

MODELOS MOLECULARES PARA EL ESTUDIO DE TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE $2e^-/2H^+$

Cattaneo M.¹, Menges, F.², Gallmeier E.², Mercado B.², Mayer J. M.²

¹INQUINOVA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Fac. Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, T4000INI San Miguel de Tucumán, Argentina. ²Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Connecticut 06520, Estados Unidos.

mauricio.cattaneo@fbqf.unt.edu.ar

Introducción: En los procesos redox la transferencia electrónica sigue varios mecanismos y sus diferentes características son de mucha relevancia en las síntesis, catálisis y conversión de energía. El análisis energético de las diferentes especies involucradas, los parámetros cinéticos que controlan los procesos y las características de los complejos de reacción necesitan de modelos que permitan analizar cada uno de los parámetros intervinientes y compensar las diferentes incidencias de estos.^{1,2,3}

Resultados: Se sintetizaron y caracterizaron, mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas, analíticas y métodos computacionales, nuevas series de complejos de rutenio(II/IV), con fórmulas $[Ru^{II}(4,4'-X_2-bpy)(en^*)_2](PF_6)_2$, $[Ru^{IV}(4,4'-X_2-bpy)(en^*-H)_2](PF_6)_2$, $[Ru^{II}(5,6-X_2-phen)(en^*)_2](PF_6)_2$, y $[Ru^{IV}(5,6-Y_2-phen)(en^*-H)_2](PF_6)_2$; donde X = -CF₃, -COOCH₃, -H, -CH₃, -OCH₃, y -N(CH₃)₂; Y = =O, y -NH₃; bpy = 2,2'-bipiridina, phen = 1,10-fenantrolina y en* = 2,3-dimetil-2,3-diamino-butano.

Con el análisis de los espectros UV-Visible, RMN e IR, la espectrometría de masas, las estructuras cristalinas, los estudios electroquímicos y la complementación con análisis de la estructura electrónica, se observa un fino ajuste de las propiedades electrónicas de la energía para la transferencia de $2e^-/2H^+$, demostrando un fuerte acoplamiento. Reacciones en medios apróticos con hidrazina resultan en transferencia neta de $2e^-/2H^+$, sin la evidencia (hasta el momento) de intermediarios que indiquen un mecanismo alternativo. Por espectrometría de masas se pudieron identificar el complejo precursor y sucesor de la reacción, mostrando además las coordenadas de reacción a lo largo de un N-H ecuatorial y uno axial.² Los datos termodinámicos indican procesos de alta energía para las transferencias individuales de e^- y H^+ ,³ y las modificaciones de los ligandos regulan las energías de estos intermediarios.

Conclusiones: Las nuevas familias de compuestos de Rutenio con grupos amino/amido permiten regular las energías de las diferentes transiciones electrónicas, el acoplamiento de los protones y las energías del enlace (del inglés BDFE). El centro estructural de $N=Ru=N$ es levemente afectado estructuralmente concentrando la energía de reorganización interna y en las reacciones no se identifican estados intermediarios. Estos sistemas representan una herramienta para el estudio de los parámetros y regulaciones en la reacción de $2e^-/2H^+$.

Referencias

- 1) Cattaneo, M., Ryken, S. A., Mayer, J. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3675–3678.
- 2) Perez, E., Menges, F., Cattaneo, M., Mayer, J. M., Johnson, M., *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 234309.
- 3) Cattaneo, M., Parada, G. A., Tenderholt, A. L., Kaminsky, W., Mayer, J. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 39, 4066–4073.