(1)	2,052(2)
Ru(1)-O(2)	2,065(3)
Ru(1)-O(3)	2,066(3)
Ru(1)-O(4)	2,059(3)

Figura 8.13. Estructura cristalina de [Ru₂(μ-O₂CC₆H₄-*p*-Me)₄(EtOH)₂] (**18**).

Tabla 8.14. Datos cristalográficos y de refinamiento de **19**.

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₄ O ₁₄ Ru ₂
Peso fórmula	868,75
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11,0775(14)
<i>b</i> / Å	12,3946(15)
<i>c</i> / Å	14,3485(18)
α / °	105,062(2)
β / °	107,560(2)
γ / °	101,338(2)
Volumen / Å ³	1730,9(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,667
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,941
Reflexiones recogidas	13269
Reflexiones independientes	5924
Bondad del ajuste en F^2	0,998
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0322
wR_2 (todos los datos)	0,0791

Longitudes de enlace (Å) de **19**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2655(5)
Ru(1)-O(21)	2,438(3)
Ru(1)-O(1)	2,068(3)
Ru(1)-O(2)	2,074(4)
Ru(1)-O(3)	2,058(4)
Ru(1)-O(4)	2,072(4)

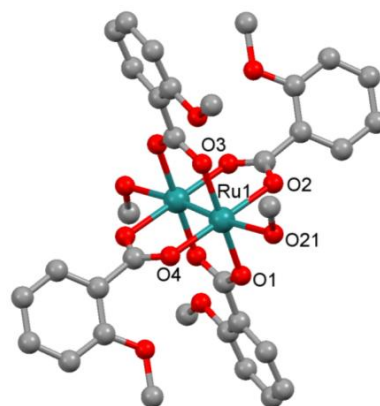
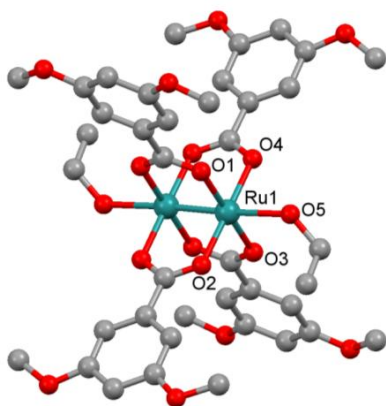


Figura 8.14. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-o-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (**19**).

Tabla 8.15. Datos cristalográficos y de refinamiento de **20**.

Fórmula empírica	C ₄₀ H ₄₆ O ₁₈ Ru ₂
Peso fórmula	1016,91
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	6,9849(7)
<i>b</i> / Å	12,2405(12)
<i>c</i> / Å	12,7536(13)
α / °	96,810(2)
β / °	94,543(2)
γ / °	94,681(2)
Volumen / Å ³	1074,75(19)
<i>Z</i>	1
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,571
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,777
Reflexiones recogidas	8207
Reflexiones independientes	3678
Bondad del ajuste en F^2	0,993
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0328
wR_2 (todos los datos)	0,0727



Longitudes de enlace (Å) de **20**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2627(4)
Ru(1)-O(5)	2,305(3)
Ru(1)-O(1)	2,061(2)
Ru(1)-O(2)	2,059(2)
Ru(1)-O(3)	2,063(2)
Ru(1)-O(4)	2,055(2)

Figura 8.15. Estructura cristalina de [Ru₂(μ -O₂CC₆H₃-3,5-(OMe)₂)₄(EtOH)₂] (**20**).

Tabla 8.16. Datos cristalográficos y de refinamiento de **21**.

Fórmula empírica	C ₆₈ H ₅₈ O ₁₂ Ru ₂
Peso fórmula	1269,28
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9,1375(2)
<i>b</i> / Å	18,2232(5)
<i>c</i> / Å	17,7988(5)
α / °	90
β / °	95,357(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	2950,82(14)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,429
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,575
Reflexiones recogidas	22862
Reflexiones independientes	5793
Bondad del ajuste en F^2	0,987
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0376
wR_2 (todos los datos)	0,1090

Longitudes de enlace (Å) de **21**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2669(3)
Ru(1)-O(5)	2,300(3)
Ru(1)-O(1)	2,060(2)
Ru(1)-O(2)	2,065(2)
Ru(1)-O(3)	2,064(2)
Ru(1)-O(4)	2,077(2)

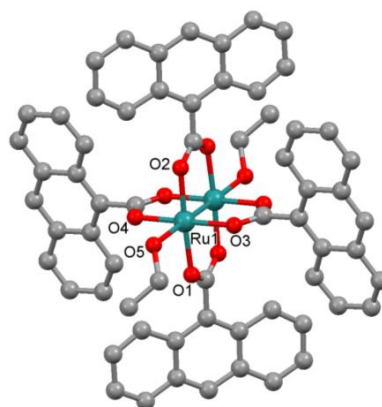
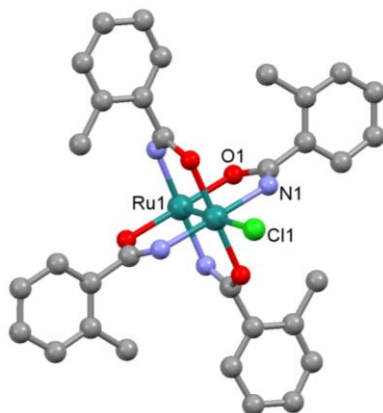


Figura 8.16. Estructura cristalina de [Ru₂(9-atac)₄(EtOH)₂] (**21**). Se ha eliminado la molécula de etanol de cristalización para mejorar su visualización.

Tabla 8.17. Datos cristalográficos y de refinamiento de **22**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Cl N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	774,21
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	<i>I</i> -4
<i>a</i> / Å	14,175(1)
<i>b</i> / Å	14,175(1)
<i>c</i> / Å	7,4478(6)
α / °	90,0
β / °	90,0
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	1496,5(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,718
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,143
Reflexiones recogidas	5927
Reflexiones independientes	1766
Bondad del ajuste en F^2	0,977
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0272
wR_2 (todos los datos)	0,0648

Longitudes de enlace (Å) de **22**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2946(3)
Ru(1)-Cl(1)	2,5731(2)
Ru(1)-O(1)	2,043(4)
Ru(1)-N(1)	2,050(5)

Figura 8.17. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-o-Me})_4]_n$ (**22**).

Tabla 8.18. Datos cristalográficos y de refinamiento de **23**.

Fórmula empírica	C ₃₃ H ₃₅ Cl N ₄ O _{4,5} Ru ₂
Peso fórmula	797,24
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> - 1
<i>a</i> / Å	10,994(1)
<i>b</i> / Å	12,830(1)
<i>c</i> / Å	14,928(1)
α / °	113,153(2)
β / °	93,252(2)
γ / °	110,417(2)
Volumen / Å ³	1767,9(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,498
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,971
Reflexiones recogidas	16550
Reflexiones independientes	8043
Bondad del ajuste en F^2	1,026
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0524
wR_2 (todos los datos)	0,1698

Longitudes de enlace (Å) de **23**.

Ru(1)-Ru(1)	2,295(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,597(2)
Ru(1)-O(1)	2,039(3)
Ru(1)-O(2)	2,043(5)
Ru(1)-N(1)	2,019(4)
Ru(1)-N(2)	2,022(6)

Ru(2)-Ru(2)	2,2918(8)
Ru(2)-Cl(1)	2,563(2)
Ru(2)-O(3)	2,047(5)
Ru(2)-O(4)	2,047(5)
Ru(2)-N(3)	2,028(6)
Ru(2)-N(4)	2,026(6)

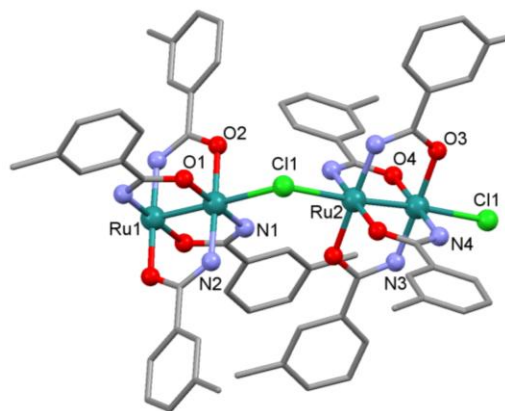
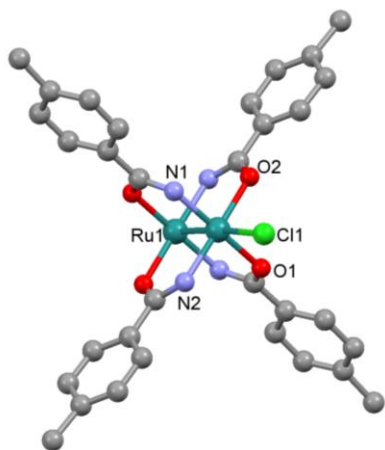


Figura 8.18. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**23**). El etanol de cristalización se ha omitido por claridad.

Tabla 8.19. Datos cristalográficos y de refinamiento de **24**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Cl N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	774,21
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	27,073(2)
b / Å	10,399(5)
c / Å	12,800(5)
α / °	90,0
β / °	113,26(6)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3311,3
Z	4
ρ _{calculada} / g·cm ⁻³	1,553
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,034
Reflexiones recogidas	14834
Reflexiones independientes	3963
Bondad del ajuste en F ²	0,997
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0605
wR ₂ (todos los datos)	0,1910

Longitudes de enlace (Å) de **24**.

Ru(1)-Ru(1)	2,297(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,562(2)
Ru(1)-O(1)	2,036(6)
Ru(1)-O(2)	2,042(5)
Ru(1)-N(1)	2,017(6)
Ru(1)-N(2)	2,040(5)

Figura 8.19. Estructura cristalina de [Ru₂Cl(μ-NHOCC₆H₄-*p*-Me)₄]_n (**24**).

Tabla 8.20. Datos cristalográficos y de refinamiento de **25**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Cl N ₄ O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	838,21
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	22,134(3)
b / Å	11,1265(17)
c / Å	13,328(2)
α / °	90
β / °	111,019(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3064,0(8)
Z	4
ρ _{calculada} / g·cm ⁻³	1,817
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,134
Reflexiones recogidas	11227
Reflexiones independientes	2700
Bondad del ajuste en F ²	0,998
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0728
wR ₂ (todos los datos)	0,2643

Longitudes de enlace (Å) de **25**.

Ru(1)-Ru(1)	2,294(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,617(2)
Ru(1)-O(1)	2,042(8)
Ru(1)-O(3)	2,020(9)
Ru(1)-N(1)	2,01(1)
Ru(1)-N(2)	2,049(6)

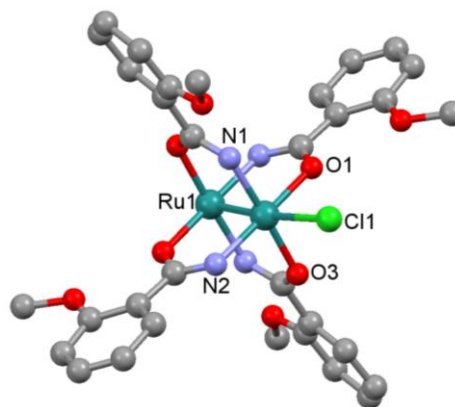
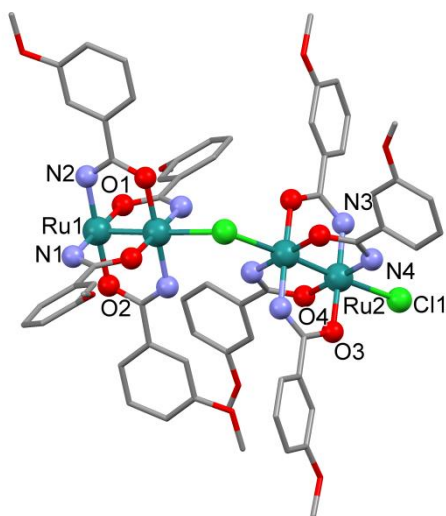


Figura 8.20. Estructura cristalina de [Ru₂Cl(μ-NHOCC₆H₄-*o*-OMe)₄]_n (**25**).

Tabla 8.21. Datos cristalográficos y de refinamiento de **26**.

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₂ Cl N ₄ O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	838,21
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11,6753(9)
<i>b</i> / Å	12,8166(9)
<i>c</i> / Å	12,9349(10)
α / °	72,7430(10)
β / °	65,5960(10)
γ / °	83,8670(10)
Volumen / Å ³	1683,0(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,654
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,032
Reflexiones recogidas	12711
Reflexiones independientes	5751
Bondad del ajuste en F^2	0,995
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0588
wR_2 (todos los datos)	0,2125

Figura 8.21. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**26**).Longitudes de enlace (Å) de **26**.

Ru(1)-Ru(1)	2,298(1)
Ru(1)-Cl(1)	2,574(1)
Ru(1)-O(1)	2,040(5)
Ru(1)-O(2)	2,042(5)
Ru(1)-N(1)	2,036(5)
Ru(1)-N(2)	2,046(4)
Ru(2)-Ru(2)	2,3006(9)
Ru(2)-Cl(1)	2,598(1)
Ru(2)-O(3)	2,051(4)
Ru(2)-O(4)	2,045(4)
Ru(2)-N(3)	2,030(4)
Ru(2)-N(4)	2,022(5)

Tabla 8.22. Datos cristalográficos y de refinamiento de **28**.

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₄₀ Cl N ₄ O ₁₂ Ru ₂
Peso fórmula	958,31
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> / Å	23,6020(5)
<i>b</i> / Å	12,9621(2)
<i>c</i> / Å	13,2114(3)
α / °	90
β / °	111,009(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3773,10(13)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,687
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,940
Reflexiones recogidas	14838
Reflexiones independientes	3710
Bondad del ajuste en F^2	1,057
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0382
wR_2 (todos los datos)	0,1106

Longitudes de enlace (Å) de **28**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2946(3)
Ru(1)-Cl(1)	2,5731(2)
Ru(1)-O(1)	2,043(4)
Ru(1)-O(2)	2,043(4)
Ru(1)-N(1)	2,050(5)
Ru(1)-N(2)	2,050(5)

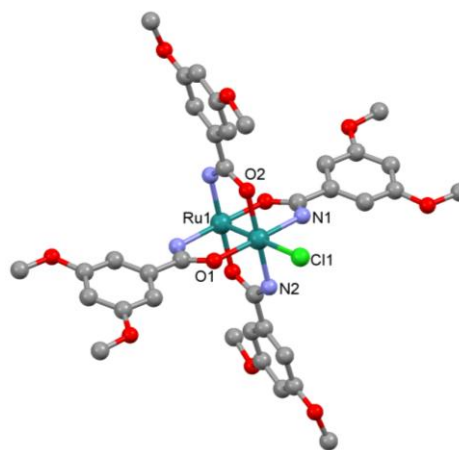
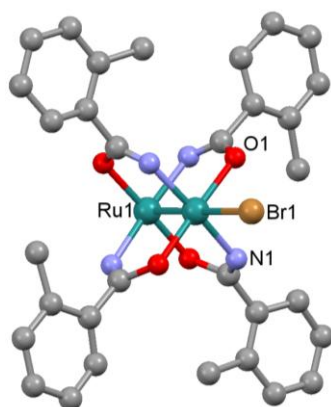


Figura 8.22. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**28**).

Tabla 8.23. Datos cristalográficos y de refinamiento de **29**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Br N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	818,67
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	<i>I</i> -4/m
<i>a</i> / Å	14,203(2)
<i>b</i> / Å	14,203(2)
<i>c</i> / Å	7,6293(13)
α / °	90,0
β / °	90,0
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	1539,1(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,767
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,323
Reflexiones recogidas	6945
Reflexiones independientes	916
Bondad del ajuste en F^2	0,992
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0323
wR_2 (todos los datos)	0,1023

Longitudes de enlace (Å) de **29**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2975(6)
Ru(1)-Br(1)	2,6624(4)
Ru(1)-O(1)	2,037(9)
Ru(1)-N(1)	2,06(1)

Figura 8.23. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**29**).

Tabla 8.24. Datos cristalográficos y de refinamiento de **30**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Br N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	818,67
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	13,092(2)
<i>b</i> / Å	11,138(2)
<i>c</i> / Å	22,418(5)
α / °	90,0
β / °	97,86(3)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3235,8(11)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,680
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,210
Reflexiones recogidas	23913
Reflexiones independientes	5699
Bondad del ajuste en F^2	1,010
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0966
wR_2 (todos los datos)	0,3303

Longitudes de enlace (Å) de **30**.

Ru(1)-Ru(1)	2,291(2)
Ru(1)-Br(1)	2,696(2)
Ru(1)-O(1)	2,03(1)
Ru(1)-O(2)	2,04(1)
Ru(1)-N(1)	2,02(1)
Ru(1)-N(2)	2,01(1)
<hr/>	
Ru(2)-Ru(2)	2,286(2)
Ru(2)-Br(1)	2,721(2)
Ru(2)-O(3)	2,08(1)
Ru(2)-O(4)	2,043(9)
Ru(2)-N(3)	2,03(1)
Ru(2)-N(4)	2,01(1)

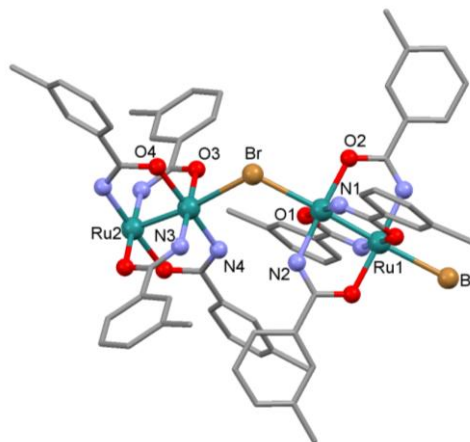
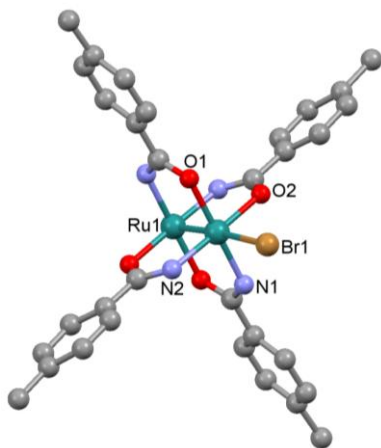


Figura 8.24. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**30**).

Tabla 8.25. Datos cristalográficos y de refinamiento de **31**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Br N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	818,67
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	29,942(6)
b / Å	10,424(2)
c / Å	13,010(2)
α / °	90,0
β / °	113,32(3)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3355,4(12)
Z	4
ρ _{calculada} / g·cm ⁻³	1,621
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,131
Reflexiones recogidas	14504
Reflexiones independientes	3669
Bondad del ajuste en F ²	0,999
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0441
wR ₂ (todos los datos)	0,1659

Longitudes de enlace (Å) de **31**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2963(6)
Ru(1)-Br(1)	2,6800(6)
Ru(1)-O(1)	2,050(3)
Ru(1)-O(2)	2,040(4)
Ru(1)-N(1)	2,031(4)
Ru(1)-N(2)	2,022(4)

Figura 8.25. Estructura cristalina de [Ru₂Br(μ-NHOCC₆H₄-*p*-Me)₄]_n (**31**).

Tabla 8.26. Datos cristalográficos y de refinamiento de **32**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Br N ₄ O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	882,67
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>I</i> 2/a
<i>a</i> / Å	13,692(2)
<i>b</i> / Å	11,1484(10)
<i>c</i> / Å	21,306(2)
α / °	90
β / °	105,410(13)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3135,2(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,870
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,297
Reflexiones recogidas	6700
Reflexiones independientes	2756
Bondad del ajuste en F^2	0,995
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0702
wR_2 (todos los datos)	0,2634

Longitudes de enlace (Å) de **32**.

Ru(1)-Ru(1)	2,299(1)
Ru(1)-Br(1)	2,762(1)
Ru(1)-O(1)	2,049(9)
Ru(1)-O(2)	2,058(6)
Ru(1)-N(1)	2,03(1)
Ru(1)-N(2)	2,024(8)

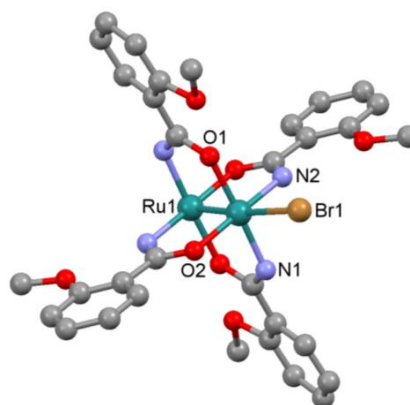
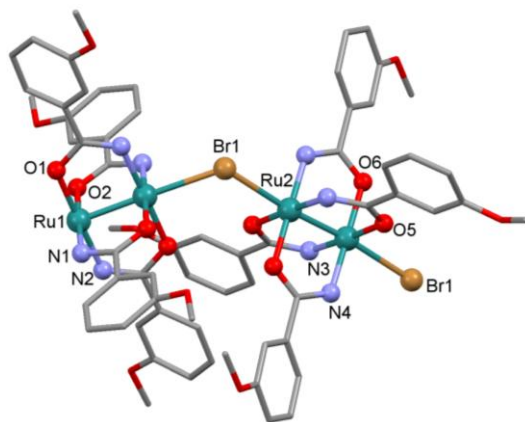


Figura 8.26. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**32**).

Tabla 8.27. Datos cristalográficos y de refinamiento de **33**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ Br N ₄ O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	882,67
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10,9986(12)
<i>b</i> / Å	13,4086(14)
<i>c</i> / Å	22,829(2)
α / °	90
β / °	94,051(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3358,3(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,746
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,145
Reflexiones recogidas	24900
Reflexiones independientes	5910
Bondad del ajuste en F^2	0,990
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0732
wR_2 (todos los datos)	0,2738

Figura 8.27. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**33**).Longitudes de enlace (Å) de **33**.

Ru(1)-Ru(1)	2,297(2)
Ru(1)-Br(1)	2,730(2)
Ru(1)-O(1)	2,04(1)
Ru(1)-O(2)	2,03(1)
Ru(1)-N(1)	2,01(1)
Ru(1)-N(2)	2,04(1)
Ru(2)-Ru(2)	2,299(1)
Ru(2)-Br(1)	2,708(2)
Ru(2)-O(5)	2,058(9)
Ru(2)-O(6)	2,05(1)
Ru(2)-N(3)	2,02(1)
Ru(2)-N(4)	2,02(1)

Tabla 8.28. Datos cristalográficos y de refinamiento de **35**.

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₄₀ Br N ₄ O ₁₂ Ru ₂
Peso fórmula	1002,77
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> / Å	23,6552(16)
<i>b</i> / Å	12,9492(9)
<i>c</i> / Å	13,3075(9)
α / °	90
β / °	111,0620(10)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3804,0(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,751
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,912
Reflexiones recogidas	15382
Reflexiones independientes	3707
Bondad del ajuste en F^2	0,997
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0547
wR_2 (todos los datos)	0,1897

Longitudes de enlace (Å) de **35**.

Ru(1)-Ru(1)	2,292(1)
Ru(1)-Br(1)	2,691(1)
Ru(1)-O(1)	2,037(6)
Ru(1)-O(2)	2,026(9)
Ru(1)-N(1)	2,027(6)
Ru(1)-N(2)	2,026(9)

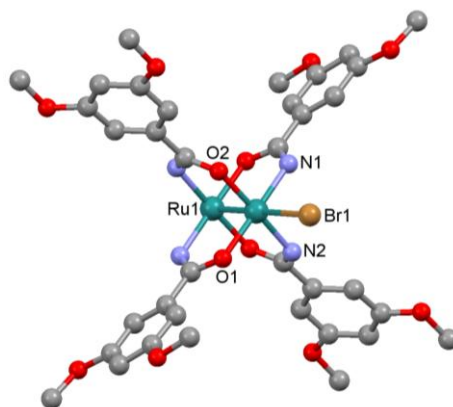
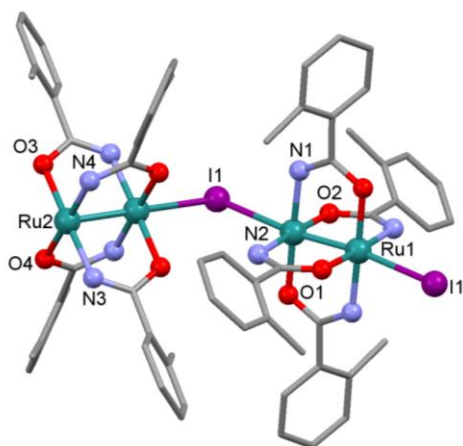


Figura 8.28. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**35**).

Tabla 8.29. Datos cristalográficos y de refinamiento de **36**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ I N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	865,66
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11,8852(7)
<i>b</i> / Å	13,4489(8)
<i>c</i> / Å	20,697(1)
α / °	94,477(1)
β / °	94,735(1)
γ / °	90,345(1)
Volumen / Å ³	3286,7(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,749
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,899
Reflexiones recogidas	25323
Reflexiones independientes	11265
Bondad del ajuste en F^2	0,993
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0423
wR_2 (todos los datos)	0,1050

Figura 8.29. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**).Longitudes de enlace (Å) de **36**.

Ru(1)-Ru(1)	2,302(3)
Ru(1)-I(1)	2,890(2)
Ru(1)-O(1)	2,07(2)
Ru(1)-O(2)	2,03(2)
Ru(1)-N(1)	2,04(2)
Ru(1)-N(2)	2,05(2)
Ru(2)-Ru(2)	2,315(3)
Ru(2)-I(1)	2,857(2)
Ru(2)-O(3)	2,09(2)
Ru(2)-O(4)	2,02(2)
Ru(2)-N(3)	2,04(2)
Ru(2)-N(4)	2,06(2)

Tabla 8.30. Datos cristalográficos y de refinamiento de **37**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ I N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	865,66
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	11,076(2)
<i>b</i> / Å	22,551(4)
<i>c</i> / Å	20,697(1)
α / °	90,0
β / °	95,303(4)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3343,5(11)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,720
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,867
Reflexiones recogidas	24955
Reflexiones independientes	5874
Bondad del ajuste en F^2	1,075
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0805
wR_2 (todos los datos)	0,2893

Longitudes de enlace (Å) de **37**.

Ru(1)-Ru(1)	2,303(1)
Ru(1)-I(3)	2,917(1)
Ru(1)-O(1)	2,051(9)
Ru(1)-O(2)	2,04(1)
Ru(1)-N(1)	2,01(1)
Ru(1)-N(2)	2,043(9)
Ru(2)-Ru(2)	2,308(1)
Ru(2)-I(3)	2,877(1)
Ru(2)-O(3)	2,031(9)
Ru(2)-O(4)	2,04(1)
Ru(2)-N(3)	2,02(1)
Ru(2)-N(4)	2,013(9)

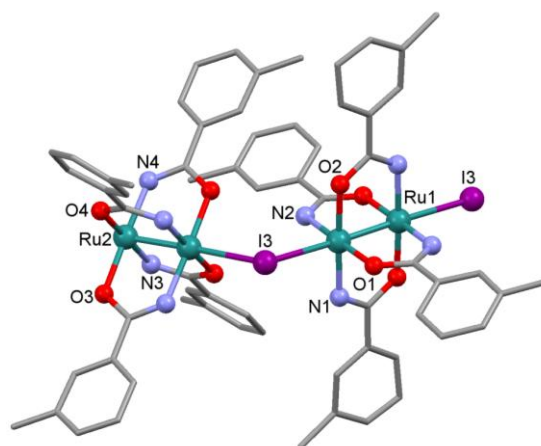
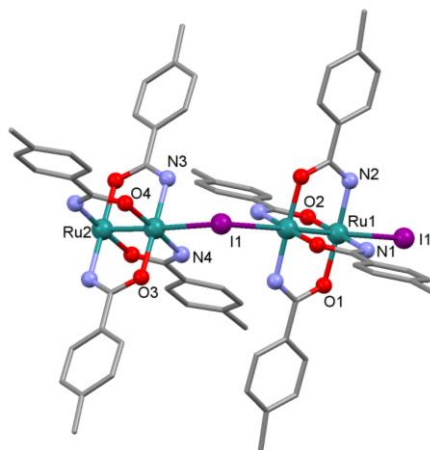


Figura 8.30. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**37**).

Tabla 8.31. Datos cristalográficos y de refinamiento de **38**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ I N ₄ O ₄ Ru ₂
Peso fórmula	865,66
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>I</i> 2/a
<i>a</i> / Å	13,470(4)
<i>b</i> / Å	18,229(6)
<i>c</i> / Å	15,637(7)
α / °	90,0
β / °	110,823(7)
γ / °	90,0
Volumen / Å ³	3589(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,602
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,739
Reflexiones recogidas	9904
Reflexiones independientes	3143
Bondad del ajuste en F^2	1,084
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0815
wR_2 (todos los datos)	0,2925

Figura 8.31. Estructura cristalina de [Ru₂I(μ-NHOCC₆H₄-*p*-Me)₄]_n (**38**).Longitudes de enlace (Å) de **38**.

Ru(1)-Ru(1)	2,290(3)
Ru(1)-I(1)	2,972(3)
Ru(1)-O(1)	2,02(1)
Ru(1)-O(2)	2,04(1)
Ru(1)-N(1)	2,02(2)
Ru(1)-N(2)	2,03(1)

Ru(2)-Ru(2)	2,292(3)
Ru(2)-I(1)	2,952(3)
Ru(2)-O(3)	2,01(1)
Ru(2)-O(4)	2,04(2)
Ru(2)-N(3)	2,08(1)
Ru(2)-N(4)	2,03(2)

Tabla 8.32. Datos cristalográficos y de refinamiento de **39**.

Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₆ I N ₄ O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	899,59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> / Å	22,150(4)
<i>b</i> / Å	11,0602(19)
<i>c</i> / Å	14,705(3)
α / °	90
β / °	112,849(3)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3319,9(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,800
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,893
Reflexiones recogidas	13224
Reflexiones independientes	3269
Bondad del ajuste en F^2	0,994
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0833
wR_2 (todos los datos)	0,2993

Longitudes de enlace (Å) de **39**.

Ru(1)-Ru(1)	2,315(2)
Ru(1)-I(1)	2,974(2)
Ru(1)-O(1)	2,056(8)
Ru(1)-O(3)	2,02(1)
Ru(1)-N(1)	2,02(1)
Ru(1)-N(2)	2,02(1)

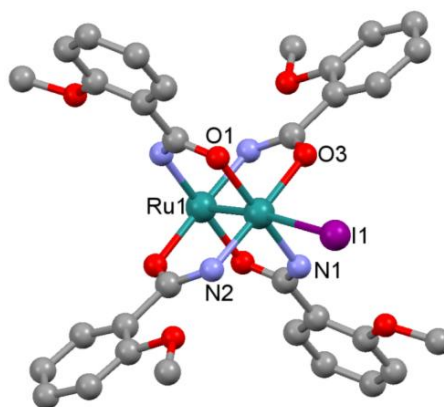
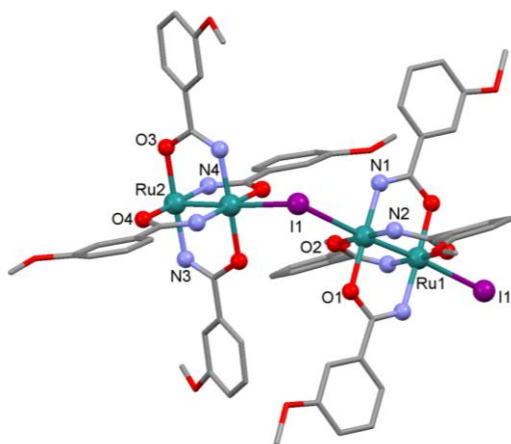


Figura 8.32. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**39**).

Tabla 8.33. Datos cristalográficos y de refinamiento de **40**.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₂ I N ₄ O ₈ Ru ₂
Peso fórmula	929,66
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	10,8996(9)
<i>b</i> / Å	13,5270(11)
<i>c</i> / Å	23,783(2)
α / °	90
β / °	92,876(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3502,1(5)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,763
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,797
Reflexiones recogidas	28054
Reflexiones independientes	6869
Bondad del ajuste en F^2	0,993
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0628
wR_2 (todos los datos)	0,2278

Longitudes de enlace (Å) de **40**.Figura 8.33. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**40**).

Ru(1)-Ru(1)	2,303(1)
Ru(1)-I(1)	2,933(1)
Ru(1)-O(1)	2,050(8)
Ru(1)-O(2)	2,054(7)
Ru(1)-N(1)	2,021(8)
Ru(1)-N(2)	2,032(7)

Ru(2)-Ru(2)	2,308(1)
Ru(2)-I(1)	2,901(1)
Ru(2)-O(3)	2,047(7)
Ru(2)-O(4)	2,052(7)
Ru(2)-N(3)	2,033(8)
Ru(2)-N(4)	2,039(8)

Tabla 8.34. Datos cristalográficos y de refinamiento de **42**.

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₄₀ I N ₄ O ₁₂ Ru ₂
Peso fórmula	1049,76
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> b c a
<i>a</i> / Å	24,9352(11)
<i>b</i> / Å	12,7509(5)
<i>c</i> / Å	27,8809(15)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Volumen / Å ³	8864,7(7)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,573
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	1,436
Reflexiones recogidas	26230
Reflexiones independientes	7798
Bondad del ajuste en F^2	0,998
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0757
wR_2 (todos los datos)	0,2394

Longitudes de enlace (Å) de **42**.

Ru(1)-Ru(2)	2,298(1)
Ru(1)-I(1)	2,862(1)
Ru(1)-O(1)	2,053(6)
Ru(1)-O(2)	2,040(7)
Ru(1)-N(1)	2,033(6)
Ru(1)-N(2)	2,024(7)

Ru(2)-Ru(1)	2,298(1)
Ru(2)-I(1)	2,870(1)
Ru(2)-O(3)	2,045(6)
Ru(2)-O(4)	2,042(7)
Ru(2)-N(3)	2,013(6)
Ru(2)-N(4)	2,031(8)

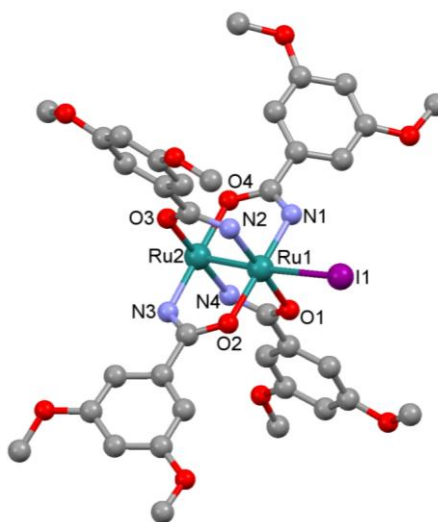
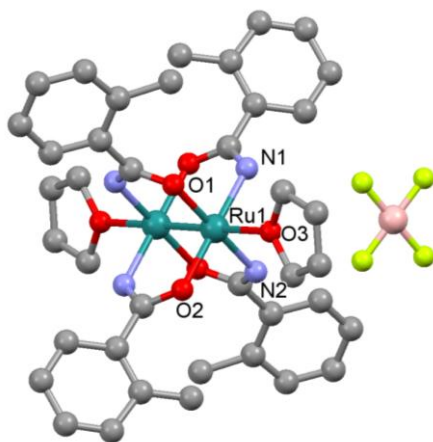


Figura 8.34. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**42**).

Tabla 8.35. Datos cristalográficos y de refinamiento de **43**.

Fórmula empírica	C ₄₀ H ₄₈ B F ₄ N ₄ O ₆ Ru ₂
Peso fórmula	969,77
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10,4084(8)
<i>b</i> / Å	10,9075(8)
<i>c</i> / Å	11,2986(9)
α / °	67,0540(10)
β / °	67,4970(10)
γ / °	71,4570(10)
Volumen / Å ³	1069,59(14)
<i>Z</i>	1
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,506
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,772
Reflexiones recogidas	8189
Reflexiones independientes	3667
Bondad del ajuste en F^2	0,996
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0605
wR_2 (todos los datos)	0,2008

Longitudes de enlace (Å) de **43**.

Ru(1)-Ru(1)	2,2806(6)
Ru(1)-O(3)	2,297(5)
Ru(1)-O(1)	2,046(4)
Ru(1)-O(2)	2,048(5)
Ru(1)-N(1)	2,027(7)
Ru(1)-N(2)	2,037(4)

Figura 8.35. Estructura cristalina de [Ru₂(μ-NHOCC₆H₄-*o*-Me)₄(THF)₂]₂BF₄ (**43**).

Tabla 8.36. Datos cristalográficos y de refinamiento de **44**.

Fórmula empírica	C33 H32 N5 O4 Ru2 S
Peso fórmula	796,84
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11,4616(15)
<i>b</i> / Å	11,6233(15)
<i>c</i> / Å	14,6351(19)
α / °	99,536(2)
β / °	106,323(2)
γ / °	106,346(2)
Volumen / Å ³	1730,9(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,529
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,975
Reflexiones recogidas	13179
Reflexiones independientes	5918
Bondad del ajuste en F^2	0,997
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0677
wR_2 (todos los datos)	0,2272

Longitudes de enlace (Å) de **44**.

Ru(1)-Ru(1)	2,310(2)
Ru(1)-S(1)	2,628(5)
Ru(1)-O(1)	2,04(1)
Ru(1)-O(2)	2,021(9)
Ru(1)-N(2)	2,06(1)
Ru(1)-N(3)	2,04(1)

Ru(2)-Ru(2)	2,295(1)
Ru(2)-N(1)	2,22(1)
Ru(2)-O(3)	2,05(1)
Ru(2)-O(4)	2,05(1)
Ru(2)-N(4)	2,07(1)
Ru(2)-N(5)	2,03(2)

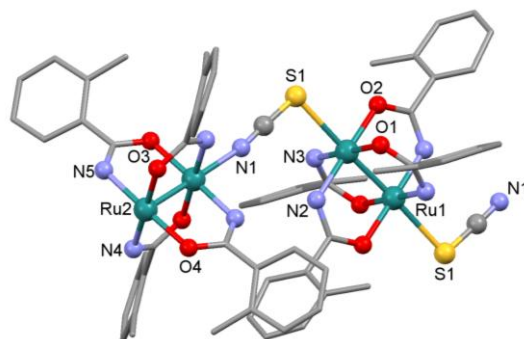
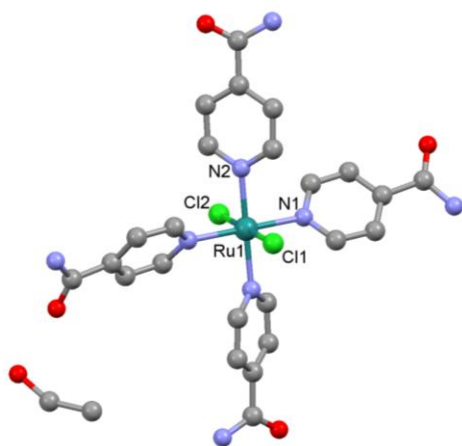


Figura 8.36. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**44**).

Tabla 8.37. Datos cristalográficos y de refinamiento de **45**.

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₆ Cl ₂ N ₈ O ₆ Ru
Peso fórmula	752,62
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	19,8937(4)
b / Å	8,3648(2)
c / Å	20,2125(4)
α / °	90
β / °	102,271(2)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3286,65(12)
Z	4
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,521
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	0,693
Reflexiones recogidas	12638
Reflexiones independientes	3368
Bondad del ajuste en F^2	1,063
R ₁ (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0417
wR ₂ (todos los datos)	0,1209

Figura 8.37. Estructura cristalina de [RuCl₂(NC₅H₄CONH₂)₄].EtOH (**45**).Longitudes de enlace (Å) de **45**.

Ru(1)-Cl(1)	2,411(1)
Ru(1)-Cl(2)	2,399(1)
Ru(1)-N(1)	2,069(3)
Ru(1)-N(2)	2,074(3)

Tabla 8.38. Datos cristalográficos y de refinamiento de **46**.

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₆ Br ₂ N ₈ O ₆ Ru
Peso fórmula	841,54
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	20,0255(11)
b / Å	8,5837(5)
c / Å	20,2881(11)
α / °	90
β / °	102,5250(10)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3404,4(3)
Z	4
ρ _{calculada} / g·cm ⁻³	1,642
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,859
Reflexiones recogidas	12681
Reflexiones independientes	2971
Bondad del ajuste en F ²	0,997
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0536
wR ₂ (todos los datos)	0,1806

Longitudes de enlace (Å) de **46**.

Ru(1)-Br(1)	2,517(1)
Ru(1)-Br(2)	2,492(1)
Ru(1)-N(1)	2,080(6)
Ru(1)-N(2)	2,087(6)

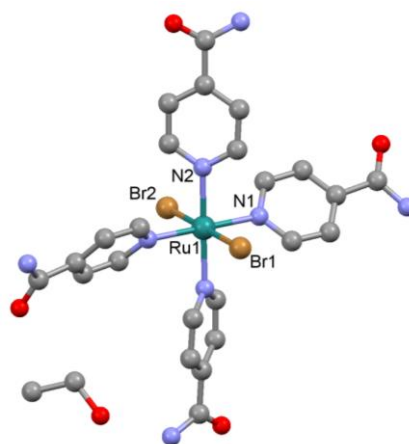
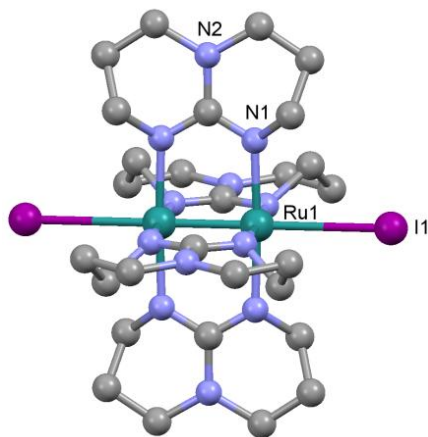


Figura 8.38. Estructura cristalina de $[\text{RuBr}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (**46**).

Tabla 8.39. Datos cristalográficos y de refinamiento de **49**.

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₄₈ I ₂ N ₁₂ Ru ₂
Peso fórmula	1008,72
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	<i>I</i> 4/m
a / Å	10,4609(12)
b / Å	10,4609(12)
c / Å	16,272(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Volumen / Å ³	1780,7(4)
Z	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	1,881
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	2,620
Reflexiones recogidas	6814
Reflexiones independientes	818
Bondad del ajuste en F^2	0,997
R ₁ (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0796
wR ₂ (todos los datos)	0,2528

Longitudes de enlace (Å) de **49**.

Ru(1)-Ru(1)	2,307(3)
Ru(1)-I(1)	3,161(3)
Ru(1)-N(1)	2,04(1)

Figura 8.39. Estructura cristalina de [Ru₂I₂(hpp)₄] (**49**).

Tabla 8.40. Datos cristalográficos y de refinamiento de **54**.

Fórmula empírica	C ₄ Gd O ₂₀ Ru ₂
Peso fórmula	727,43
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a / Å	25,1327(12)
b / Å	9,7577(5)
c / Å	14,0611(7)
α / °	90
β / °	94,8190(10)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3436,1(3)
Z	8
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	2,812
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	5,652
Reflexiones recogidas	13805
Reflexiones independientes	3374
Bondad del ajuste en F^2	0,998
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0360
wR_2 (todos los datos)	0,1075

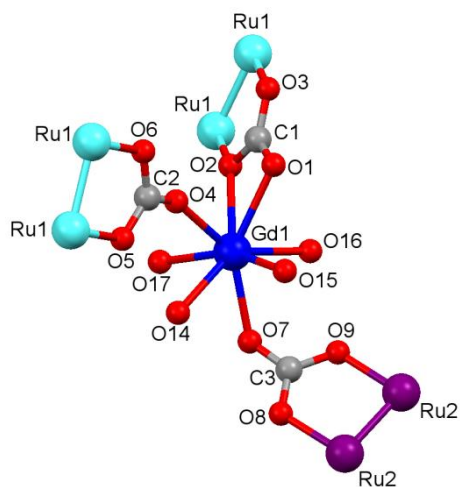


Figura 8.40. Detalle de la estructura cristalina de $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**54**) a través del átomo de gadolinio.

Longitudes de enlace (Å) de **54**.

Gd(1)-O(1)	2,463(5)	Ru(1)-Ru(1)	2,2732(7)	Ru(2)-Ru(2)	2,2537(6)
Gd(1)-O(2)	2,551(5)	Ru(1)-O(2)	2,041(5)	Ru(2)-O(8)	2,027(5)
Gd(1)-O(4)	2,347(6)	Ru(1)-O(3)	2,024(5)	Ru(2)-O(9)	2,011(5)
Gd(1)-O(7)	2,365(5)	Ru(1)-O(5)	2,028(4)	Ru(2)-O(11)	2,031(5)
Gd(1)-O(14)	2,436(6)	Ru(1)-O(6)	2,013(4)	Ru(2)-O(12)	2,037(5)
Gd(1)-O(15)	2,404(6)	Ru(1)-O(10)	2,257(4)	Ru(2)-O(13)	2,284(5)
Gd(1)-O(16)	2,329(6)				
Gd(1)-O(17)	2,349(6)				

Tabla 8.41. Datos cristalográficos y de refinamiento de **55**.

Fórmula empírica	C ₆ H ₆ Gd O ₂₂ Ru ₃
Peso fórmula	890,57
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9,7785(10)
<i>b</i> / Å	11,0882(11)
<i>c</i> / Å	12,6009(13)
α / °	104,394(2)
β / °	109,844(2)
γ / °	97,335(2)
Volumen / Å ³	1210,6(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculada}}$ / g·cm ⁻³	2,443
Coefficiente de absorción, μ / mm ⁻¹	4,627
Reflexiones recogidas	9258
Reflexiones independientes	4154
Bondad del ajuste en F^2	0,995
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0,0381
wR_2 (todos los datos)	0,0941

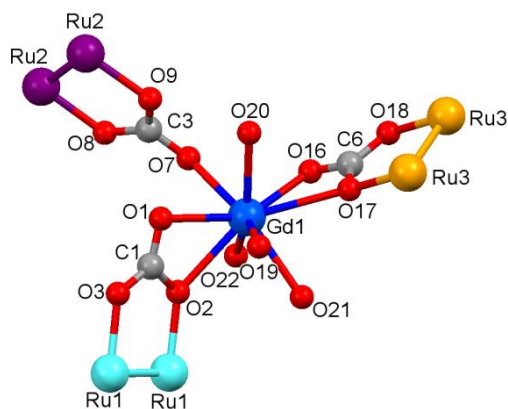


Figura 8.41. Detalle de la estructura cristalina de $\text{H}_3[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_4]_3$ (**55**) a través del átomo de gadolinio.

Longitudes de enlace (Å) de **55**.

Gd(1)-O(1)	2,459(6)		
Gd(1)-O(2)	2,545(7)		
Gd(1)-O(7)	2,352(7)		
Gd(1)-O(16)	2,368(6)		
Gd(1)-O(17)	2,719(8)		
Gd(1)-O(19)	2,407(5)		
Gd(1)-O(20)	2,428(7)		
Gd(1)-O(21)	2,429(9)		
Gd(1)-O(22)	2,437(6)		
<hr/>			
Ru(1)-Ru(1)	2,2701(9)	Ru(2)-Ru(2)	2,253(1)
Ru(1)-O(2)	2,041(7)	Ru(2)-O(4)	2,234(7)
Ru(1)-O(3)	2,014(7)	Ru(2)-O(8)	2,009(7)
Ru(1)-O(5)	1,998(7)	Ru(2)-O(9)	2,027(7)
Ru(1)-O(6)	2,038(7)	Ru(2)-O(11)	2,021(7)
Ru(1)-O(13)	2,280(5)	Ru(2)-O(12)	2,025(6)
		Ru(3)-Ru(3)	2,265(1)
		Ru(3)-O(10)	2,278(6)
		Ru(3)-O(14)	2,008(7)
		Ru(3)-O(15)	2,039(7)
		Ru(3)-O(17)	2,039(7)
		Ru(3)-O(18)	2,028(7)

B. DATOS MAGNÉTICOS

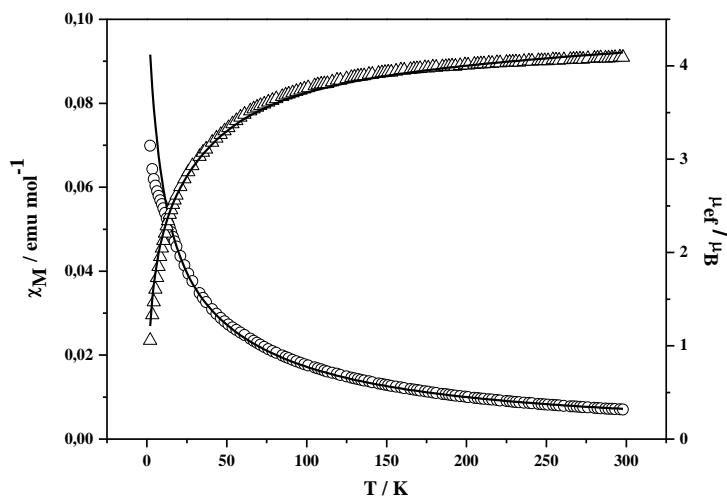


Figura 8.42. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (1). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

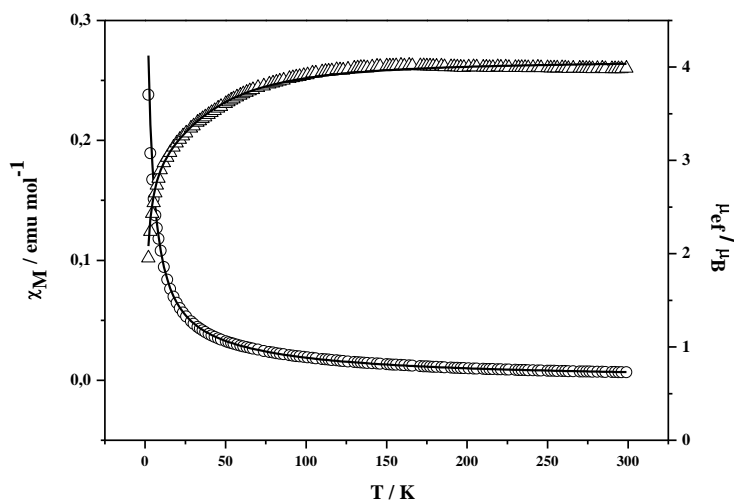


Figura 8.43. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (2). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

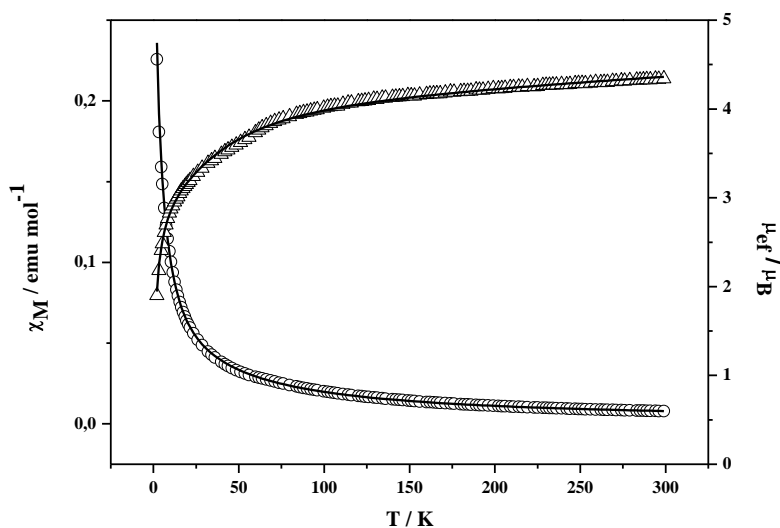


Figura 8.44. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**3**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

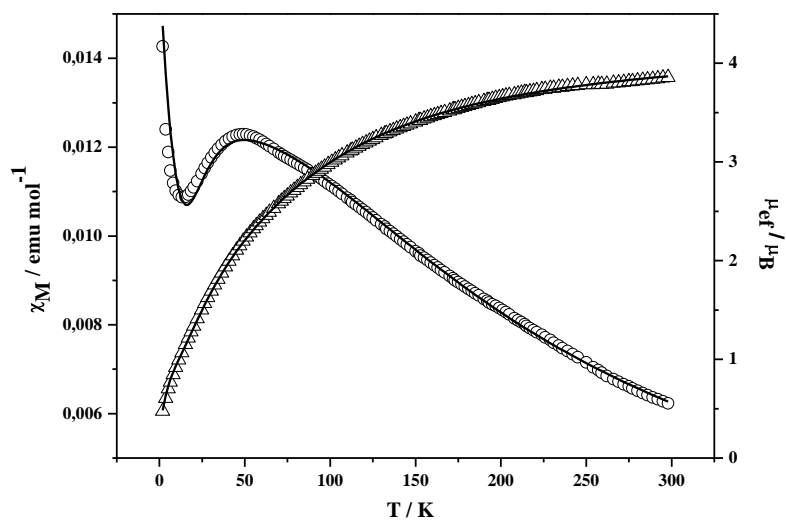


Figura 8.45. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**4a**). La línea continua corresponde al ajuste b de los datos experimentales considerando el compuesto **4b** como impureza.

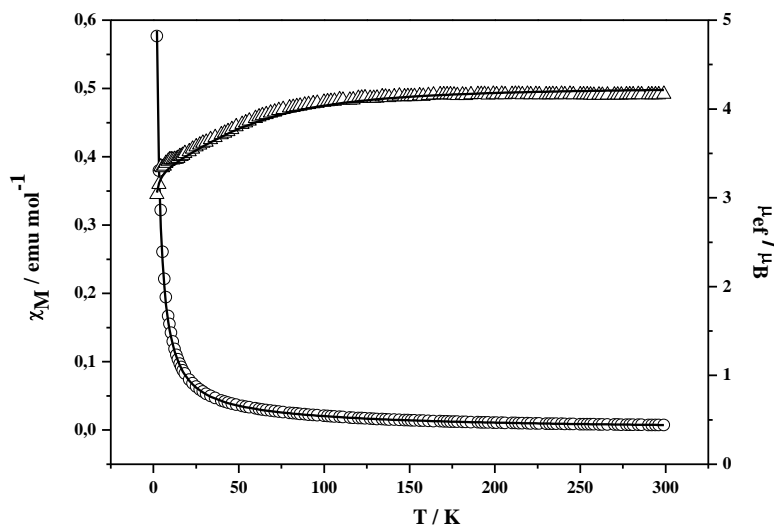


Figura 8.46. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{EtOH})]$ (**4b**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

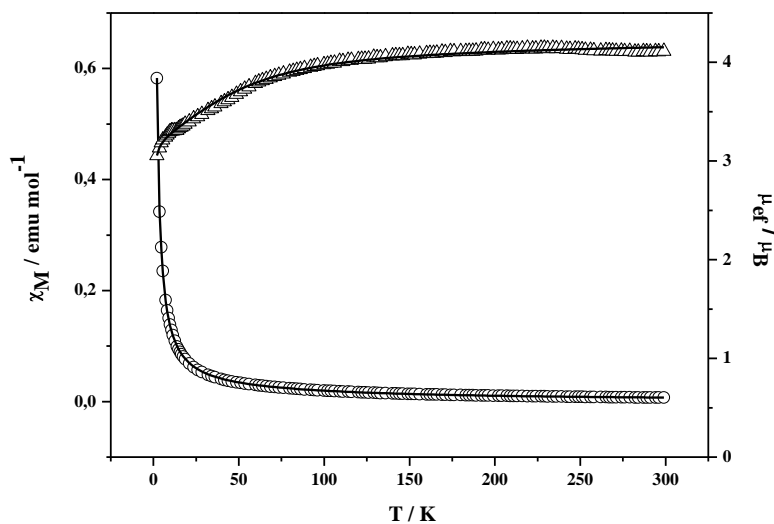


Figura 8.47. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**5**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

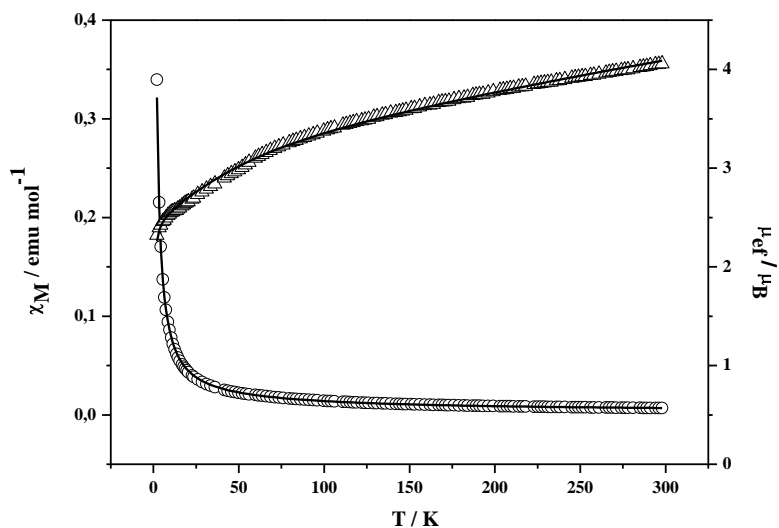


Figura 8.48. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (6). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

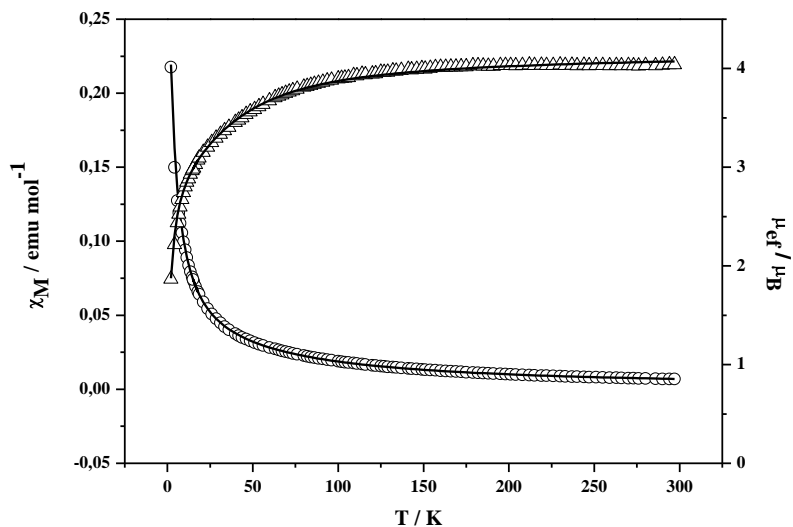


Figura 8.49. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (7). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

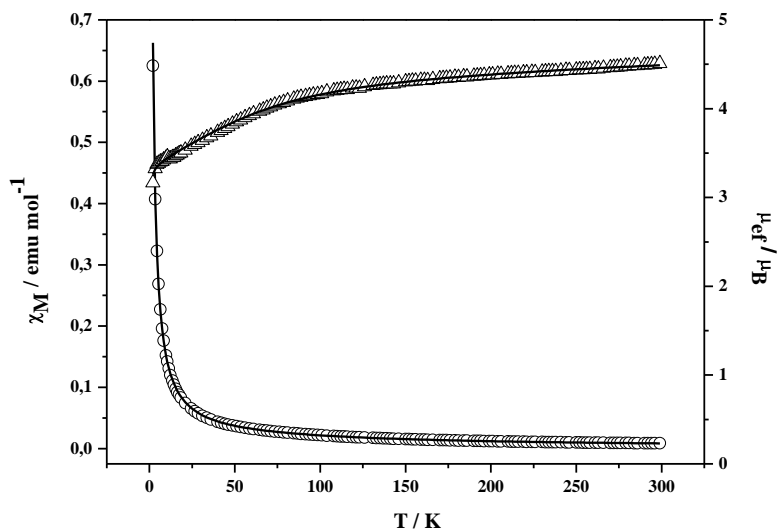


Figura 8.50. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_2\text{-3,4,5-(OMe)}_3)_4]_n$ (**8**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

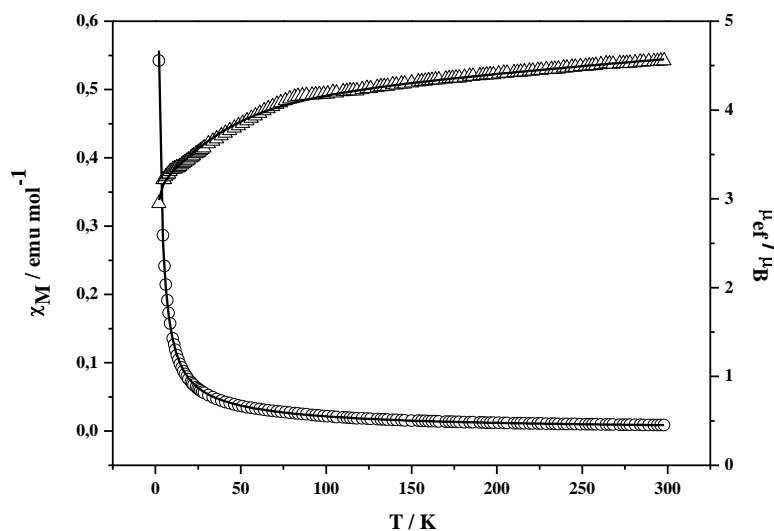


Figura 8.51. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(9\text{-atc})_4]_n$ (**9**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

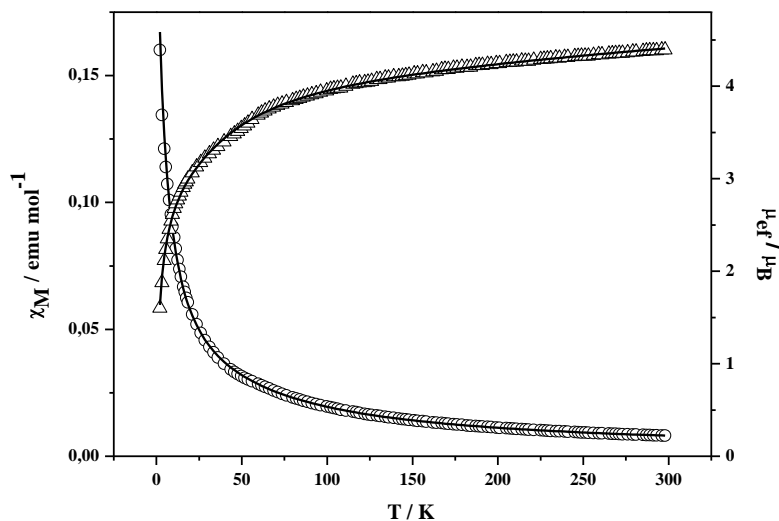


Figura 8.52. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**10**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

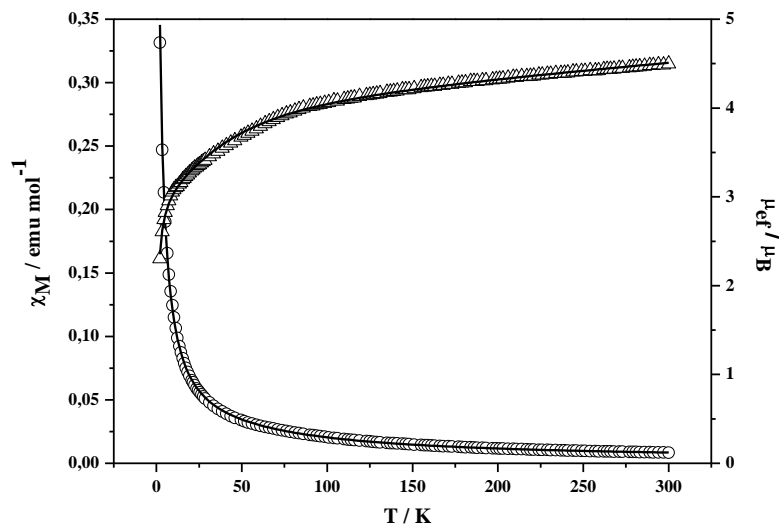


Figura 8.53. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**11**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

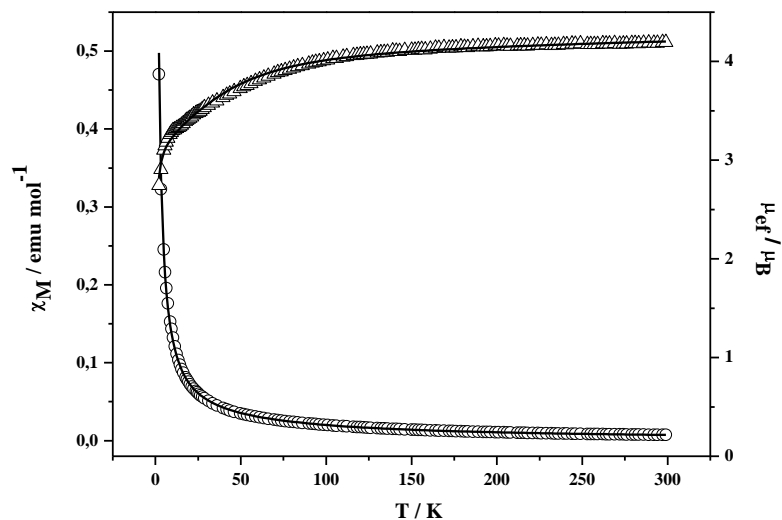


Figura 8.54. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**12**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

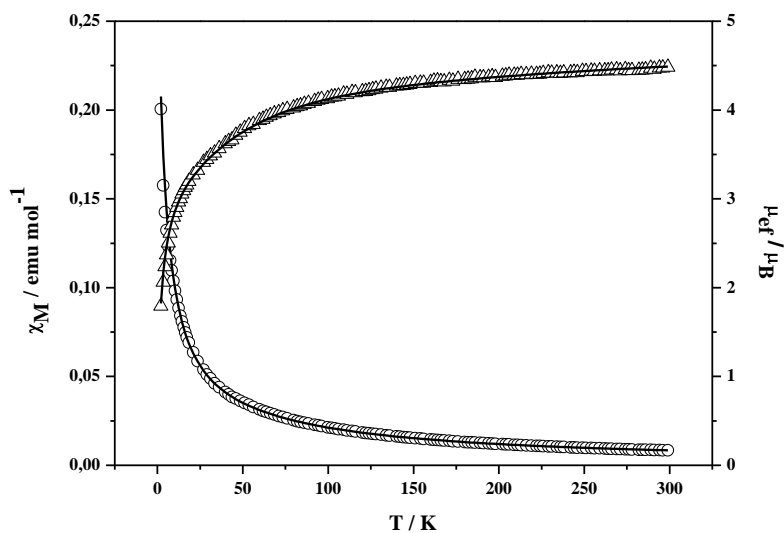


Figura 8.55. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**13**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

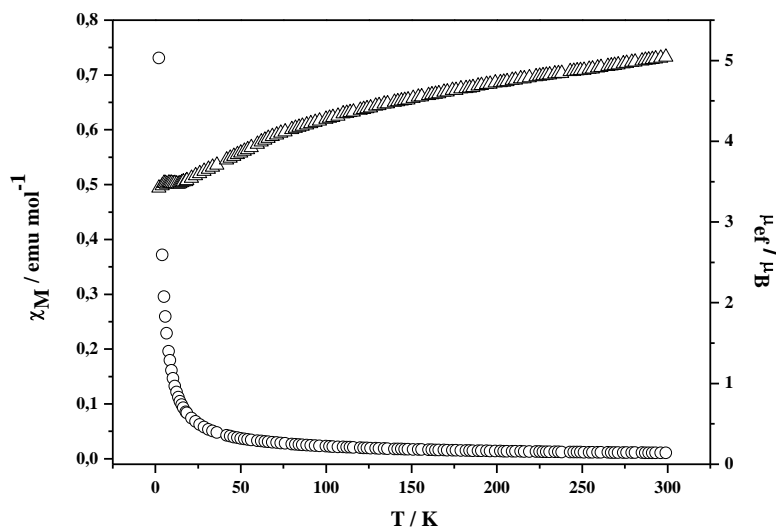


Figura 8.56. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**14**).

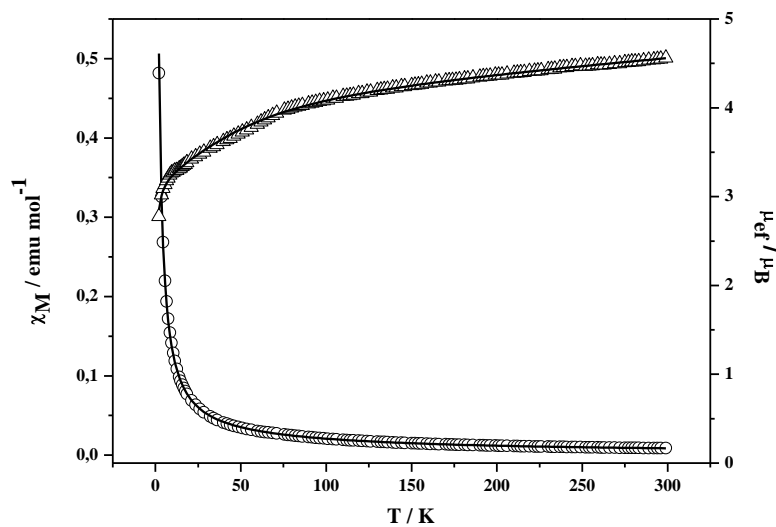


Figura 8.57. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**15**). La línea continua corresponde de ajuste de los datos experimentales.

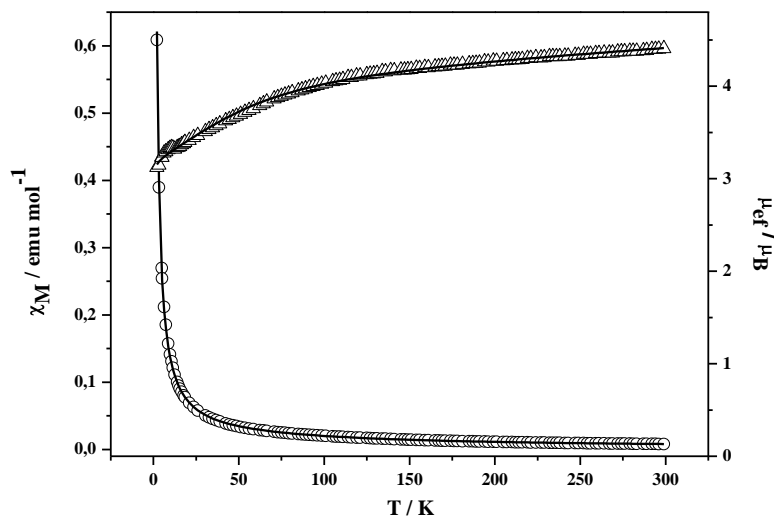


Figura 8.58. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**16**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

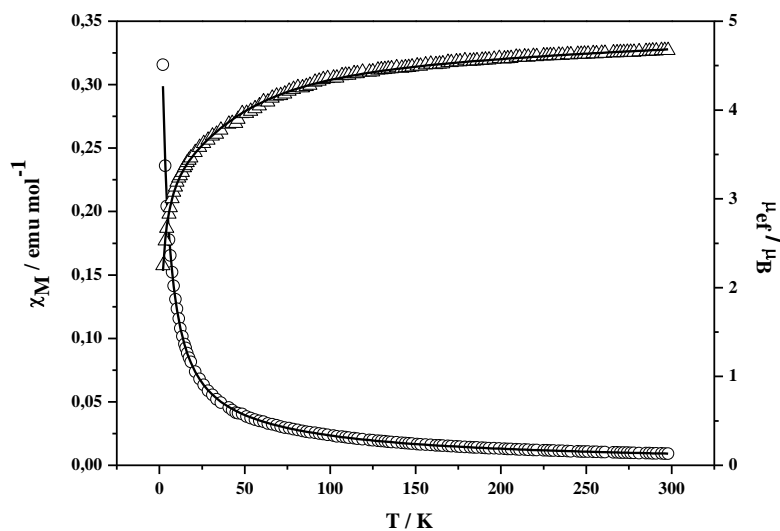


Figura 8.59. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**17**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

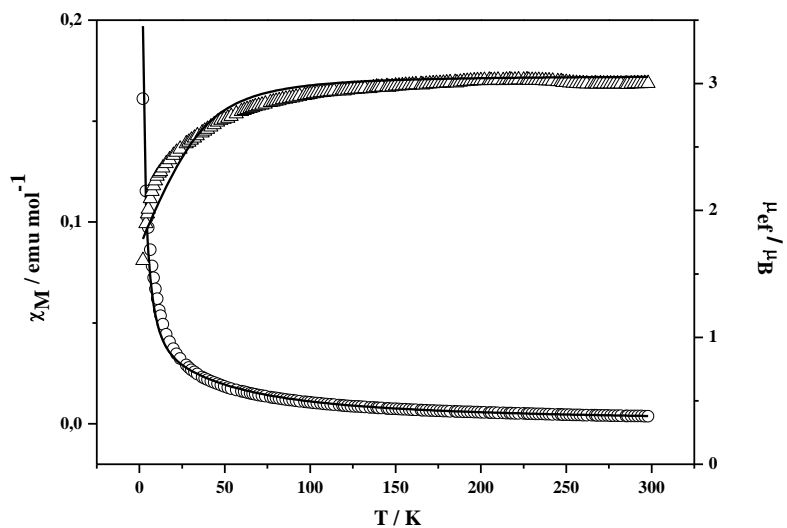


Figura 8.60. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_2]$ (**19**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

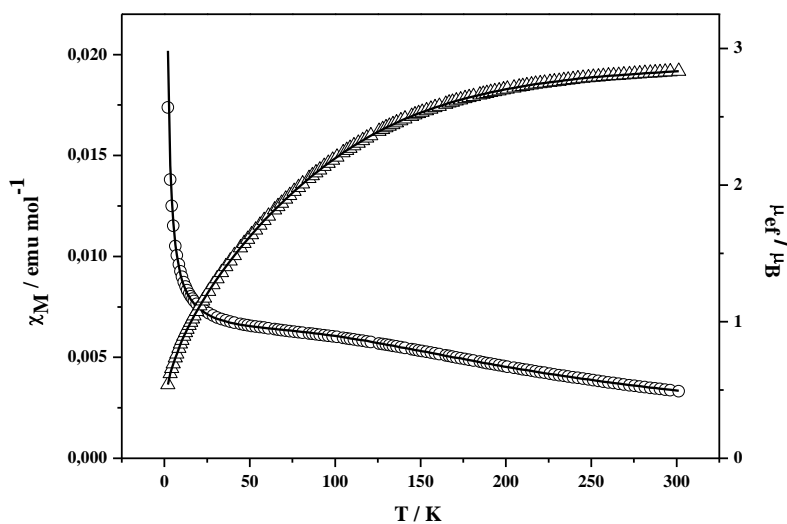


Figura 8.61. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4(\text{EtOH})_2]$ (**20**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

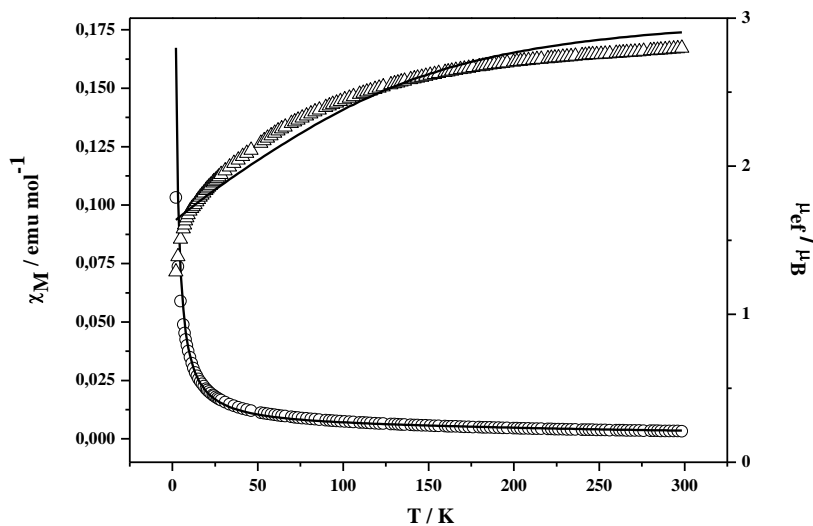


Figura 8.62. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(9\text{-atc})_4(\text{EtOH})_2]$ (**21**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

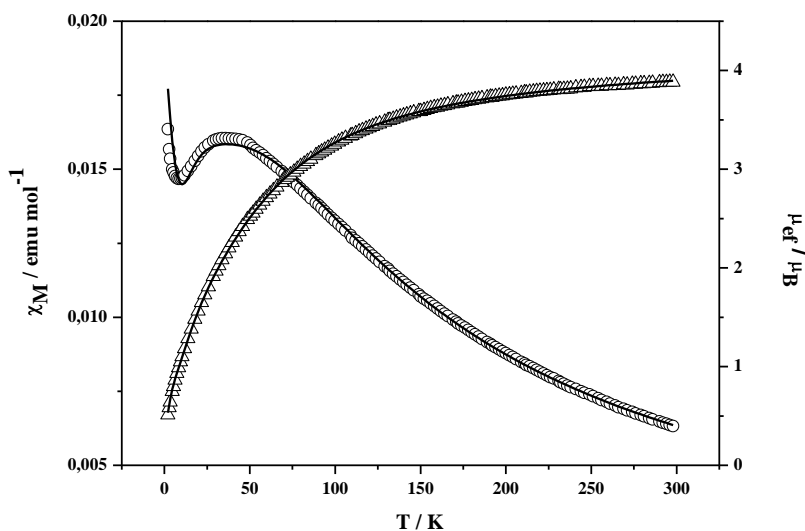


Figura 8.63. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**22**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales considerando el compuesto **23** como impureza.

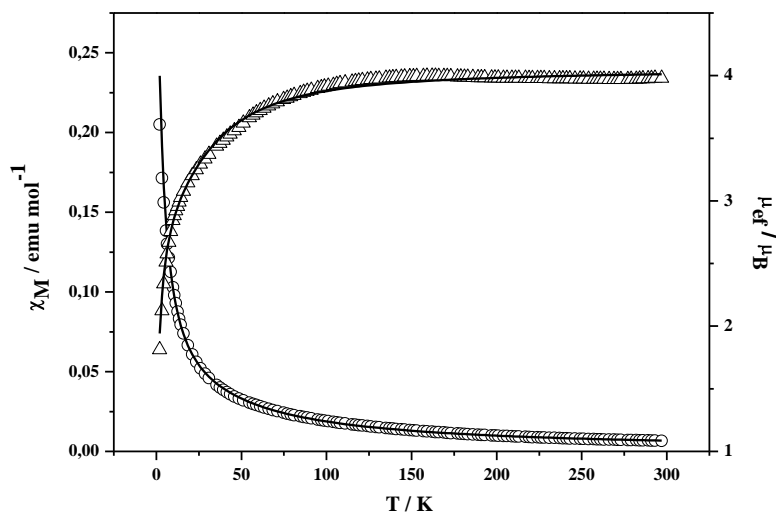


Figura 8.64. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**23**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

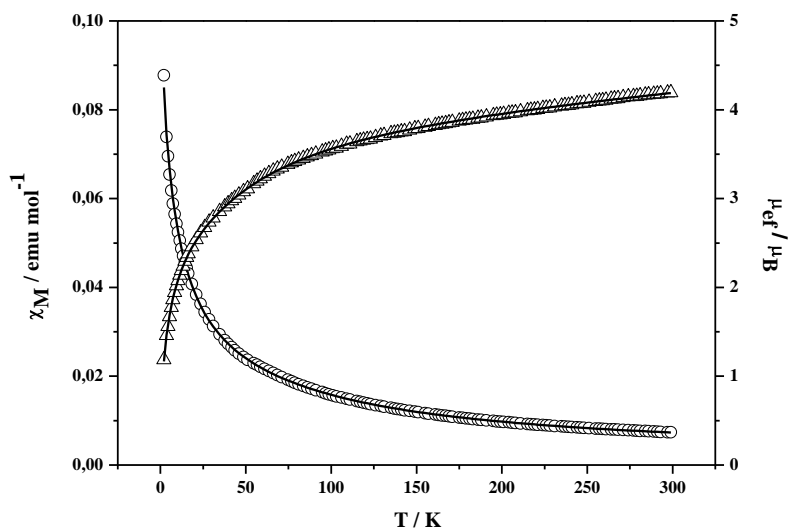


Figura 8.65. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**24**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

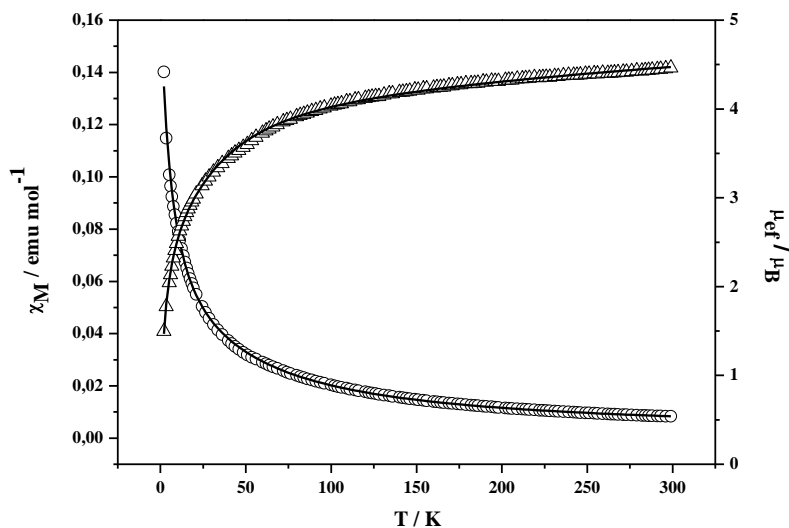


Figura 8.66. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**25**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

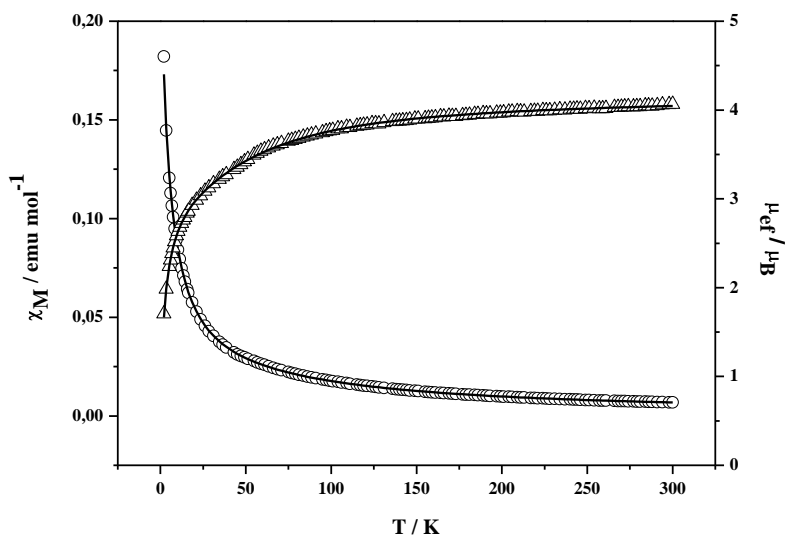


Figura 8.67. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**26**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

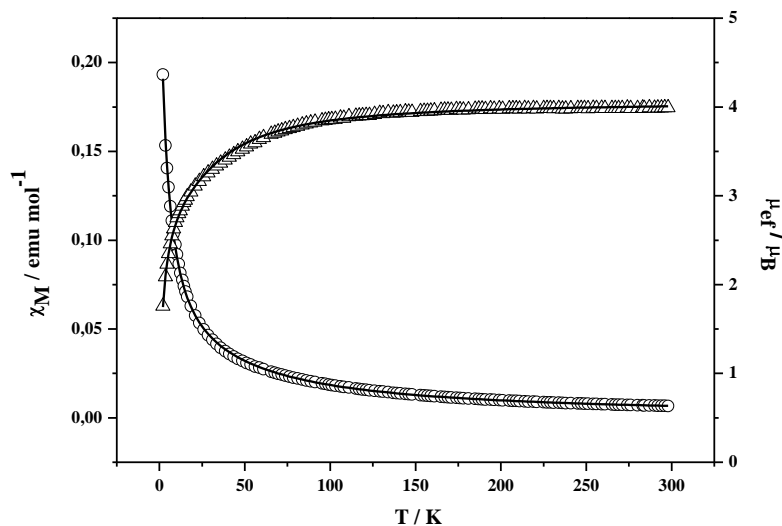


Figura 8.68. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**27**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

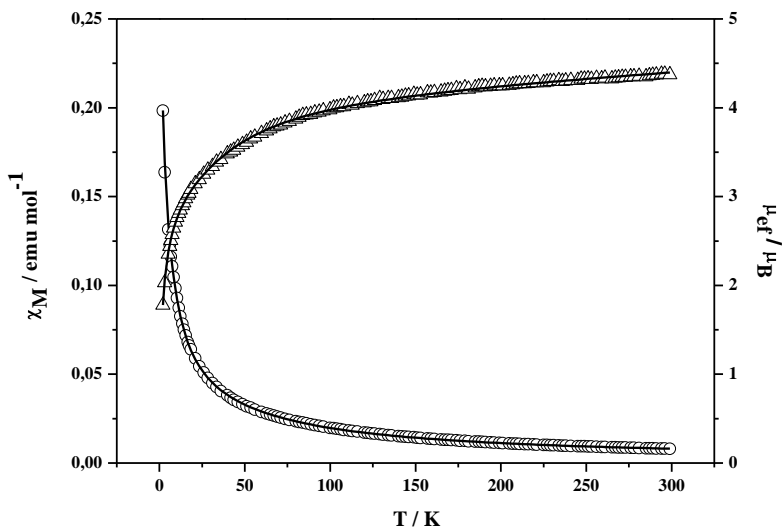


Figura 8.69. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-NHOCC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**28**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

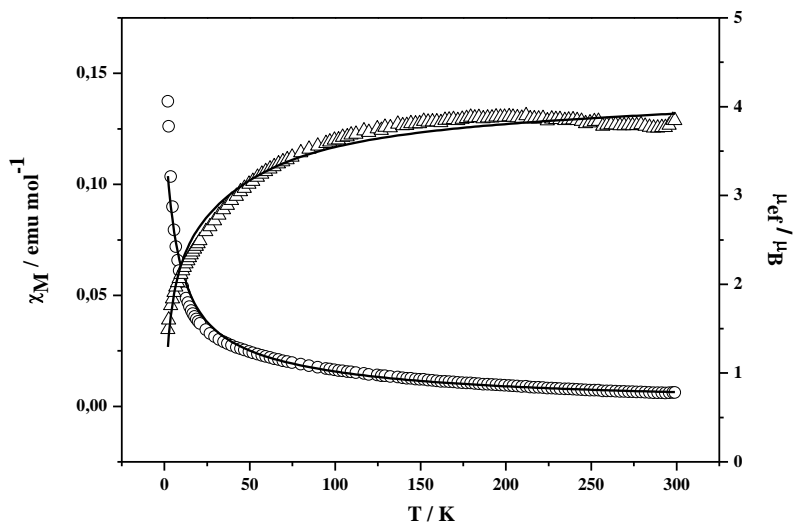


Figura 8.70. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**29**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

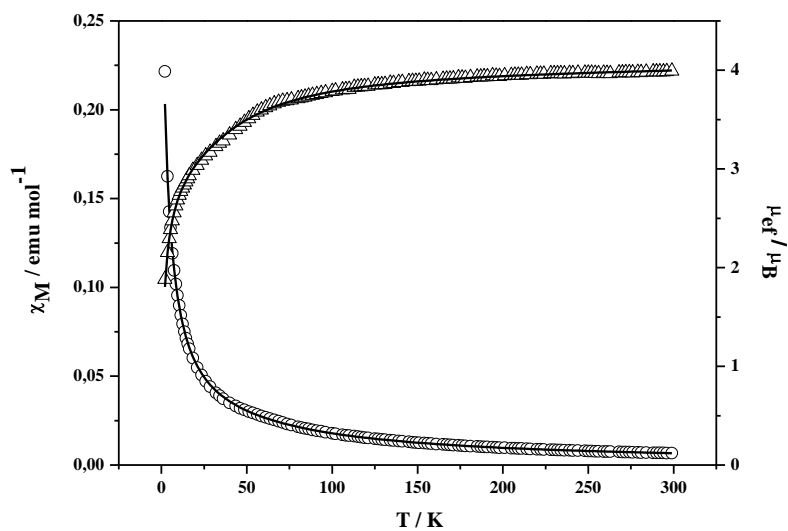


Figura 8.71. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**30**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

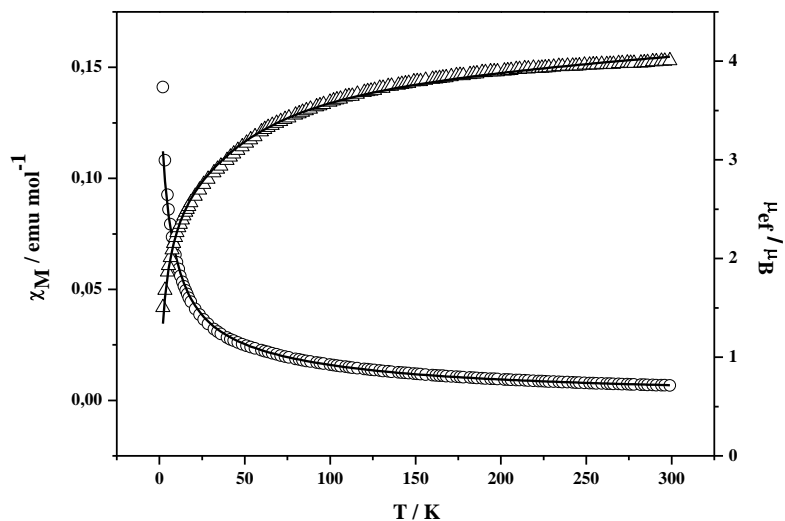


Figura 8.72. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**31**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

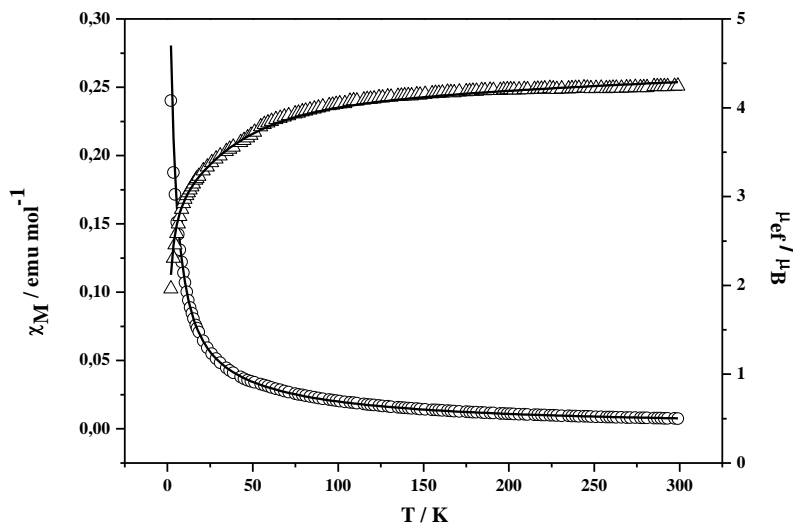


Figura 8.73. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**32**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

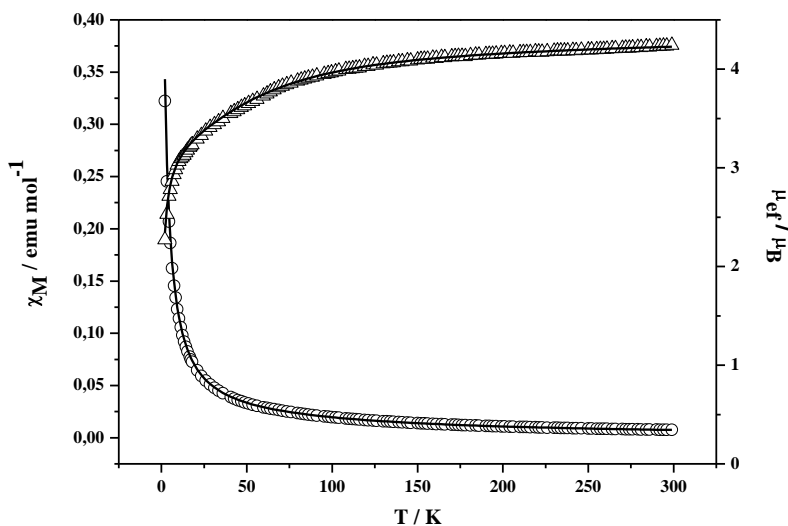


Figura 8.74. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**33**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

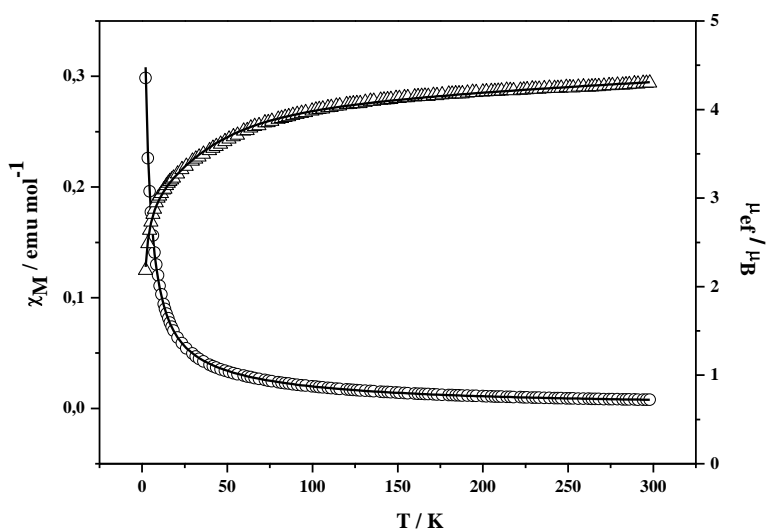


Figura 8.75. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**34**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

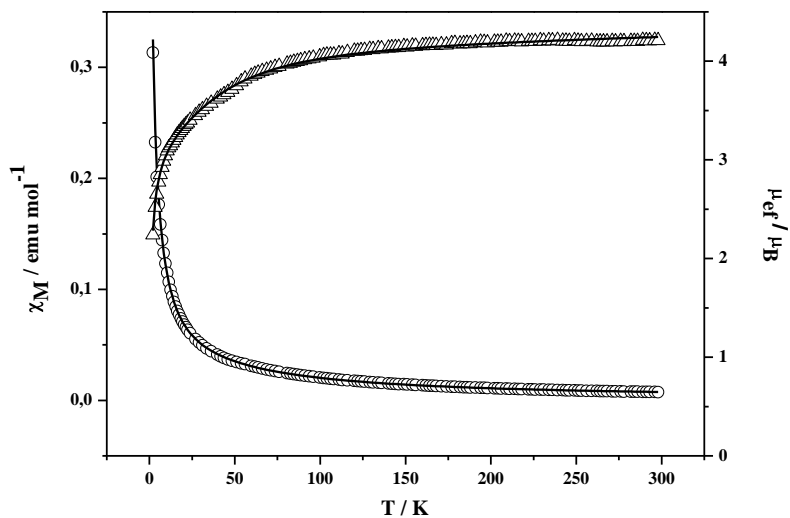


Figura 8.76. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2)_4]_n$ (**35**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

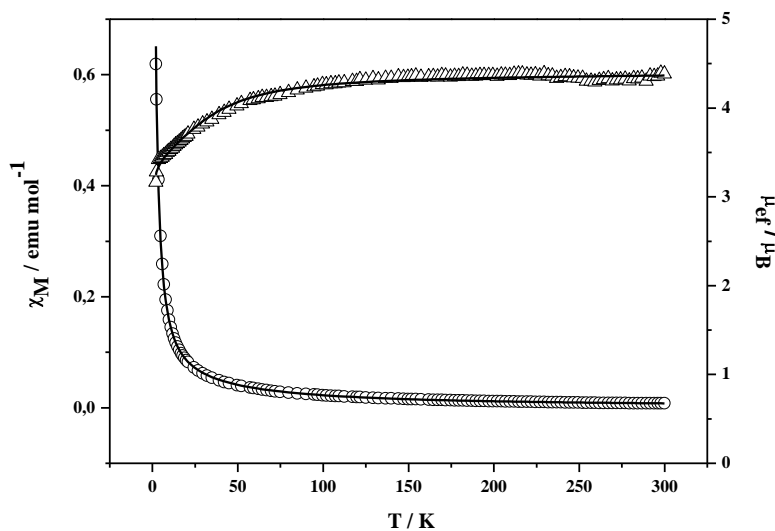


Figura 8.77. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**36**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

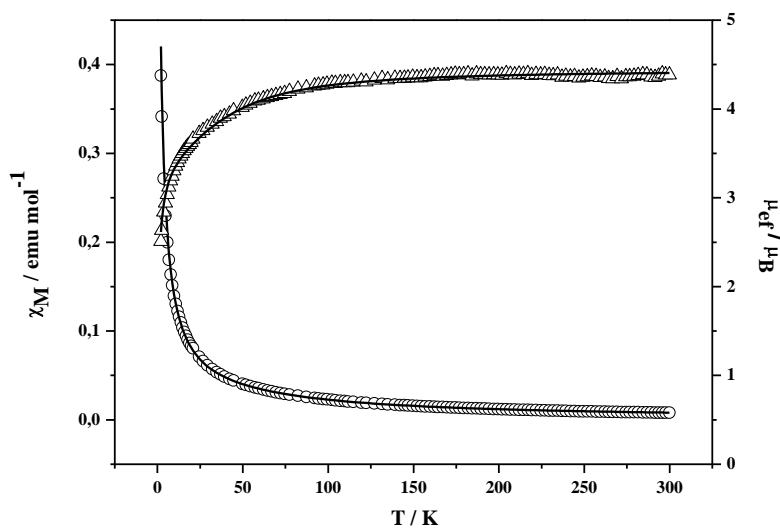


Figura 8.78. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-Me})_4]_n$ (**37**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

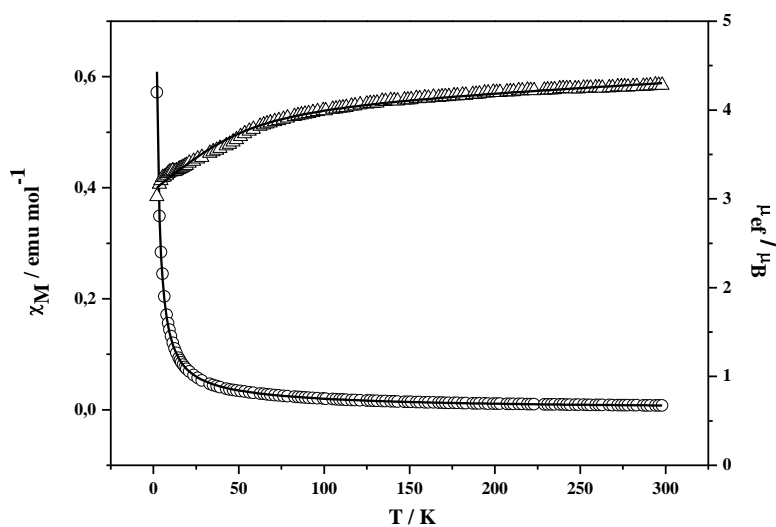


Figura 8.79. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4]_n$ (**38**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

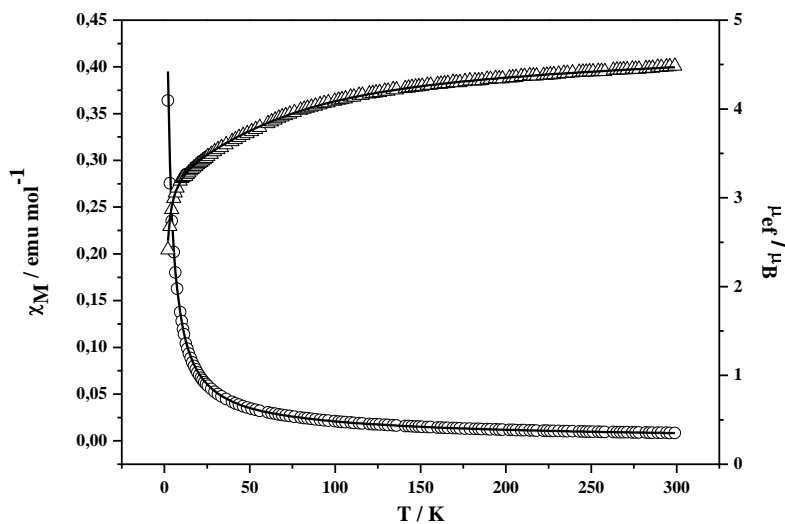


Figura 8.80. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_4]_n$ (**39**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

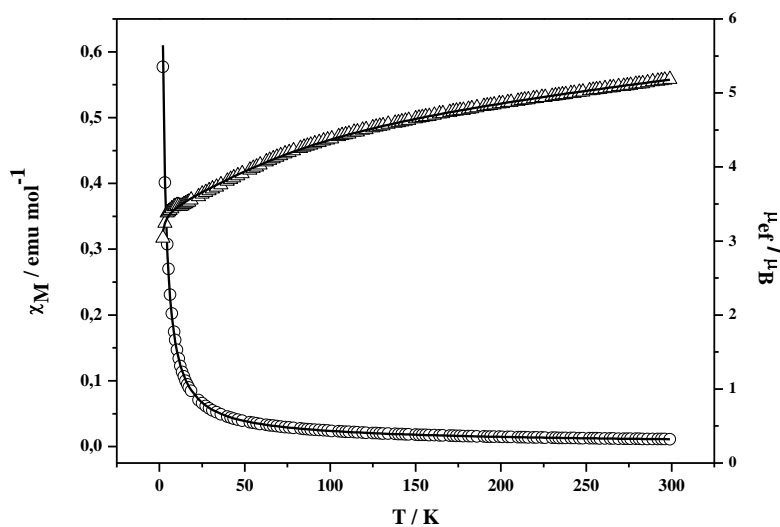


Figura 8.81. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCOC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-OMe})_4]_n$ (**40**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

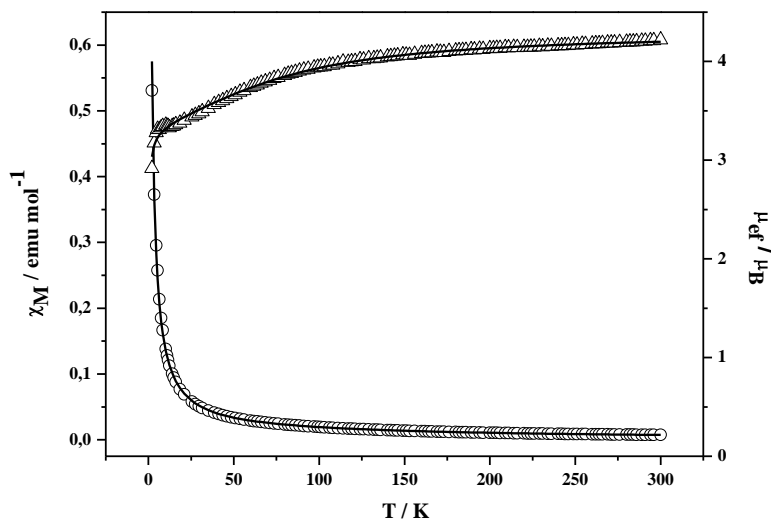


Figura 8.82. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_4]_n$ (**41**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

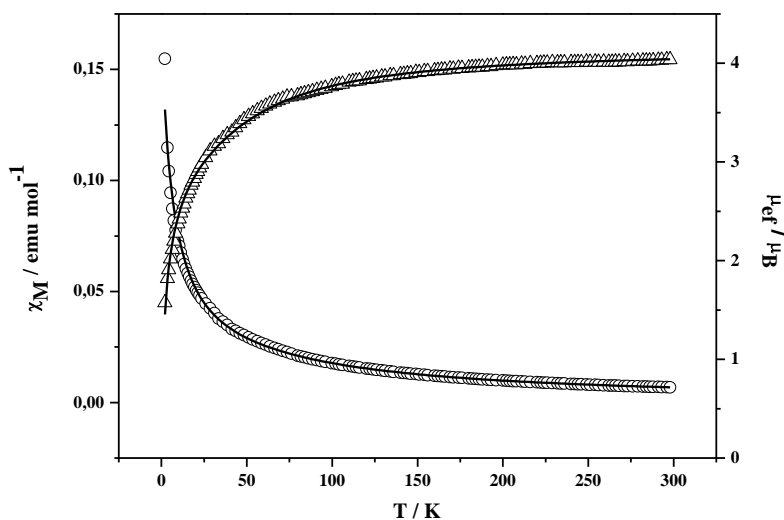


Figura 8.83. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}(\mu\text{-NHOCOC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(OMe)}_2)_4]_n$ (**42**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

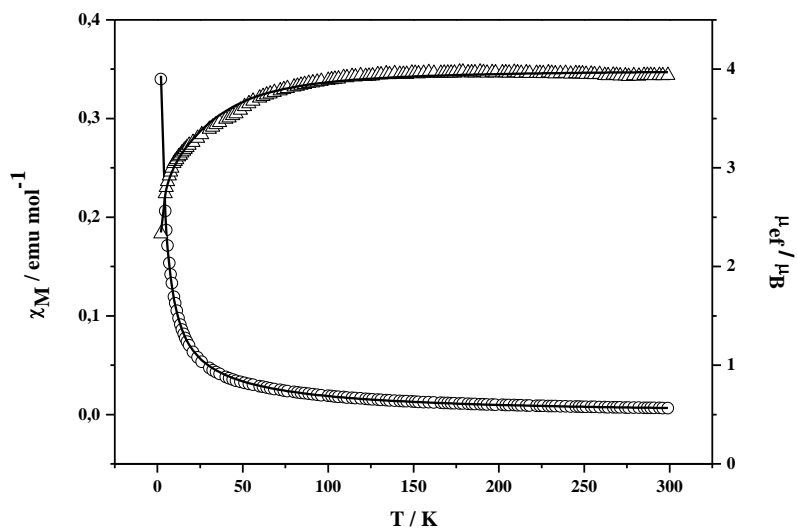


Figura 8.84. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{SCN})(\mu\text{-NHOC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_4]_n$ (**44**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

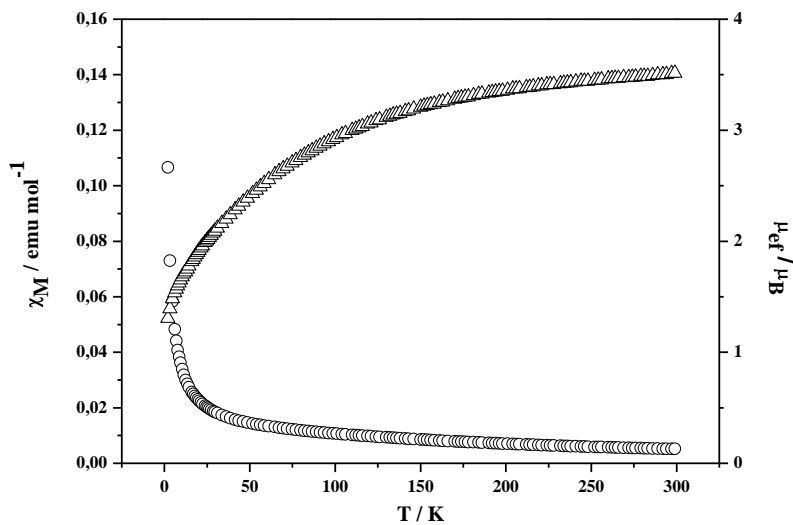


Figura 8.85. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{Br}_2(\text{hpp})_4]$ (**48**).

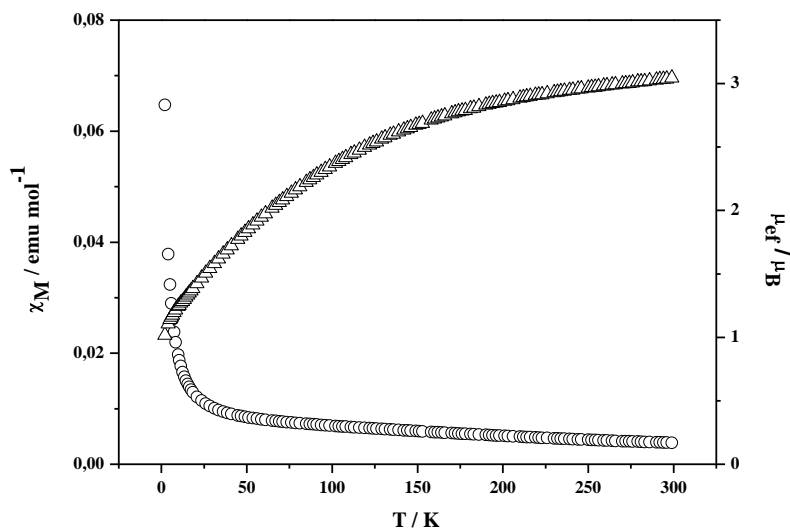


Figura 8.86. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2\text{I}_2(\text{hpp})_4]$ (49).

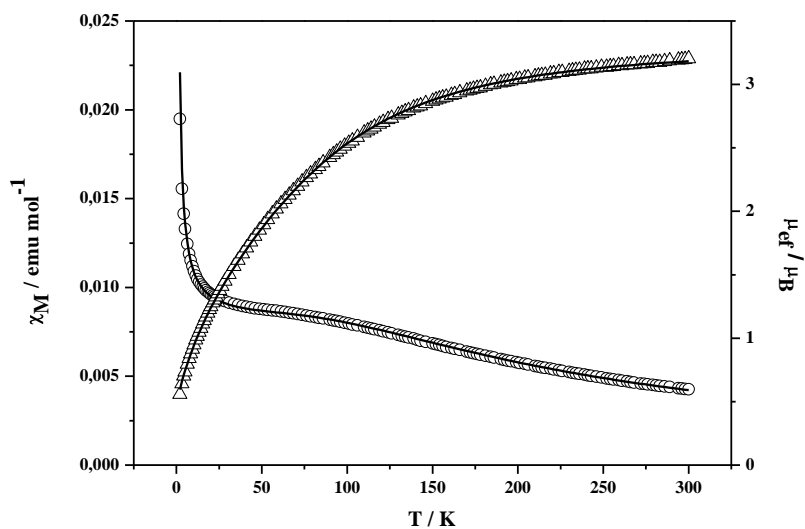


Figura 8.87. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{N}_3)_2(\text{hpp})_4]$ (50). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

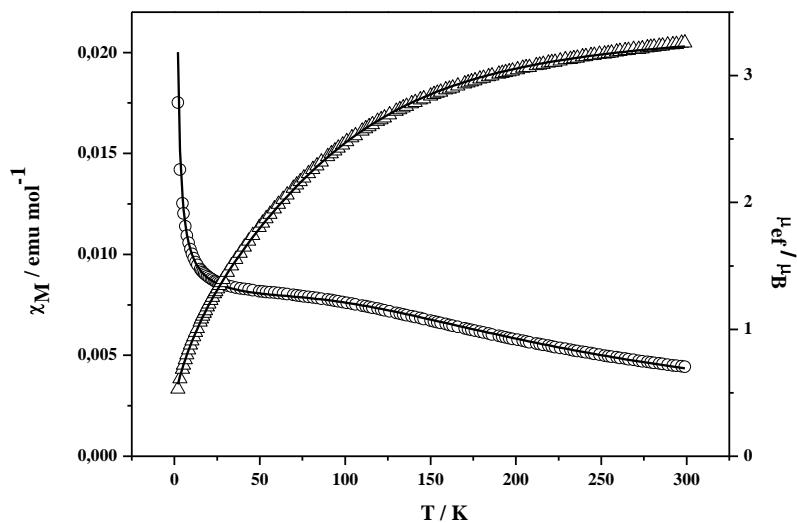


Figura 8.88. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CN})_2(\text{hpp})_4]$ (**51**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

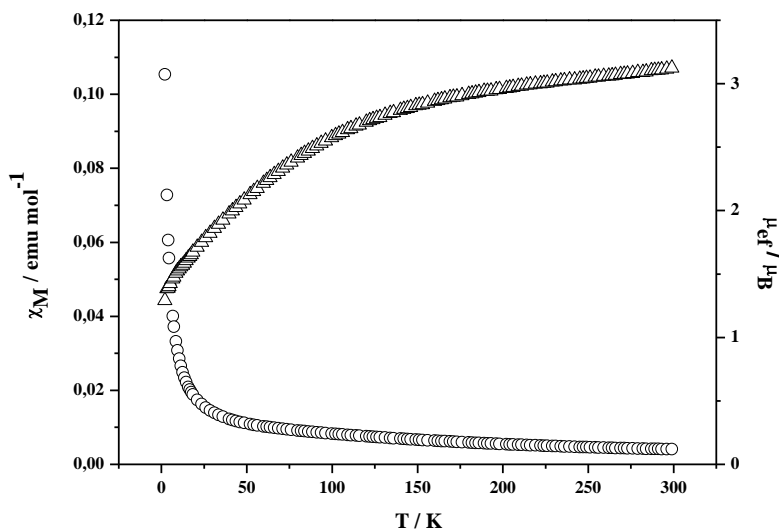


Figura 8.89. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{OCN})_2(\text{hpp})_4]$ (**52**).

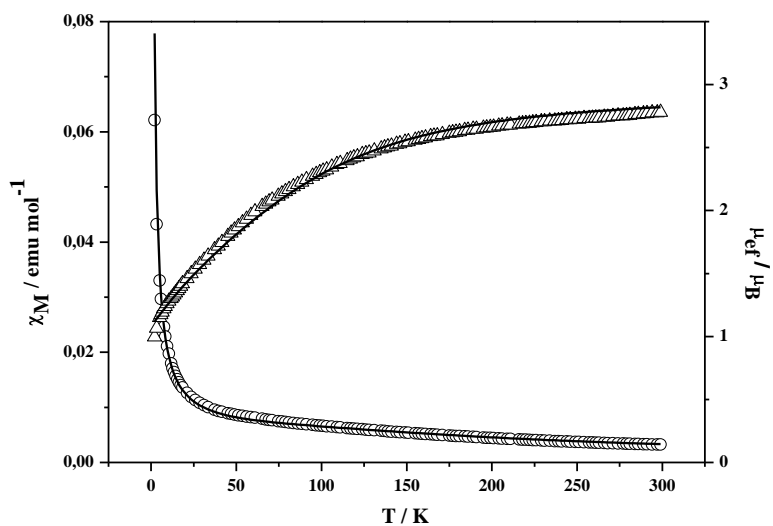


Figura 8.90. Variación de la susceptibilidad molar (o) y el momento magnético (Δ) frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{SCN})_2(\text{hpp})_4]$ (**53**). La línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales.